



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 3 959 064





7

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

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

herausgegeben von

Richard Lorenz

Professor für Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Achtzehnter Band. 1^{te}



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1898.

421
237
v.18

**CHEMISTRY
LIBRARY**

80126

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

	Seite
J. H. VAN'T HOFF, Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie	1
J. M. VAN BEMMELN, Die Absorption. II. Abhandlung: Die Bildung der Gels und ihre Struktur	14
F. HABER und S. GRINBERG, Über elektrolytische Wasserstoffsperoxydbildung. Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure	37
HUGO ERDMANN und PAUL KÖTHNER, Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate	48
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, Hyperoxyde	59
LOUIS CL. JONES, Die Einwirkung von Kohlensäure auf lösliche Borate	66
WILLIAM CROOKES, Die Stellung von Helium, Argon und Krypton im System der Elemente. Mit 1 Figur im Text	72
F. W. KÜSTER, Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium	77
P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY, Das Ammoniumhyperoxyd	89
J. M. VAN BEMMELN, Die Absorption. III. Mit 1 Figur im Text	98
FRANKE STUART HAVENS, Weitere Trennungen des Aluminiums durch Chlorwasserstoffsäure	147
Fritz REITZENSTEIN, Über die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Konstitution der Metallammoniaksalze	152
— — Ammoniak-Pyridinsalze und Hydrate bivalenter Metalle	253
J. KOPPEL, Das Certetrachlorid und einige seiner Doppelverbindungen	305
F. A. GOOCH und JOHN T. NORTON, Die jodometrische Bestimmung des Molybdäns. Mit 1 Figur im Text	312
PAUL ROHLAND, Über einige Reaktionen in Methylalkohol und Aceton	322
— — Über den Lösungsdruck einiger Haloïdsalze	327
ARTHUR ROSENHEIM und THEODOR A. MAASS, Einige Pyridinbasen des vierwertigen Palladiums	331
F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN, Die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat	339
CARL V. SCHEELÉ, Über Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen	352
F. W. KÜSTER, Über die Umwandlung des Schwefels durch Erhitzen	365

	Seite
PHILIP E. BROWNING und ERNEST HOWE, Über den Nachweis von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten neben einander	371
F. STUART HAVENS, Die Trennung von Kobalt und Nickel durch Salzsäure	378
C. KIPPENBERGER, Notiz zur Chemie der Bikarbonate des Calciums und Magnesiums	413
F. P. TREADWELL, Berichtigung	418
HERMANN SOMMERLAD, Über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege	420
C. PRZIBYLLA, Über Tripelnitrite einiger Metalle	448

Referate.

Nordische Referate. Bearbeitet von W. PALMAER	83
Referate	211
Russische Referate. Bearbeitet von B. KURLOFF	382
Die Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Jahre 1897. Bearbeitet von ARTHUR ROSENHEIM	392

Bücherschau	410	464
-----------------------	-----	-----

Sachregister	469
Autorenregister	478



Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie.

Vortrag,
gehalten auf der 70. Versammlung der Gesellschaft
deutscher Naturforscher und Ärzte zu Düsseldorf

von

J. H. VAN'T HOFF.

Hochansehnliche Versammlung!

Es war gewiss ein glücklicher Griff, den derjenige¹ that, der schon vor zweihundert Jahren die Haupteinteilung des chemischen Gebietes mit der Fundstelle der betreffenden Verbindungen verknüpfte und die in der organischen Natur, im Reiche der lebenden Wesen, vorkommenden Substanzen von denjenigen des leblosen Mineralreiches trennte als organische Verbindungen von anorganischen.

Diese Einteilung hatte denn von vornherein auch eine innere wissenschaftliche Berechtigung, da der anorganischen Chemie die verhältnismäßig einfache Aufgabe gestellt wurde, die chemischen Verwandlungen in der toten Materie zu erklären; während der organischen Chemie das viel mehr verwickelte Problem der Vorgänge im lebendigen Organismus zufiel.

Im Lauf der Zeiten hat sich allerdings die Definition der beiden Abteilungen etwas ändern müssen, um dem Thatbestand zu entsprechen, jedoch als wesentlich charakteristisches Merkmal blieb erhalten, daß die anorganische Chemie sich mit dem verhältnismäßig einfacheren, die organische sich mit der verwickelteren Aufgabe beschäftigt. Und daraus ergiebt sich sofort eine für unsere weiteren Betrachtungen wichtige Schlußfolgerung: Ordnet man die Hauptdisziplinen auf dem Gebiete der exakten Wissenschaften nach ansteigender Komplikation der gestellten Probleme — Mathematik, Physik, Chemie und Biologie oder Lebenslehre — an, so liegt die einfachere Abteilung auf chemischem Gebiete, die anorganische

¹ LEMÉRY, *Cours de Chimie*, 1675.

Chemie der Physik am nächsten, die organische Chemie jedoch der Biologie, und so wird die ausgearbeitete Reihenfolge: Physik, anorganische Chemie, organische Chemie und Biologie.

Die schon betonte abgeänderte Definition machte bekanntlich die organische Chemie von der Chemie der im Organismus vorhandenen Substanzen zu derjenigen der Verbindungen vom Element Kohlenstoff, während die anorganische Chemie den übrigen etwa 70 Elementen und deren Verbindungen gewidmet war. Vollkommen streng hat sich auch diese Einteilung nicht durchführen lassen, und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie Soda und Kalkstein, fehlen wohl in keinem Handbuch über anorganische Chemie, und so werden die beiden Hauptabteilungen der Chemie gegenwärtig am besten wohl durch Ziel und Methode charakterisiert.

Die schwierigere Aufgabe auf anorganischem Gebiete ist wesentlich der Abbau, die Zerlegung in stets einfachere Verbindungen, schliesslich in die Elemente, und so feiert die anorganische Chemie ihre schönsten Triumphe noch immer bei der Entdeckung neuer Elemente (wie kürzlich des Argons und des Heliums u. s. w. seitens RAMSAY'S und RALEIGH'S). Sie findet den vollsten Ausdruck ihrer Resultate im natürlichen System von NEWLAND, MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER, das diese Elemente, bekannte sowie unbekannt, zu einem Ganzen vereinigt. Die Verbindungen auf diesem Gebiete sind verhältnismässig einfach, Basen, Säuren, Salze, meistens leicht zu erhalten, und, was wesentlich ist, durch qualitative und quantitative Zusammensetzung eindeutig bestimmt.

Auf organischem Gebiete ist es umgekehrt. Der Abbau findet öfters sehr leicht, z. B. schon bei der Oxydation statt, und das wesentliche Ziel wird hier der Aufbau, die Synthese, besonders dadurch erschwert, dass bei gegebener Zusammensetzung nach Qualität und Quantität noch verschiedene Formen, sog. Isomeren, möglich sind, und z. B. der saure Hauptbestandteil des Essigs und der süsse Hauptbestandteil des Honigs, Essigsäure und Traubenzucker, in dieser Beziehung gleich sind. Die schönsten Triumphe werden bekanntlich auch auf diesem Gebiete gefeiert, wenn der künstliche Aufbau durchgeführt wird (wie jüngstens bei der Darstellung der Zuckerarten von FISCHER), und die organische Chemie findet wohl den vollsten Ausdruck ihrer Resultate in der Strukturlehre und Stereochemie, welche die feineren Unterschiede im Bau bei gleicher Zusammensetzung wiedergeben und bei der künstlichen Darstellung sich als zuverlässige Führer zeigen.

Die ganz verschiedenen Ziele, welche auf den beiden Gebieten verfolgt werden, bringen eine entsprechende Verschiedenheit der Methoden mit sich. In den jetzigen Laboratorien drückt sich das bekanntlich dadurch aus, daß getrennt voneinander anorganisch und organisch gearbeitet wird. Auch in der geschichtlichen Entwicklung sind die Perioden abwechselnd durch einen gewissen und berechtigten Vorrang einer der beiden Zweige charakterisiert. Bezeichnend ist in dieser Hinsicht gerade der Entwicklungsgang in diesem Jahrhundert. Am Anfange desselben kam der mächtige Impuls des großen Grundsatzes unserer jetzigen Chemie: die Masse der Materie ändert sich trotz tiefstgehender Verwandlungen nicht. Damit wurde bekanntlich die Waage das Hauptwerkzeug bei der chemischen Untersuchung, und ihre Anwendung beherrschte dermaßen das Wesen derselben, daß Kopp die so eingeleitete Periode als „Zeitalter der quantitativen Forschung“ bezeichnete.

Wie eine Waage zieht die Anwendung des genannten Grundsatzes umgestaltend durch die ganze Chemie.

Zunächst reift die Ernte im wesentlichen auf anorganischem Gebiete. Die dort in erster Linie gewonnenen rein empirischen Thatsachen — die Unverwandelbarkeit der Elemente, die Gewichts- und Volumenverhältnisse bei der chemischen Umwandlung — erhalten in der Atom- und Molekularauffassung ihren hypothetischen Ausdruck, und das Bild des so erhaltenen Wissens ist die Molekularformel. Indem wir dem Wasser die Molekularformel H_2O geben, so ist damit bekanntlich gemeint, daß die durch mechanische Trennung erhaltbaren kleinsten Wasserteilchen, Moleküle, durch weitergehende, u. a. chemische Spaltnittel noch weiter in drei kleinere Teile, Atome, zerfallen können, die jedoch jetzt nicht mehr ein Körper (Wasser), sondern deren zwei sind, Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O).

Dann aber kommt die Ernte auf organischem Gebiete. Die Methoden der quantitativen Analyse passen sich allmählich auch den dort vorliegenden verwickelteren Verhältnissen an, und aus dem zunächst bis zur Verwirrung ansteigenden Thatsachenmaterial tritt die Konstitutions- oder Konfigurationsformel als einfaches klares Bild der Verhältnisse hervor. Dasselbe deutet nicht nur die Art und Zahl der im Molekül gedachten Atome an, sondern auch der innere Zusammenhang und die relative Lage derselben finden ihren schematischen Ausdruck. Bekanntlich ist es der hierdurch gewonnene Einblick und der hierdurch ermöglichte Aufbau von Körper zu Körper bis ins Unendliche, welcher der organischen Chemie ihren

großen Reiz und ihre hervorragende Stellung in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts verliehen hat.

Dennoch enttäuscht bei diesem großartigen Erfolg eins. Die organische Chemie hat bei ihrem direkten Anschluß an die Biologie, die Lehre des Lebens, trotz des Aufschwunges durch die ermöglichte Feststellung der Konfigurationsformel, mit diesem Ausdruck für die Erklärung der Lebenserscheinungen verhältnismäßig wenig gewonnen. Für die Assimilation, Atmung, Stoffwechsel sind die in der Konstitutionsformel niedergelegten Ergebnisse der organischen Chemie von verhältnismäßig geringer Bedeutung; auch die Kenntnis der Konstitution des Eiweiß würde daran kaum etwas ändern. Und es scheint mir, als ob diese Unfähigkeit eben durch die Natur der Konfigurationsformel bedingt wird. Sie stellt das Molekül als ein starres Ganzes dar, und entspricht also höchstens den Verhältnissen, welche beim absoluten Nullpunkt, d. i. bei -273° vorliegen, und lange vorher sind sämtliche Lebensäußerungen erloschen, m. a. W. der innere Molekularzustand ist erklärt für Umstände, bei denen das Leben aufhört.

Bei diesem (in gewissem Sinne) Stocken der organischen Chemie in ihren höchsten Zielen — unter alleiniger Anwendung der Konsequenzen, welche sich aus den Gewichts- und Volumsverhältnissen bei chemischen Umwandlungen, unter Zugrundelegung des Grundsatzes von der Unverwandelbarkeit der Materie, allmählich ergaben — ist eins erfreulich: wir sehen augenblicklich durch die ganze Chemie eine zweite Bewegung, allmählich umgestaltend, ziehen, und haben unter deren Einfluß vielleicht ein neues Aufblühen zunächst der organischen Chemie zu erwarten.

Fassen wir also, unter Berücksichtigung des Erfolges, welcher einerseits auf anorganischem, andererseits auf organischem Gebiete erzielt wurde, die Geschichte der Jetztzeit mehr detailliert ins Auge.

Scheinbar nebensächlich sind zur Beurteilung eines derartigen historischen Entwicklungsganges die sog. zufälligen Entdeckungen, d. h. diejenigen, welche aus Anlässen gemacht wurden, die dem Gegenstand fern liegen. Die Entdeckung des Thiophens seitens VICTOR MEYER's nahm bekanntlich seinen Ausgang in einem mißlungenen Vorlesungsversuch am Benzol. Die Methode der Synthese des Traubenzuckers hingegen fand EMIL FISCHER als Konsequenz einer zielbewußten und erfolgreichen Versuchsreihe auf dem betreffenden Gebiete. So wenig maßgebend auch die sog. zufälligen

Entdeckungen zur Beurteilung eines etwaigen Entwicklungsganges scheinen, so wichtig sind dieselben zur Feststellung der Thatsache, daß das betreffende Gebiet eine reiche Ernte verspricht. Und so sei erwähnt, daß gerade auf anorganischem Gebiete in der jüngsten Zeit, trotz der verhältnismäßig geringen Zahl von Arbeitern, die glänzendsten Erfolge erzielt wurden. Z. B. die flüchtigen Verbindungen des Eisens und des Nickels mit Kohlenoxyd von LUDWIG MOND, die Stickstoffwasserstoffsäure von CURTIUS, die neuen, in der allen zugänglichen Atmosphäre erst jetzt gefundenen, nicht weniger als sechs Elemente Argon, Helium, Metargon, Neon, Krypton und Xion von RAMSAY, die künstliche Darstellung des Diamanten, die Carbide, Selenide und Boride von MOISSAN.

Dieser experimentelle Erfolg hängt zum Teil, und das sei hier ausdrücklich betont, mit der Umgestaltung zusammen, welche sich gerade jetzt in der technischen Chemie vollzieht, nämlich die Anwendung der Elektrizität als Arbeitsquelle, die in erster Linie wieder der anorganischen Chemie zu gute kommt und zu gute kommen muß. Betrachten wir daher die Einzelheiten dieser Anwendung, und heben wir gesondert hervor, was die Elektrizität schon jetzt, einerseits als Quelle höherer Temperaturen, andererseits als Trennungsmittel leistet.

Als Heizmittel brachte die Elektrizität eine Aushilfe von fundamentaler Bedeutung. Die durch chemische Heizmittel, in erster Linie durch die Verbrennung erreichbaren Temperaturen sind bekanntlich ziemlich eng begrenzt, und zwar dadurch, daß die Verbrennung, wiewohl durch hohe Temperatur eingeleitet, sich jedoch bei sehr hoher Temperatur nicht mehr vollzieht. Weit über 3000° kommt man deshalb mit chemischen Hilfsmitteln nicht. Das elektrische Glühen, im bekannten elektrischen Licht, kennt diese Einschränkung nicht, und im elektrischen Ofen sind schon Temperaturen bis etwa 4000° erreichbar.

Die Anwendung dieses Mittels hat auf chemischem Gebiete, speziell in den Händen MOISSAN's,¹ für die Darstellung wertvoller und wichtiger Körper ganz neue Wege geöffnet. Daß dieselben in erster Linie der anorganischen Chemie zu gute kommen, liegt auf der Hand. Hohe Temperatur bildet nicht, sondern zerstört die feingebauten Komplexe, deren Studium die charakteristische Aufgabe der organischen Chemie ist. Unsere eigene Existenz, die

¹ „Four électrique“. Deutsch von ZETTEL.

sich hauptsächlich auf die Wechselwirkung solcher feinen Gebilde gründet, hält nicht einmal bis 50° aus. Die Kohlenwasserstoffverbindungen, welche im elektrischen Ofen erhalten werden, wie Karborundum (Siliciumkarbid) und Calciumkarbid, haben daher für den wissenschaftlichen Ausbau der organischen Chemie keinen Wert. Nur die Technik erhielt im Karborundum ein geschätztes Schleifmaterial und im Calciumkarbid eine neue Lichtquelle.

Wenden wir uns nunmehr zur Elektrizität, als Trennungsmittel, zur Elektrolyse. Schon die wörtliche Umschreibung zeigt, daß die wesentlich dem Aufbau, der Synthese, zugerichteten Bestrebungen der organischen Chemie durch ein neues Trennungsmittel nur indirekt gefördert werden können. Hierzu kommt noch, daß die Mehrheit der organischen Verbindungen nicht zu den Elektrolyten, den, meistens salzartigen Körpern gehören, die in erster Linie der Spaltung durch Elektrolyse fähig sind. Dr. ELBS¹ hat dies alles in seinem Vortrag zu Heidelberg über die Elektrolyse in der organischen Chemie klar ins Licht gestellt. Wie anders auf anorganischem Gebiete, im kleinen wie im großen.

Im kleinen sehen wir, speziell unter den Auspicien CLASSEN's, eine Umgestaltung und Vereinfachung in der anorganischen quantitativen Analyse vor sich gehen. Die Abscheidung der meisten Metalle in zur Wägung geeigneter Form gelingt unter Anwendung einer geeigneten Stromintensität; deren Trennung gelingt nach KILIANI² und FREUDENBERG³ unter Anwendung einer geeigneten elektromotorischen Kraft, und kürzlich gelang Herrn SPECKETER⁴ auch die schwierige Trennung der Halogene in entsprechender Weise. Kurz, es scheint hier für die anorganische Analyse ein Schritt gethan zu sein, wie seinerzeit durch LIEBIG bei der Neugestaltung der Elementaranalyse auf organischem Gebiete.

Die Anwendung der Elektrolyse im großen kommt ebenfalls wesentlich der anorganischen Technik zu gute. Wir erwarten in dieser Hinsicht in der nächsten Sitzung der elektrochemischen Gesellschaft zu Aachen eine ausführliche Statistik seitens Prof. BORCHER's. Hier begnügen wir uns mit einigen Thatsachen aus dem Gebiete der Metallabscheidung,⁵ wobei die Produktion in Amerika stark ins Ge-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 81.

² *Berg-Hüttenm. Ztg.* 1883.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 97.

⁴ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 539.

⁵ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 437.

wicht fällt, und erwähnen, daß 1897 schon etwa ein Drittel des Gesamtkupfers (137 000 000 kg) elektrolytisch gewonnen wurden. Der größte Teil des Silbers und des Goldes werden auf elektrolytischem Wege erhalten. Die Produktion des Natriums (260 000 kg im Jahre 1897) beruht jetzt gänzlich darauf, und der Aufschwung der Aluminiumdarstellung, mit der enormen Steigung¹ von 9500 kg im Jahre 1888 auf 321 000 kg im Jahre 1894, ist ebenfalls darauf zurückzuführen.

Allerdings war für diese größere Aluminiumproduktion kein genügender Absatz zu finden. Dies dürfte sich jedoch ändern, seitdem Dr. GOLDSCHMIDT,² durch eine kleine Modifikation des schon von CLEMENS WINKLER benutzten Verfahrens, im Aluminium ein geeignetes Hilfsmittel zur äußerst leichten Reindarstellung der schwer zugänglichen Metalle im großen Stil vorfand. In der letzten Sitzung der elektrochemischen Gesellschaft in Leipzig sahen wir ohne weitere Hilfsmittel durch geeignetes Anzünden einer Mischung von Aluminium und Chromoxyd in einem Tiegel einen 25 kg schweren Regulus fast chemisch reinen Chlors entstehen. In gleicher Weise bilden sich Mangan, Titan, Wolfram, Vanad, Cerium u. s. w., und auf dem Gebiet der Metallegierungen scheint hier ein Feld geöffnet zu sein, dessen systematische Bearbeitung vielleicht für die Technik Wichtiges ergeben wird. Aber der anorganischen Chemie kam diese Reindarstellung schon zu gute durch die Ermöglichung der interessanten Untersuchung des Chroms von HITTORF.³

Sehen wir also die anorganische Chemie belebt durch überraschende Entdeckungen, bereichert durch ein neues präparatives Verfahren von großer Fruchtbarkeit, vereinfacht in analytischer Hinsicht, zugänglich durch leichte Beschaffung des Ausgangsmaterials, so erscheint der Boden ungemein fruchtbar zur Anwendung und Entwicklung der Fundamentalsätze, die eben in den letzten Decennien ihre Durchführung auf chemischem Gebiete finden.

Als KOPF schon im Jahre 1843 sich dahin aussprach, daß dem Zeitalter der quantitativen Forschung erst eine neue Entwicklungsstufe der Chemie nachfolgen würde durch Verschmelzung mit einer anderen Disziplin, sah er voraus, was sich eben in dieser Zeit vollzieht an der Verschmelzung von Chemie und Physik, welche eben

¹ *Jahrb. Elektrochem.* 1, 146.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 494.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 729.

von der neu aufblühenden physikalischen Chemie angebahnt wird. Heben wir daraus als wichtiges Moment hervor die Übertragung der beiden Grundsätze der Wärmelehre auf chemisches Gebiet und in wie weit es gelang, daraus Konsequenzen abzuleiten, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und was sich bei dieser Prüfung ergab.

Die Probleme, welche in dieser Weise gelöst werden, gehören zu den wichtigsten unseres Gebietes, bekommen aber eine Lösung, die mit unseren atomistischen und strukturellen Auffassungen bis dahin so wenig direkt zusammenhängen, daß sie dem in dieser Schule ausgebildeten Chemiker öfters nicht zusagen. Gerade aber dadurch eröffnet sich die Aussicht, daß auf diesem Wege Probleme, auch biologische Probleme, zur Lösung gelangen werden, die außer dem Bereich der Konfigurationslehre liegen.

Verfolgen wir das Gewonnene den Hauptzügen nach, so stellt sich von selber heraus, daß wiederum wesentlich die anorganische Chemie gefördert wird.

Wir haben in erster Linie das fundamentale Affinitätsproblem zu erwähnen. Die Wärmelehre ist außer stande, die Affinitätsäußerungen auf gegenseitige Atomwirkung zurückzuführen, sondern sie verfolgt das Spiel der Affinitäten messend in seiner Wirkung nach außen und stellt fest, daß als Maß der Affinität nicht etwa die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Reaktionswärme anzusprechen ist, sondern die Arbeit, welche die Reaktion im Maximum leisten kann. In einigen Fällen ist dies einleuchtend: nehmen wir Reaktionen, die unter Volumvergrößerung erfolgen, etwa die Vereinigung von Kupfer- und Calciumacetat, zu einem Doppelsalz. Thatsache ist, daß diese Umwandlung, falls im geschlossenen Gefäße vor sich gehend, die Gefäßwand zertrümmert. Thatsache ist aber auch, daß ein gewisser Gegendruck, etwa in Cylinder und Kolben, diese Umwandlung hemmt, und SPRING¹ stellte fest, daß darüber hinaus bei mehreren Tausend Atmosphären umgekehrt das Doppelsalz gespalten wird. Dieser Grenzgegendruck steht offenbar mit der Affinität, als Kraft betrachtet, im engsten Zusammenhang, und die Affinität als Arbeit ist eindeutig bestimmt durch die mechanische Arbeit, welche beim Maximalgegendruck durch die Reaktion geleistet wird.

Vollbringt die Reaktion ihre Maximalarbeit in anderer, etwa elektrischer Form, wie beim Zinkkupferschwefelsäureelement, oder im COHEN'schen Umwandlungselement,² so läßt sich dieselbe auch hier messen und steht mit der elektromotorischen Kraft in einfachem Zusammenhange. Sie zeigt sich gleich und muß sich gleich zeigen mit der mechanischen Arbeit, die geleistet wird, falls z. B. der aus

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 188. ² *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 53 u. 535; 16, 453.

dem Zinkkupferelement entwickelte Wasserstoff unter dem von NERNST und TAMMANN¹ bestimmten Maximalgegendruck einen Kolben hebt.

Auffassungen von großer Tragweite sind hiermit gewonnen. Wir haben ein einwurfsfreies Prinzip der Reaktionsvoraussagung:

Eine Umwandlung wird nur dann vor sich gehen können, falls sie im stande ist, eine positive Arbeitsmenge zu leisten; ist diese Arbeitsmenge negativ, dann wird die Umwandlung nur im umgekehrten Sinne vor sich gehen können; ist sie Null, dann weder im einen, noch im andern.

Diese Arbeit und damit die Reaktionsmöglichkeit läßt sich aber bei gegebener Reaktionsgleichung berechnen, falls nur für jeden der auftretenden Körper die Arbeit ein- für allemal ermittelt ist, welche dessen Bildung aus den Elementen leisten kann, ausgedrückt z. B. in Kalorien. Diese „Bildungsarbeit“ führt durch einfache Addition und Subtraktion, wie bei der Berechnung einer Wärmeentwicklung, zur „Umwandlungsarbeit“, deren Zeichen die Möglichkeit der Umwandlung beherrscht. Allerdings ist eine derartige Bildungsarbeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom jeweiligen Zustand (gelöst oder ungelöst, Lösungsmittel und Konzentration) abhängig.

Das hiermit gegebene umfassende Arbeitsprogramm, worauf auch OSTWALD in seiner Nürnberger Rede über das Chemometer² hinwies, wurde neulich von NERNST und BUGARSKY³ für die Quecksilberverbindungen bis zu einer gewissen Höhe durchgeführt. Und erwähnt sei, daß aus diesem Prinzip der Reaktionsprognose sich voraussehen läßt, daß Kalomel von Kali zersetzt werden muß, wiewohl die Umwandlung unter Wärmeabsorption vor sich geht.

In zweiter Linie haben wir einen Fundamentalsatz gewonnen für die Reaktionen, die sich nur zum Teil vollziehen durch Mit-eintreten der entgegengesetzten Reaktion und dann zu einem Zustande sog. chemischen Gleichgewichts führen, wie bei der Verbindung von Jod und Wasserstoff und bei der Etherifikation, welche sich bekanntlich nur teilweise vollziehen. Wesentlich ist, daß in derartigen Fällen während der Reaktion und wegen der Reaktion Konzentrationsänderungen eintreten, die eine Änderung resp. Abnahme der Umwandlungsarbeit veranlassen, dieselbe schließlichsich auf Null zurückführen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich kleiner und schließlichsich ebenfalls Null wird. Bei der Vereinigung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 1.

² Ebendasselbst 15, 399.

³ *Z. anorg. Chem.* 14, 145.

z. B. von Kupfer- und Calciumnitrat zum Doppelsalz findet eine derartige Konzentrationsänderung nicht statt; die Reaktion vollzieht sich dementsprechend entweder gar nicht oder ganz bis zu Ende. Bei der Vereinigung von Jod und Wasserstoff dagegen entspricht die zunehmende Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffs einer allmählich ansteigenden Gegenkraft, die schliesslich die Reaktion zum Stillstand bringt.

Damit ist aber ein weiteres Prinzip der Reaktionsvoraussagung gewonnen von vielseitiger Anwendbarkeit. Der Punkt, wobei eine Reaktion zum Stehen kommt, lässt sich aus der Umwandlungsarbeit berechnen. Und eine glänzende Bestätigung wurde ganz neulich in dieser Beziehung von BREDIG und KNÜPFER¹ gebracht, indem auf Grund von Messungen elektromotorischer Kräfte genau festgestellt wurde, wann die doppelte Zersetzung von Thalliumchlorid und Kaliumrhodanat zum Stillstande kommt.

Aber auch die Änderungen, welche die Umwandlungsarbeit durch Änderung von Temperatur, Druck und Mengenverhältnissen erleidet, sind der Wärmelehre rechnerisch zugänglich und damit die Gleichgewichtsverschiebungen, welche die genannte Änderungen veranlassen. In qualitativer Hinsicht sei dies bezüglich hervorgehoben, dass diese Verschiebung immer derart stattfindet, dass Abkühlung das unter Wärmeentwicklung sich Bildende begünstigt, bis schliesslich beim absoluten Nullpunkt sämtliche Reaktionen in diesem Sinne vollständig verschoben sind. Dann wird also die Reaktionsrichtung von der „Umwandlungswärme“ beherrscht; letztere ist eben auch beim Nullpunkt der „Umwandlungsarbeit“ gleich.

Übersehen wir die Arbeiten über Gleichgewichtszustände von ROOZEBOOM,² MEYERHOFFER u. a.,³ die unter diesen und derartigen Entwicklungen entstanden sind, so haben sie zunächst noch einen sehr bescheidenen, aber dennoch eigentümlichen Charakter. Gleichgewichtsverhältnisse einfachster Art, unter Einfluss von wechselnder Temperatur- und Mengenverhältnissen, sie liegen am nächsten: gesättigte Lösungen, Hydrate, Doppelsalze; dann aber, und das ist das Eigentümliche, in einer so erschöpfenden Weise durchforscht, dass von jedem Körper nicht nur die Existenz, sondern auch die Existenzbedingungen festgestellt sind. Zwei sog. Umwandlungstemperaturen schliessen meistens das Existenzgebiet ab: beim Mineral Schönit z. B., indem es sich nach VAN DER HEIDE⁴ bei 92° unter Wasserabspaltung in Kalistrakanit verwandelt, bei — 3° unter

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 255.

² Ebendasselbst 4, 31.

³ Ebendasselbst 5, 97.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 416.

Wasseraufnahme in eine Mischung von Kalium- und Magnesiumsulfat. Die zwischenliegenden Verhältnisse und der Überblick z. B. über sämtliche Lösungen, in Berührung womit der Schönit existenzfähig ist, ergibt sich dann an der Hand der bekannten Phasenregel im weitesten Umfange.

Und das möchte ich schliesslich als zweites Merkmal derartiger Untersuchungen beifügen: es werden nicht nur die Existenzbedingungen des einzelnen Körpers festgestellt, sondern auch sämtliche mögliche Verbindungen erhalten, die bei gegebenen Materialien, sagen wir Wasser und einem Salz, möglich sind. So wurden bei Neuuntersuchung des Magnesiumchlorids nach diesem Gesichtspunkte nicht weniger als sechs verschiedene Hydrate isoliert.

Die so ausgebildete Forschungsweise hat viele Ähnlichkeit mit der kartographischen Aufnahme eines Gebietes, wo früher nur so einzelne Städte und Dörfer besucht wurden. Und in nicht allzu ferner Zeit dürfte auf diesem Wege die anorganische Chemie für die Geologie thun, was sie bei der Darstellung der Einzelminerale für die Mineralogie that.

Die Aussichten, welche sich hiermit für die Chemie selbst eröffnen, werden voraussichtlich wohl in erster Linie dem anorganischen Gebiete zu gute kommen, da bei der Durchführung auf organischem Gebiete meistens zwei Hindernisse auftreten. Es ist einerseits der grosse Formenreichtum: ein einfaches Körperpaar, wie Kohlen- und Wasserstoff, giebt zu einer endlosen Reihe von Verbindungen Veranlassung. Andererseits ist es aber die ganz besondere Trägheit auf dem Gebiete der organischen Umwandlungen, welche veranlasst, dass mögliche Vorgänge entweder sehr langsam stattfinden oder ganz ausbleiben. Die Wärmelehre steht hier in ihrer Anwendung wie vor einer höchst komplizierten und bis zur Unbrauchbarkeit verrosteten Dampfmaschine.

Aber noch in einer anderen Richtung hat die Anwendung der Wärmelehre sich auf chemischem Gebiete geltend gemacht, indem sie sich der molekularen Auffassung, mittels des AVOGADRO'schen Satzes anschloß. Hier hat eben die physikalische Chemie der Jetztzeit ihr fruchtbarstes Arbeitsfeld gefunden.

Die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung bei gelösten Substanzen (sogar auch bei festen Körpern), zunächst allerdings nur in verdünntem Zustande, ist gegeben durch die sog. osmotischen Methoden. Und damit ist gerade für die anorganische Chemie eine sehr empfindliche Lücke ausgefüllt. Die organischen, vielfach flüchtigen Verbindungen waren meistens dem Molekulargewicht nach

durch die Dampfdichtebestimmung bekannt. Die in dieser Beziehung untersuchten anorganischen Körper waren dagegen Ausnahmen. Eine Arbeit von wenigen Jahren hat genügt, diese Lücke auszufüllen.¹

Wir gelangen so zu unserer letzten Ausführung, zur unumgänglichen Konsequenz dieser osmotischen Methoden, daß die Elektrolyte, also die Salze, Säuren und Basen, in ihrer wässrigen Lösung in eigentümlicher Weise gespalten sind. Über das wie vermögen sich diese Methoden nicht auszulassen, und bekanntlich ist der einzige erfolgreich durchgeführte Erklärungsversuch die von ARRHENIUS gemachte Annahme einer Spaltung in Ionen, wonach z. B. die verdünnte Salzsäure statt Moleküle Chlorwasserstoff resp. negativ und positiv geladene Atome Chlor und Wasserstoff enthalten würde.

Ist es auch noch unmöglich, über diese tief einschneidende Änderung unserer Auffassungen ein endgültiges Urteil zu fällen, so ist es doch Thatsache, daß sich die verschiedensten Eigenschaften der Lösungen qualitativ an der Hand der neuen Auffassungen vollkommen befriedigend deuten lassen; quantitativ wird meistens ein Rechenresultat erhalten, das dem Thatsächlichen sehr nahe liegt, aber bis dahin nicht immer vollkommen befriedigt. Hauptsache für unseren Zweck ist, daß eben aus diesen Gründen von hier aus ein neuer Impuls dem Studium der Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, also wiederum in erster Linie anorganischer Verbindungen, zu gute kam und schon eine umfassende Reihe höchst wichtiger Untersuchungen speziell im OSTWALD'schen Laboratorium ins Leben rief.

Eine Schlussbemerkung sei mir noch erlaubt. Indem im Vorangehenden wiederholt betont wurde, daß es meist die anorganische Chemie ist, welche durch die neugewonnenen theoretischen Darlegungen gefördert wird, und daß dies wahrscheinlich vor der Hand der Fall bleibt, so ist damit durchaus nicht gemeint, daß die organische Chemie dabei an Interesse verloren hat. Im Gegenteil, auch hier kann z. B. die Lehre des chemischen Gleichgewichts ihre Anwendung finden, hat dieselbe mitunter schon gefunden; nur des großen Formenreichtums und der Reaktionsträgheit wegen ist eine geeignete Körperwahl nicht leicht. Vielleicht hat es deshalb Wert, bei dieser Gelegenheit auf die höchst merkwürdigen Ferment- oder Enzymwirkungen hinzuweisen, die sich, werden die neuesten Untersuchungen bestätigt, für Anwendung im erwähnten Sinne vorzüglich eignen. Einerseits fand FISCHER,² daß unter dem Einfluß von Fermenten die organischen Umwandlungen in ganz bestimmte Bahnen

¹ Siehe u. a. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 15, 1.

² Siehe u. a. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2992.

geleitet werden, was die Verwickelung durch Formenreichtum vollständig ausschließt. Andererseits scheinen hier nach den neuesten Untersuchungen von TAMMANN,¹ DUCLAUX² und speziell von HILL³ Gleichgewichtserscheinungen einzutreten. Schon TAMMANN beobachtete, daß bei Einwirkung von Emulsin das Amygdalin sich nur teilweise spaltet und daß diese Spaltung weiter geht nach Fortnahme der Spaltprodukte. Hätte er umgekehrt die Spaltprodukte zugesetzt, so wäre ihm vielleicht die Synthese des Amygdalins gelungen. DUCLAUX stellte Umwandlungsformeln auf, die ebenfalls auf Eintreffen eines Gleichgewichts hindeuten, und HILL scheint in dieser Weise die Synthese der Maltose aus Glukose durch ein Hefeferment verwirklicht zu haben. Aus theoretischen Gründen muß denn auch, falls ein Ferment bei seiner Wirkung sich nicht ändert, durch dasselbe ein Gleichgewichtszustand und nicht eine totale Verwandlung herbeigeführt werden und also die entgegengesetzte Reaktion zu verwirklichen sein. Die Frage ist berechtigt, ob (unter Anwendung der Gleichgewichtslehre) Bildung von Zucker aus Kohlensäure und Alkohol unter Einfluß der Zymase beim Überschreiten eines Grenzgedruckes der Kohlensäure stattfindet, und ob auch nicht das Trypsin⁴ im stande ist, unter Umständen, durch die Gleichgewichtslehre gegeben, Eiweiß zu bilden aus den Spaltprodukten, die es selber bildet.

Möchte ich in diesen letzten Auslassungen zu weit gegangen sein, so mögen sie dahingestellt bleiben als Beweis, daß ich noch immer der organischen Chemie ein warmes Herz zutrage.

Und ich möchte schließen mit dem Wunsch, daß Deutschland, welches auf dem Gebiete der anorganischen Chemie von anderen Nationen überflügelt zu werden droht, und welches durch den Tod von Männern, wie VICTOR MEYER, LOTHAR MEYER, GERHARD KRÜSS und CLEMENS ZIMMERMANN, vor kurzem so viele Kräfte in dieser Beziehung verloren hat, daß Deutschland durch die Richtung, welche die Jünger unserer Wissenschaft sich jetzt wählen, auf anorganischem Gebiete alsbald wieder an entschieden führende Stellung kommt.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 426.

² *Bull. de l'Institut Pasteur*, 1898.

³ *Trans. Journ. Chem. Soc.* 1898, 634.

⁴ KOSSEL, *Zeitschr. physiol. Chem.* 1898, 165.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1898.

Die Absorption.

II. Abhandlung.¹

Die Bildung der Gels und ihre Struktur.

Von

J. M. VAN BEMMELN.

Inhalt: I. Einleitung S. 14. II. Trennung einer Lösung in zwei Schichten S. 16. III. Die Abscheidung von amorphen Stoffen S. 16. IV. Die Gelbildung S. 18. V. Die Sichtbarkeit der Struktur S. 21. VI. Der Gel bildet keine chemische Verbindung S. 23. VII. Die Überführung der Gels in Gels einer anderen Flüssigkeit. Die Permeabilität S. 25. VIII. Die Auspressbarkeit S. 26. IX. Die Austrocknung der Gels unter abnehmender Dampfspannung S. 27. X. Aufquellung der eingetrockneten Gels S. 29. XI. Die Gels welche wenig oder nicht wieder aufquellen S. 30. XII. Das Entstehen von mit Luft gefüllten Hohlräumen bei der Austrocknung S. 32. XIII. Differenz des Lichtbrechungsvermögens der Bestandteile des Gels S. 34. XIV. Zusammenfassung S. 35.

I. Einleitung.

Die Fortsetzung meiner Untersuchung über die Gels betraf besonders die Beantwortung der Frage, ob sich bei der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 leere Räume bilden, die Luft absorbieren und sich bei der Wiederwässerung wieder anfüllen, und welches Licht diese Erscheinung auf die Konstitution der Gels werfen könnte. Diese Untersuchung, die schon bei der Redaktion fertig vorliegt, wird im nächstfolgenden Hefte erscheinen.

Es scheint mir wünschenswert vorher eine etwas ausführlichere Auseinandersetzung der Ansichten zu geben, welche jetzt, nach meiner Meinung, aus den Untersuchungen über den Bau der Gels gefolgert werden dürfen, und dabei auf die seitdem erschie-

¹ Siehe die I. Abhandlung (*Z. anorg. Chem.* [1896] **13**, 283).

nenen Arbeiten von QUINCKE, BÜTSCHLI¹ und KRAFFT² Rücksicht zu nehmen.

In meiner vorigen Abhandlung (S. 304) stellte ich die Koagulation oder Gelbildung als eine fortschreitende Trennung der Kolloidteilchen von der Flüssigkeit, in welcher sie entstehen, wobei sie noch halbflüssig sind, und eine gröfsere Beweglichkeit besitzen. Ich nahm an, dafs sie sich mit Wassermolekülen verbinden — jedoch nicht chemisch — und sich zu einer zellenartigen Membran anordnen. Ich nannte dieses Gebilde eine Micelle. Ich nahm weiter an, dafs diese Micellen ein zusammenhängendes Maschenwerk oder Netz bilden, worin eine gröfsere oder kleinere Menge Flüssigkeit eingeschlossen war, welches Wasser schwächer absorbiert war als das mit der Micelle verbundene Wasser. Den Namen Micelle entlehnte ich NÄGELI, obgleich die obige Vorstellung der seinigen nicht ganz ähnlich ist. NÄGELI stellt sich die Micelle vor wie einen eigentümlichen Molekülkomplex, der mit einer Flüssigkeit umgeben ist, welcher durch die spezifische Anziehung der Micelle zu den Flüssigkeits-Molekülen festgehalten wird, so wie auch die Micellen unter einander durch eine spezifische anziehende Kraft zusammenhängen.

Die Art und Weise, wie die Molekülteilchen sich anordnen und Flüssigkeit einschliessen, hatte ich als noch unsicher aufser Betracht gelassen. Es kommt mir vor, dafs die Darstellung des Gelbaues einige Ausbreitung erleiden darf.

¹ O. BÜTSCHLI, „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung“ (Göttingen 1896). Im folgenden citiere ich diese Schrift zur Abkürzung als BÜTSCHLI I.

Diese und die früheren Arbeiten von B. waren mir bei meiner vorigen Untersuchung unbekannt geblieben, nämlich:

„Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma“ (Leipzig 1892). Citiert als B. II.

„Fünf Abhandlungen über die Struktur der quellbaren Substanzen in den Verhandlungen des Naturhistorischen medizinischen Vereins zu Heidelberg“ (Neue Folge Bd. V.)

Heft 1: S. 28—47 und 42—43, 89—102. Heft 3: S. 230—292. Heft 5: S. 360—368. Citiert als B. III.

Schliesslich: „Weitere Ausführungen über den Bau der Cyanophyceen und Bakterien“ (Leipzig, ENGELMANN, 1896). Citiert als B. IV.

² KRAFFT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1896, 1324.

II. Trennung einer Lösung in zwei Schichten.

Zwei Substanzen A und B können miteinander eine homogene wahre Lösung bilden zwischen gewissen Grenzen von Temperatur und Druck. Es können auch daraus über oder unter einer gewissen Temperatur zwei getrennte Lösungen L_1 und L_2 entstehen, 1. von A_1 die etwas B (Lösung L_1) und 2. von B , die etwas A gelöst hat (Lösung L_2); die Zusammensetzung hängt von einer für jedes Stoffpaar verschiedenen Weise von Temperatur und Druck ab. Die Temperatur, bei welcher die Konzentrationen der beiden Lösungen einander gleich geworden sind, ist die Mischungstemperatur. Die Zahl der bekannten Fälle dieser Mischung und Entmischung bei allerhand Substanzen nimmt in den letzten Jahren fortwährend zu; durch die Anwendung der Phasenregel hat BAKHUIS ROOZEBOOM sie zuerst klargelegt;¹ SCHREINEMAKERS² hat sie weiter ausgearbeitet, indem er sie für 3 Komponenten aus thermodynamischen Betrachtungen ableitete und experimentell verwirklichte.

Ist eine dritte Substanz C anwesend und gelöst, dann übt diese natürlich einen Einfluss nicht allein auf die Zusammensetzung der zwei Schichten, sondern auch auf die Übergangs- und Mischungstemperatur aus. Es können dabei auch drei Schichten entstehen.

III. Die Abscheidung von amorphen Stoffen.

Diese Trennung in zwei flüssige Körper scheint der allgemeinste Fall zu sein, wenn eine Substanz A sich von ihrem Lösungsmittel durch Unlöslichwerden trennt. Es scheint nur ein besonderer Fall zu sein, wenn sie bei ihrer Abscheidung gleich den kristallinen Zustand annimmt. Bleibt sie nach ihrer Abscheidung nicht flüssig, sondern wird sie fest, dann geschieht das allmählig, und sie durchläuft eine Reihe von labilen Zuständen, die kontinuierlich stabiler werden. Wie oft sieht man nicht erst kleine Tropfen entstehen,³ die nachher rascher oder langsamer hart werden, auf

¹ *Rec. d. Trav. Chim. Pays-bas* (1889) 8, 257—272.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1896—1898) 22, 93, 515, 23, 649 und besonders: „Gleichgewichte im System $H_2O, NaCl, Succinonitril$ “ (23, 417), „Gleichgewichte im System: Wasser, Äther, Succinonitril“ (25, 543). Im letzten System traten drei flüssige Schichten auf. Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoesäure, Succinonitril (26, 237).

³ Ein gutes Beispiel liefert das Silbermetaphosphat. Wenn man eine wässrige Lösung von Natriummetaphosphat tropfenweise mit Silbernitratlösung versetzt, entsteht eine Trübung, die sich beim Umschütteln wieder löst (durch das überschüssige $Na_2P_2O_6$). Bei Erwärmung tritt jedoch eine Entmischung

eine ganz kontinuierliche Weise, so daß man nicht sagen kann, wann der feste Zustand eintritt. Die Substanz trocknet schließlicly zu Glas oder einer hornartigen Masse ein, die jedoch noch nicht so stabil ist, wie der krystallinische Zustand. Unter gewissen Umständen kann sie in diesen übergehen.

Der krystallinische Zustand ist grundverschieden von dem amorphen. Bei dem letzteren besteht ein kontinuierlicher Uebergang von gasförmig zu flüssig und fest, mit einer kontinuierlichen Änderung der Eigenschaften. Die amorphen Substanzen besitzen einen ganz anderen Bau als die krystallinischen und also auch einen ganz anderen Energiezustand.¹

Die amorphen Substanzen nehmen jedoch auch verschiedene Formen an. Wenn sie sich erst als Tropfen ausscheiden, die allmählich fester werden, dann bilden sie oft Globulite. Dies beobachtet man bei Schwefel, bei der Bildung von CaCO_3 aus CaCl_2 und K_2CO_3 , und in zahllosen anderen Fällen. BÜTSCHLI beobachtete sie beim Eintrocknen der Lösungen von NH_4Cl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , Bleiacetat.² Diese Globuliten können sich gruppieren; sie lagern sich entweder flächenhaft zusammen und bilden Schichten,² oder sie

auf; ein Silbermetaphosphat scheidet sich in flüssigen Tropfen ab, wie sich unter dem Mikroskop erkennen läßt; bei Abkühlung mischen sich diese wieder mit der wässrigen Flüssigkeit. Führt man auf der gewöhnlichen Temperatur mit der Zufügung von Silbernitrat so lange fort, bis der Niederschlag sich nicht mehr beim Umschütteln löst, so scheidet sich eine flüssige Schicht ab, die allmählich in den festen Zustand übergeht.

Dr. KLOBBE machte diese Beobachtungen in meinem Laboratorium. In der Litteratur nachsuchend, fand er, daß H. ROSE schon diese flüssigen Abscheidungen erwähnt hat, auch vom Calcium-, Quecksilber-, Blei-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalze der Metaphosphorsäure (*Anal. Chemie* 1, 509—511 [5. Aufl., 1851]). ALEXEJEFF erwähnt, daß die Salicylsäure, wenn sie sich aus ihrer wässrigen Lösung abscheidet, zuerst den flüssigen Zustand annimmt. BAKHUIS ROOZEBOOM beschreibt dieselbe Erscheinung bei Trinitrooxyphenylmethylnitramin (sur les brusques changements dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides [*Recueil* 1889, 263]) u. s. w.

¹ H. LE CHATELIER (*Recherches sur la dissolution* [Paris 1897]) sagt: *L'état amorphe est un état dans lequel toutes les propriétés sont identiques dans toutes les directions autour de chaque point. Dans l'état cristallin, les propriétés varient autour de chaque point avec la direction considérée, et cette variation se fait suivant une loi définie, qui est la même en tous les points d'une même masse homogène* (S. 5—7).

² Diese Schichtenbildung hat FAMINTZIN schon früher hervorgehoben, auch bei anorganischen Absetzungen (*Bull. Acad. Petersbourg* [1884] 29, 415.

ordnen sich reihenförmig an zu konzentrischen Kreisen, die Sphären bilden.¹

Die Globuliten sind vielfach mit dem Namen Sphaerolithen oder Sphaerokristalle genannt, obgleich sie noch nicht krystallinisch sind. Nun ist es merkwürdig, daß diese Globuliten unter Umständen den Übergang zur krystallinischen Struktur bilden können. Sie gehen dann in Krystalliten über, und reihen sich an in geraden oder gebogenen oder mehrfach verzweigten Linien zu Krystallskeletten (VOGEL'SANG). Nach BÜTSCHLI verschmelzen sich dabei die feinen Globuliten. Aus diesen können also Krystallskelette und Krystalle entstehen.

IV. Die Gelbildung.

Eine andere Form der sich abscheidenden Substanz (*A*) ist diese, daß sie keine isolierten Tropfen bildet, sondern zusammenhängende Membranen. Diese Membranen können Zellenform annehmen und also eine gewisse Struktur bekommen; z. B. von durch Lamellen gebildeten Polygonalkörpern. Die Lamellen (L_1) sind bei der ersten Abscheidung noch flüssig, jedoch visköser als die Flüssigkeit L_2 , und sie schließen diese ein. Auch in diesem Falle muß L_1 einen Gehalt an *B* haben und L_2 einen Gehalt an *A*. Falls eine dritte Substanz die Erscheinung hervorruft, müssen L_1 und L_2 davon verschiedene Mengen in sich aufnehmen.

Makroskopisch ist diese Erscheinung als Schaumbildung bekannt. In Seifenwasser entsteht beim Schütteln mit Luft ein Gebilde von Polygonalzellen, mit flüssigen viskösen Wänden, und mit Luft gefüllt. Zwei Zellen haben eine Fläche gemeinsam, drei Bläschen berühren sich in einer Kante. Ebenso der Bierschaum u. s. w.

Es geschieht sogar, daß bei dem Durcheinanderschütteln einer Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten getrennt hat, eine Schaumbildung unter Bildung von polygonen Figuren auftritt, die sich nur mühsam wieder durch einen Glasstab vernichten läßt,² damit die Schichten sich wieder trennen. Schon im Jahre 1879 hat QUINCKE

¹ Siehe die mikrophoto-graphische Abbildungen in BÜTSCHLI III (Tafel IV VII und S. 289). Neben den Globuliten beobachtete er oft die wabenartige Struktur. Er hält es jedoch noch für zweifelhaft, ob aus besonders gearteten Vereinigungen der Globuliten wirkliche Wabenstruktur entstehen kann. (BÜTSCHLI III, S. 260.)

² SCHNEINEMAKERS hat mir mitgeteilt, daß er diese Erscheinungen bei seinen Versuchen oft beobachtet hat.

beobachtet, daß beim Zusammenbringen einer dünnen Seifenlösung mit fetten Ölen Strömungen entstehen, wodurch Öltropfen in die wässrige Flüssigkeit eindringen und sich mit einer flüssigen Wand von Seifenlösung umkleiden, so daß sie in dieser Hülle eingeschlossen werden. Dadurch wird die Emulsion beständig.

Solche Schaumbildungen mit flüssigen Wänden hat BÜTSCHLI¹ künstlich hervorgebracht mit Olivenöl und Wasser, unter dem Einfluß einer kleinen Menge Kaliumkarbonat; ebenso durch etwas Rohrzucker oder Kochsalz. Es entsteht ein Maschwerk, welches das Ansehen eines Wabenbaues besitzt. Benzol oder Xylol mit Schmierseife giebt ein ähnliches Wabengerüst, das auf der Grenze zwischen makroskopischer und mikroskopischer Struktur steht.

Die Schaumwaben und die Flüssigkeit haben nicht das gleiche Lichtbrechungsvermögen; sie werden dadurch mehr oder weniger sichtbar. Sie bringen eine Trübung hervor mit einer milchweißen Farbe die beim durchfallenden Licht gelbbraun ist.

Wie bei Seifen (Verbindungen von Fettsäuren mit anorganischer Base) hat KRAFFT die Schaumbildung beobachtet bei einer kolloidalen wässrigen Lösung eines Amids einer höheren Fettsäure, verbunden mit einer anorganischen Säure (Chlorwasserstoffsäures Hexadecylamin $C_{16}H_{33}.NH_2.HCl$); ebenso bei einer Verbindung einer höheren Fettsäure mit einer organischen Base (Methylammoniumpalmitat). Das letzte bildete eine seifenartige durchsichtige Lösung, welche den Siedepunkt des Wassers nicht erhöhte. Sie schäumte sehr schön zu einer sich auftürmenden Menge von Dodekaëderzellen.²

Das Wasser kann durch Glycerin und mitunter durch andere Flüssigkeiten ersetzt werden. Verliert ein Schaum von Öl und Wasser durch Verdampfung sein Wasser (L_2), so wird das Öl (L_1) wieder ganz hell und die Substanz C bleibt darin gelöst. Bei Befuchtung mit Wasser wird der Schaum bald wieder hergestellt.

Nach BÜTSCHLI haben die Waben eine Größe von 5 bis 1 Mikrons.

Wenn das Öl sehr dickflüssig ist und mit etwas Kaliumkarbonat zu einem Schaum übergeführt wird, so haben die Wände eine größere Konsistenz und bilden einen allmählichen Übergang zum festen Zustande. Sie fließen nicht mehr beim Quetschen oder Pressen. Sie werden dabei faserig.

¹ BÜTSCHLI I und II.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1896) 29, 1328.

Eine Grenze zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande besteht nicht, wie man solches beim Eintrocknen einer Gummilösung beobachtet.

Die Koagulation oder Abscheidung eines Gels aus einer Lösung kommt mir wie eine ähnliche Erscheinung vor: also eine Entmischung, wobei nicht zwei sich gänzlich trennende Schichten entstehen, sondern:

1. ein Gewebe einer Substanz, die einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Übergang zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande darstellt, und welche die eigentümliche Beschaffenheit besitzt, welche kolloidal genannt wird ($L_1^{\text{koll.}}$),
2. eine zwischen diesem Gewebe eingeschlossene Flüssigkeit ($L_2^{\text{fl.}}$).

Dafs die kolloidale Abscheidung eine ganz allgemeine Erscheinung ist, wird wohl dadurch bewiesen, dafs nicht allein die organischen Bestandteile der Pflanzen- und Tiergewebe, sondern die meisten, wenn nicht alle organischen Substanzen sich in diesem Zustande aus verschiedenartigen Lösungen (wässerigen, alkoholischen, methylalkoholischen u. s. w.) abscheiden können: Grundstoffe (S, Se, Ag, Au u. s. w.), Oxyde, Hydrate, Sulfate, Karbonate, Phosphate, Borate, Oxalate, Ferrocyänüre u. s. w. Die Abscheidung ist eine ganz allmähliche, wie sich das beim Koagulieren (z. B. von Kieselsäure, Zinnsäure, Schwefelarsen u. s. w.) beobachten läfst.¹ Die Lamellen des Gewebes sind also erst noch schwerflüssig und werden beim Eintrocknen allmählich fester, schliesslich wie Horn oder Glas. Je nachdem z. B. der Kieselsäure-Gel sich in einer verdünnteren Flüssigkeit gebildet hat, und mehr Wasser einschliesst, ist das Gewebe dünner und hat eine gröfsere Beweglichkeit.

Die Gelbildung kann bei einigen Kolloiden durch Temperaturerhöhung, bei anderen durch Temperaturerniedrigung hervorgerufen werden, ebenso wie dies bei der Trennung einer Flüssigkeit in zwei Schichten stattfindet. So auch kann umgekehrt ein Gel durch eine Temperaturerhöhung oder Erniedrigung zu einem Sol,² ja zu einer wahren Lösung zurückgehen; ebenso wie Lösungen, die in zwei oder drei Schichten getrennt sind, sich dadurch wieder mischen können. Eine kleine Menge einer dritten Substanz, wie Säuren, Basen, Salze u. s. w., kann die Gelbildung verursachen oder ver-

¹ Siehe die Beschreibung: I. Abteilung S. 303—305.

² = Kolloidale Lösung (GRAHAM).

hindern, ebenso wie eine dritte Substanz die Trennung einer Flüssigkeit in zwei Schichten hervorrufen oder verhindern kann.¹

Die Konzentration des Sols hat auf die flüssig-feste Konsistenz der Gelteile (in casu: die Wände des Gerüsts) bedeutenden Einfluss.

Im Allgemeinen muß man annehmen, daß die Kolloidsubstanz ($L_1^{\text{koll.}}$), woraus die Membranen bestehen, und die größtenteils aus A besteht, auch eine Menge von B enthält; um so mehr, je nachdem sie noch dem flüssigen Zustande näher steht und also beweglicher ist. Diese Menge nimmt ab, je nachdem sie sich dem festen Zustande nähert. Sie bildet also wieder einen kontinuierlichen Übergang zwischen einer flüssigen und einer festen Lösung. Zweitens muß die eingeschlossene Flüssigkeit $L_2^{\text{fl.}}$ etwas von A gelöst halten. Deren Menge kann gering, ja verschwindend klein sein. Die Substanz C (Säuren, Basen, Salze u. s. w.) muß mit verschiedener Konzentration in $L_1^{\text{koll.}}$ absorbiert, und in $L_2^{\text{fl.}}$ gelöst sein — wie ich das früher eingehend untersucht und für verschiedene Fälle bestimmt habe.

V. Die Sichtbarkeit der Struktur der Gels.

Es ist nun die Frage, in wie fern bei den organischen und anorganischen Gels (im Allgemeinen bei den kolloidalen Substanzen) eine Struktur beobachtet ist.

Bei Öl- und Seifenschaumen ist ein Wabenbau makroskopisch oder mikroskopisch zu beobachten. (QUINCKE, BÜTSCHLI, KRAFFT.)

Das Gewebe der Gels muß natürlich viel feiner sein und sich durch das ungleiche Lichtbrechungsvermögen des Gerüsts ($L_1^{\text{koll.}}$) und der Flüssigkeit ($L_2^{\text{fl.}}$) erkennen lassen. BÜTSCHLI hat zuerst bei sehr starker Vergrößerung eine wabenförmige Struktur beobachtet bei organisierten Geweben;² bei löslicher Stärke die durch

¹ Siehe die Beispiele in den auf S. 16 citierten Abhandlungen von SCHREINEMAKERS. In meinem Laboratorium ist Herr DE BRUYN jetzt mit der Untersuchung über die Entmischungen und Wiedermischungen von Systemen der drei Substanzen: Wasser, Alkohol, Salz (Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumkarbonat) beschäftigt.

² So beim Plasma und den Kernen von tierischen Zellen: bei der hyalinen Grundsubstanz der Rippenknorpel und andere organischen Gewebe (BÜTSCHLI III S. 360—369), auch in der Rindenschicht und in dem Centralkörper von Cyanophycen und den einfacheren Bakterien, speziell in den Schwefelbakterien (BÜTSCHLI IV).

Alkohol geronnen ist; bei der eingetrockneten Lösung von Inuline, die aus Waben besteht, welche sich konzentrisch in Sphären anordnen. Er sah die wabenförmige Struktur ebenso bei organischen Substanzen, die aus organisierten Zellen herrühren, jedoch in Wasser gelöst sind (und also keine organisierte Struktur besitzen), nachdem sie sich aus der Lösung als Hydrogel abgeschieden hatten, oder in Wasser aufgequollen waren,¹ namentlich bei Eiweiß und Agar. Diese letzteren haben dann auch ein trübes Ansehen, und sind wenig durchsichtig. Sie werden jedoch durch die Austrocknung durchsichtig, und das Gerüstwerk ist dann nicht mehr sichtbar.

Bei anderen Hydrogels hat BÜTSCHLI den Bau nicht unter allen Umständen beobachtet; so bei Kieselsäure und Gelatine. Er nimmt an, daß die Waben oder Zellen zu klein und zu dünn sind, und daß der Unterschied zwischen dem Lichtbrechungsvermögen der Wabenlamellen und der eingeschlossenen Flüssigkeit zu gering ist. Diese Hydrogels waren dann auch viel weniger trübe als die von Eiweiß und Agar. Jedoch, wenn er den Hydrogel von Gelatine in den Alkoholgel übergeführt hatte, oder in Xylolgel, und dann auf die oben beschriebene Weise eintrocknen ließ (wobei der Gel sein Volumen behält, kreideweiß wird und sich mit Luft erfüllt), dann hat er bei feinen Schnitten eine äußerst feinschaumige (zum Teil etwas faserige) Struktur beobachtet. Den ganzen Prozeß konnte er wiederholen, und die Struktur kam genau wieder auf dieselbe Weise und an denselben Stellen zurück.² Gleiches gelang ihm bei dem Äthergel.³ Bei der Kieselsäure sah er nur auf einem gewissen Punkte der Entwässerung eine wabenförmige Struktur vorübergehend auftreten.⁴

Aus diesen Erscheinungen folgert er, daß auch in den Gels,

¹ Ebenso bei einer Kollodiumlösung; bei einer Lösung von Dammarharz in Terpentinöl und Xylol; bei einer alkoholischen Lösung von Schellack, nachdem diese Lösungen durch Wasser geronnen und dann eingetrocknet waren. Bei der Verdampfung des Lösungsmittels trat Luft ein (jedoch nicht in allen Teilen). Bei dem Dammarharz und Schellack beobachtete er, daß die Teilchen, welche keine Luft annehmen, durchsichtig blieben, jedoch Struktur zeigten, nachdem sie mit 25 % Alkohol behandelt und dann wieder eingetrocknet waren. Das Verschwinden und Wiedererscheinen läßt sich wiederholen, und zwar so, daß die jedesmal gemachte Photographie des Präparates dieselbe Struktur an denselben Stellen erblicken ließ.

² BÜTSCHLI I, S. 32.

³ BÜTSCHLI III, S. 364.

⁴ Ich komme auf diese Erscheinung in meiner folgenden Abhandlung zurück.

die keine sichtbare Wabenstruktur zeigen, oder in welchen dieselbe erst durch geeignete Mittel sichtbar wird, doch diese Struktur präformiert anwesend ist. Wenn der Gel nach dem Eintrocknen glas hell wird, ist das Verschwinden der Struktur nur ein scheinbares; die zusammengezogenen und zusammengefallenen Lamellen des Gerüstes bilden dann einen homogenen Körper. Auch in den amorphen Niederschlägen oder Absetzungen von anorganischen Salzen aus ihren Lösungen, wie Natriumphosphat, Bleiacetat, Calciumkarbonat, hat BÜTSCHLI bei einer sehr starken Vergrößerung ganz oder teilweise eine wabenförmige Struktur erkannt.¹ Dafs oft eine Globulitenstruktur sich beobachten läfst, habe ich schon oben angeführt (S. 17 und 18).

Unzweifelhaft bleibt noch viel Unsicheres in betreff dieser Strukturen übrig. Es mufs noch bewiesen werden, dafs der Wabenbau oder wenigstens ein lamellenartiges oder faseriges Gerüste allen Gels zukommt, und dafs die Gels, bei denen dieser Bau nicht sichtbar ist, dieselbe wohl besitzen; dafs jedoch der Bau verborgen bleibt, weil ihre Abmessungen zu gering sind, oder weil das Lichtbrechungsvermögen von $L_1^{\text{koll.}}$ und $L_2^{\text{fl.}}$ zu wenig verschieden ist. Sicher ist es, dafs kolloidale Substanzen zu einer Membrane eintrocknen können.

VI. Der Gel bildet keine chemische Verbindung.

Das Kolloid (*A*) bildet mit der Flüssigkeit (*B*) (Wasser, Alkohol, Schwefelsäure u. s. w.) keine chemische Verbindung nach einfachen Proportionen, sondern eine Absorptionsverbindung. Es zeigt in dieser Hinsicht die Eigenschaften einer amorphen Substanz. Es bildet einen kontinuierlichen Übergang von Lösung zur festen Substanz. Als Kolloid hat es ausserdem die Eigentümlichkeit, dafs es in seinem Gewebe Flüssigkeit einschliesst. Diese eingeschlossene Flüssigkeit ist teilweise sehr schwach am Kolloid gebunden. Sie läfst sich anfänglich leicht auspressen. Sie verdampft bei einem Dampfdruck, der sehr wenig von dem des gesättigten Dampfes verschieden ist, und dazu mit einer Geschwindigkeit, die zuerst annähernd konstant ist.² Jedoch je nachdem die eingeschlossene Flüssigkeit verdampft oder ausgepresst ist, vermindert sich die Dampfspannung des Gels, und bietet dieser der Auspressung gröfseren

¹ BÜTSCHLI III, S. 232—233, 235—242.

² I. Abhandlung, S. 247.

Widerstand. Bei dieser Eintrocknung tritt kein Punkt auf, der einer chemischen Verbindung entspricht.

Es ist selbst nicht nachzuweisen, wenn die eingeschlossene Flüssigkeit ($L_1^{\text{fl.}}$) verschwunden ist und die Verdampfung der in dem Kolloid ($L_1^{\text{koll.}}$) absorbierten Flüssigkeit anfängt. Der Dampfdruck der Gasphase, und also auch von dem damit im Gleichgewicht stehenden Gel, ist bei jeder Temperatur mit dem Flüssigkeitsgehalt kontinuierlich veränderlich; der Gang der Eintrocknung wird bei jeder Temperatur durch eine isothermische Kurve (p. c.) dargestellt.¹

Die absorbierte Menge Flüssigkeit ist von dem Bau des Gels abhängig und daher ändert sie sich bei jeder Modifikation, die der Gel erfährt: durch die Art der Bildung, die Zeit, die Erhitzung, den Einfluß fremder Substanzen.²

Chemische Verbindungen folgen einem anderen Gesetze. Bei dem Übergang z. B. eines Hydrates³ in ein niederes Hydrat tritt ein Sprung in dem Dampfdruck auf, sowie auch in der Verdampfungsgeschwindigkeit (MÜLLER ERZBACH). Druck und Geschwindigkeit bleiben konstant, so lange von dem sich dissoziierenden Hydrat noch ein Teil übrig ist. Man kann sich davon die Vorstellung machen, daß bei den chemischen Hydraten jedes Molekül (jeder Baustein des Krystalls), das Eine nach dem Anderen, so viel Moleküle Wasser verliert, als das höhere Hydrat mehr enthält als das niedrigere; und daß dagegen bei den Kolloiden alle Teile zu gleicher Zeit dieselbe Menge Wasser verlieren, welche Menge kein molekulares Verhältnis aufweist. Bei chemischen Hydraten beherrscht das höhere Hydrat den Dampfdruck, so lange noch ein Teil unzersetzt ist; bei Kolloiden vermindert sich der Dampfdruck aller Teile bei jedem Wasserverlust auf kontinuierliche Weise.

Ich hebe das Alles noch einmal hervor, weil noch immer die Annahme gemacht wird, daß das in den Gels absorbierte Wasser teilweise chemisch gebunden ist,⁴ und weil noch immer in Lehr-

¹ Bei 15° habe ich diese Kurve bestimmt für SiO_2 -Hydrogel (I. Abhandlung) und für CuO -Hydrogel (*Z. anorg. Chem.* [1893] 5, 471). Bei anderen Temperaturen bestimmte ich einige Punkte für SiO_2 -Hydrogel (I. Abhandlung, S. 28) und für Cr_2O_3 -Hydrogel (*Recueil* [1888] 7, 55).

² I. Abhandlung § VI, S. 274—292. Siehe über den Zeiteinfluß auf dem Fe_2O_3 -Hydrogel: *Recueil* 7, 482.

³ Dasselbe gilt von Verbindungen mit H_2N , Alkohol u. s. w.

⁴ BÜTSCHLI erinnert daran, daß schon CHEVREUL (*Ann. Chem. Phys.* 19, 32)

büchern und chemischen Abhandlungen amorphe und kolloidale Absorptionsverbindungen als chemische Verbindungen betrachtet und mit chemischen Formeln ausgestattet werden. Das gilt nicht allein für wasserhaltige, die als Hydrate beschrieben werden, sondern auch für viele andere amorphe Verbindungen, z. B. von Salzen mit Oxyden oder Säuren, von Sulfuren mit Schwefel oder anderen Elementen, von Oxyden mit einander¹ u. s. w.

VII. Die Überführung der Gels in Gels einer anderen Flüssigkeit. Die Permeabilität.

Die Flüssigkeit (*B*), welche mit dem Stoff (*A*) ein Gel bildet, kann mittels der Diffusion durch allerhand Flüssigkeiten ersetzt

im Jahre 1821 anerkannt hat, daß Wasser in zweierlei Form in Kolloïdsubstanzen anwesend ist, insofern nach ihm ein Teil durch Affinität, ein anderer durch Kohäsion zurückgehalten wird. LIEBIG schrieb es im Jahre 1848 irrtümlich einer chemischen Anziehung zu, daß ein Teil des Wassers bei der Auspressung nicht austrat. Aber schon LUDWIG im Jahre 1849 (über die endosmotischen Äquivalente und die endosmotische Theorie: *Zeitschr. ration. Med.* 6, 1.) hatte eine bessere Einsicht. Merkwürdig sind seine Worte (von BÜTSCHLI citiert B. I. 41): „Die kleinsten Teilchen der Membran haben eine ausgesprochene Verwandtschaft zu Wasser; sie ziehen Wasserdämpfe an, sie entnehmen es an Salzlösungen. Ob diese Verwandtschaft eine chemische oder adhäsive ist, wird uns die Chemie erläutern, wenn sie sich aus ihrem theoretischen Elend erhoben hat.“ LUDWIG giebt der Ansicht den Vorzug, daß die Bindung keine chemische ist, daß sie also nicht nach einfachen Molekülverhältnissen stattfindet und von der Temperatur ganz anders als die chemischen Verbindungen abhängig ist.

BÜTSCHLI selbst leitet aus seinen vielen Versuchen als unabweisbar ab, daß die Gelsubstanz *A* eine gewisse Menge *B* flüssig gebunden hält. Trotzdem bleibt es bei ihm fraglich, ob doch nicht eine chemische Verbindung angenommen werden muß. Er vergleicht die Gelbildung, bei einer gewissen Temperatur mit der Bildung von verschiedenen Hydraten, welche ungleiche Löslichkeit besitzen und sich bei verschiedenen Temperaturen ausscheiden.

Diese Ansicht ist darum unhaltbar, weil die Gels gar keine chemischen Hydrate sind. Das Wasser ist nicht chemisch gebunden, sondern absorbiert.

¹ Auch H. LE CHATELIER ist jetzt dieser Ansicht beigetreten. Er führt an, daß die Verbindungen von Natriumborat mit Borsäure, von FeO mit Fe₂O₃, von PbO mit Pb₂O₃, die eutektischen Legierungen, den Charakter der amorphen Substanzen haben. Sie bilden eine kontinuierliche Reihe von Verbindungen, die dem Gesetz der multiplen Proportionen nicht gehorchen; so wie daß der Fall ist bei Lösungen von Säuren in Wasser, bei zusammengeschmolzenen Stoffen, Gläser u. s. w. Die Dampfspannung ist eine kontinuierliche Funktion der Zusammensetzung der Komplexe. Siehe CHATELIER's *Rech. diss.* 1897, 19—20.

werden¹ unter Beibehaltung der Gelform.² Das Gewebe ist also für alle diese Flüssigkeiten permeabel. Die molekulare Bindung muß jedoch verschieden sein, denn der eine Gel kann für denselben Stoff (*A*) mehr Festigkeit besitzen als der andere. So z. B. erhärtet Alkohol das Gewebe von Gelatine und Agar.

Nicht allein wird die eingeschlossene Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$) ersetzt, sondern auch die in $L_1^{koll.}$ absorbiert.

Die Eigenschaften der Permeabilität und der Semipermeabilität, die osmotischen Erscheinungen, welche den mehr oder weniger Flüssigkeit enthaltenden Gels³ zukommen, sind in Übereinstimmung mit der Annahme, daß sie ein Gewebe bilden; obgleich sie keine Aufklärung über die Struktur und über die in denselben wirkenden molekularen (kapillaren) Kräfte geben.

VIII. Die Auspressbarkeit.

Die Erscheinungen beim Auspressen der Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$) sind mit der Annahme eines Gewebebaues vereinbar.

Der Widerstand, den der Gel bei der Auspressung bietet, wird ein größerer, je nachdem derselbe Gel aus einer konzentrierten Lösung sich abgeschieden hat, und je nachdem er durch Auspressung oder Verdampfung mehr Flüssigkeit verloren hat.⁴ Das stimmt damit, daß im ersten Falle die Gewebeteile dickere Wände haben; im zweiten Falle, daß das Gewebe sich zusammengezogen und zusammengefallen und also in einen festeren Zustand über-

¹ Anorganische und organische: Schwefelsäure, Essigsäure, Alkoholen, Glycerin, Äther, Ätherische Öle u. s. w.

² I. Abhandlung § VIII S. 295. Wie früher GRAHAM für anorganische Stoffe, SiO_2 , SnO_2 u. s. w., hat BÜTSCHLI auch die Überführung von Gels in andere Gels ausgeführt, z. B. die Hydrogels von Gelatine und Agar in Alkoholgels, diese Alkoholgels in Chloroformgels, Hydrogels, Terpentinölgels, ohne daß die Form verloren ging, und das Volumen sich bedeutend änderte.

³ Das heißt: Gels, die in verschiedenen Stadien der Entwässerung, im allgemeinen der Eintrocknung, verkehren, bis sie schließlich eine feste Membran (oft als Niederschlags-Membran bezeichnet) bilden.

⁴ Siehe meine Beobachtungen über die Kieselsäure in I. Abhandlung S. 243.

Siehe auch die Versuche von BÜTSCHLI über das Auspressen von 5, 10 und 20 % Hydrogel von Gelatine und über die Abnahme der Geschwindigkeit des Auspressens mit dem abnehmenden Gehalt bei konstantem Druck. Schließlich sind noch die älteren Versuche von NÄGELI und REINKE mit gequollenen organischen Geweben zu erwähnen (I. Abhandlung S 286). Beim Auspressen mußte der Druck fortwährend, bis zu hunderten, von Atmosphären gesteigert werden.

gegangen ist. Es ist dann weniger permeabel geworden. Die Anziehung der Wände auf die Flüssigkeit wird stärker, je nachdem die Flüssigkeitsschichten, die noch übrig sind, der Wand näher liegen. Je nachdem die Hohlräume des Gewebes (oder die Räume zwischen den Globuliten) enger werden, entsprechen sie engeren Kapillaren und muß der Widerstand wachsen. Eine eingehendere Betrachtung wird dadurch erschwert und verwickelt, erstens: daß die Substanz L_1^{koll} Flüssigkeit stark absorbiert hält und damit noch mehr oder weniger flüssig ist, zweitens, daß sie noch Flüssigkeit (L_2^{fl}) einschließt und einen Teil davon schwächer bindet.¹

Der Widerstand muß für verschiedene Gels verschiedene Größe haben, wenn die Substanz A dieselbe, jedoch B eine andere ist; ebenso wenn B dieselbe, und A eine andere ist; außerdem noch, wenn die Substanz A durch verschiedene Ursachen (die Zeit, Erhitzung oder Abkühlung, Einwirkung von anderen Substanzen die z. B. eine Erhärtung des Gewebes hervorgebracht haben u. s. w.) modifiziert ist. Dieses Alles wird durch die Versuche bestätigt.²

IX. Die Austrocknung der Gels unter abnehmenden Dampfspannungen.

Der Gang der Verdampfung der Gelflüssigkeit, nachdem der größte Teil der eingeschlossenen Flüssigkeit verdampft ist, findet mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit statt.³ Die Dampfspannung des Kolloids nimmt ebenso kontinuierlich ab, entsprechend der Abnahme des Gehalts an absorbierter Flüssigkeit (siehe S. 10 bis 11). Diese Erscheinung stimmt mit derjenigen der Auspressbarkeit überein. Der Widerstand, den das Kolloid der Verdampfung

¹ Die allgemeine Vorstellung dieser Anziehung, die ich in der I. Abhandlung S. 305 entworfen habe, um daraus abzuleiten, daß in der Formel $K = \frac{C_2}{C_1}$

K keine konstante ist, bleibt gültig, auch wenn man keine Kolloidteilchen mit Flüssigkeitshüllen (Micellen), sondern ein Waben- oder Zellengewebe annimmt.

² So fand z. B. BÜRSCHLI, daß Xylolgel und Chloroformgel von Gelatine viel leichter auszupressen sind als der Hydrogel von Gelatine (B ist hier verschieden) bei gleichem Prozentgehalt. Ebenso ist der Agarhydrogel viel leichter auspressbar als Gelatinehydrogel (B ist hier derselbe).

³ Siehe darüber ausführlich I. Abhandlung S. 246—249 und die Tabellen II, III, IV S. 323—324. Ein gleiches bestimmte ich früher bei verschiedenen Kolloïden, namentlich (*Rec. trav. chim. Paysbas* [1888] 7, 87) bei der kolloïdalen Zinnsäure und bei der modifizierten Zinnsäure (sog. Metazinnsäure). Ich gebe

der absorbierten Flüssigkeit bietet, wächst mit der Abnahme derselben.

Bei dieser Verdampfung schrumpft das Volumen des Gels zusammen. Die Räume des Gewebes, welche $L_2^{fl.}$ enthalten, müssen sich verengen. Die Wände des Gewebes müssen die Flüssigkeit oder den Dampf durchlassen. Die Substanz $L_1^{koll.}$ selbst muß von B einen Teil verlieren; sie geht allmählich in einen zunehmend festeren Zustand über, der schliesslich hornartig oder glasartig ist. Von der Temperatur und der Dampfspannung der Gasphase hängt es ab, wie viel von B noch in der glasigen Substanz absorbiert bleibt. Die Versuche haben ergeben, daß erst bei höheren Temperaturen die letzten Reste von Wasser, Schwefelsäure, Glycerin u. s. w. ausgetrieben werden. Jemehr die Gelsubstanz A verdichtet worden ist, desto stärker ist darin die noch restierende Substanz B absorbiert.

Das Gerüste ($J^{koll.}$) zieht sich zusammen. Bei einem Wabenbau müssen die Wände entweder sich in Falten legen oder sich allseitig verkleinern, so daß jede Wabe ihre Form behält, jedoch verdickte Wände bekommen hat. Am wahrscheinlichsten ist es, daß beide Wirkungen stattfinden.

Dabei schliessen sich die Räume. Die Substanz wird homogen, glasartig (mitunter hornartig) und durchsichtig oder wenigstens viel durchsichtiger wie es bei den Hydro-Alkohol-Äther- und anderen Gels von Gelatine, bei gewonnenem Eiweiss, bei Kieselsäure u. s. w. beobachtet ist. Daß die Struktur dabei nicht zerstört wird be-

hier die umgerechneten Zahlen, wenn der Verlust bei der Entwässerung über Schwefelsäure bei 15° am 1. Tag auf 100 gestellt wird.

Geschwindigkeit der Entwässerung.

Zinnsäure von der initialen Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$		Metazinnsäure von der initialen Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$	
1. Tag	100.—	1. Tag	100.—
		2. "	45.—
		3. "	36.—
2.—7. Tag	Abnehmend bis 20.—	4.—7. Tag	Abnehmend bis 7.—
8.—16. "	" " 0.2	8.—10. "	" " 4.—
16.—46. "	" " 0.001 ^b	10.—13. "	" " 0.1
Finale Zusammensetz. $\text{SnO}_2 \cdot 1.0^a\text{H}_2\text{O}$		Finale Zusammensetz. $\text{SnO}_2 \cdot 0.79\text{H}_2\text{O}$	

weisen die Erscheinungen der Aufquellung (siehe unten S. 29). Auch kann das Zusammenfallen der Gewebeteile durch geeignete Mittel verhindert werden (siehe unten S. 33). Wenn auch der äußere Druck auf das Zusammenfallen dieser noch so beweglichen Gewebeteile während ihrer Austrocknung einen Einfluss haben (BÜTSCHLI), so ist es doch annehmbar, daß dabei eine Anziehung derselben aufeinander in das Spiel kommt.

Die Erscheinungen der Eintrocknung machen die Ansicht noch wahrscheinlicher, daß der Gel aus einem flüssig-festen Gerüstwerk besteht, und diese Liquidität (und damit ihre Beweglichkeit) allmählich bei dem Eintrocknen verliert. Der sehr wasserhaltige Gel von SiO_2 kann in einem Mörser zerrieben werden und nachher wieder zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammenfließen.¹ Wird der Gel jedoch unter starkem Druck ausgepreßt, sodaß der Wassergehalt bedeutend sinkt (z. B. bis zu $\text{SiO}_2 \cdot 25(\text{H}_2\text{O})$, was einem Gehalt von 11.16% SiO_2 entspricht), dann fließen die durch die Pressung entstandenen kleinen Klumpen nicht mehr zusammen. BÜTSCHLI beobachtete, daß die Kanten eines Würfels vom Gelatinehydrogel (welche bei dem Austrocknen schneller Wasser verlieren als die Seitenflächen) sich verdicken und fester werden, indem die Seitenflächen sich wölben; darauf sinken wieder die Seitenflächen ein.² Frei aufgehängte Gelatineplatten erhalten durch dieselbe Ursache einen dicken wulstförmigen Rand.³ Auch können bei ungleichmäßigem Austrocknen Zugspannungen entstehen, wodurch der mehr oder weniger entwässerte Gel reißt oder gesprengt wird, wenn er auf einmal in Wasser getaucht wird (siehe darüber die folgende Abhandlung).

X. Aufquellung der eingetrockneten Gels.

Die bei einer gewissen Temperatur eingetrockneten Gels quellen nicht immer bei derselben Temperatur wieder auf in der Flüssigkeit worin sie entstanden waren.

Von vielen organischen Hydrogels, wie von Gelatine, Agar, Eiweiß ist die Aufquellung in Wasser (resp. Alkohol u. s. w.) beobachtet. Sie erhalten dann dasselbe Volumen und dieselbe Form und denselben Wassergehalt ganz oder annähernd zurück. Bei einer höheren Temperatur können sie wieder ganz flüssig werden (siehe oben S. 20). In

¹ I. Abhandlung S. 243.

² BÜTSCHLI I, S. 3, Fig. 1.

³ BÜTSCHLI I, S. 4, Fig. 2.

diesem Falle bilden sie jedoch nicht eine wahre Lösung, denn die Flüssigkeit zeigt noch Opalisation und bleibt beim Dialysieren auf dem Dialysator zurück.

Betrachtet man das Kolloid als ein Gerüstwerk, so absorbieren die Lamellen bei der Aufquellung wieder die Flüssigkeit und werden wieder flüssiger. Zu gleicher Zeit füllen sich die Zellen oder Waben mit der Flüssigkeit an.

Das Ganze dehnt sich aus, ohne Risse oder Spalten zu bekommen, wenn wenigstens die Austrocknung regelmäsig stattgefunden hat und keine Zugspannungen im Gewebe entstanden sind. Die Volumenvergrößerung, die einen bedeutenden Druck ausüben kann, weist auf erhebliche Lösungskräfte oder Anziehungskräfte, welche hier in das Spiel kommen. In dieser Hinsicht sind die Versuche von BÜTSCHLI wichtig über die Aufquellung von Gelstreifen, die durch mechanische Mittel bei ihrer Eintrocknung gedehnt waren.¹

XI. Die Gels, die wenig oder nicht wieder aufquellen.

Viele eingetrockneten Gels quellen wenig oder gar nicht mehr auf in der Flüssigkeit, in welcher sie sich ursprünglich gebildet hatten. So Eisenoxyd, Alaunerde, Zinnoxid u. s. w. Die Flüssigkeit *B* vermag die zusammengefallenen, eingedickten und gewifs noch weiter modifizierten Wände nicht wieder in einen mehr flüssigen Zustand zurück zu versetzen, so dafs sie nicht wieder den ursprünglichen Gel bilden.²

¹ Streifen von Gelatinehydrogel, von geronnenem Eiweifs, und von einer Gelatine-Ölemulsion wurden eingetrocknet, indem sie freihängend durch ein am unteren Ende angebrachtes Gewicht belastet waren. Sie schrumpften in der Breite und Dicke ein; die Länge vergrößerte sich etwas. Diese gedehnten Streifen quollen im Wasser derart auf, dafs sie sich der ursprünglichen Gestalt wieder näherten. Die Ausdehnung war also in verschiedenen Richtungen verschieden; in der Längsrichtung fand eine Verkürzung statt.

Die Gelatinölemulsion zeigte die Erscheinungen am stärksten. Sie war bereitet aus gleichen Volumen, 10% Gelatinehydrogel und Olivenöl, und stellte also ein groberes Wabenwerk dar. BÜTSCHLI I S. 11--16.

Mit diesen Versuchen sind zu vergleichen diejenigen über Verkürzung und Ausdehnung bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperaturen (BÜTSCHLI I S. 16--22). Auch diese sind mit der Annahme eines Zellen- oder Wabenbaues vereinbar.

² Bei höherer Temperatur (die Mischungstemperatur) kann jedoch in gewissen Fällen, wenn der Gel nicht zu sehr modifiziert ist, Lösung stattfinden, welche

So z. B. absorbiert Kieselsäurehydrogel, woraus das Wasser bis zu 6—2 Mol. H_2O (auf 1 Mol. SiO_2)¹ vor dem Umschlag bei 15° verdampft ist, nur ± 0.3 — ± 0.5 Moleküle H_2O und kann sich also nur wenig ausdehnen. FAMINTZIN² hat eine glashelle durchsichtige Membran von Kieselsäure bereitet, die (nach dem Eintrocknen) sich im Wasser nur um 5% wieder ausdehnte.

Die Gelsubstanz hat sich bei der allmählichen Entwässerung so modifiziert, daß sie das verlorene Wasser nur für einen kleinen Teil wieder absorbieren kann.³ Diese Modifizierung oder Abnahme des Absorptionsvermögens durch die Zeit oder durch Erhitzung habe ich ausführlich besprochen (I. Abhandl. S. 300—303, 307, 310—312). Andere Gels, wie von As_2S_3 (und andere Sulfuren), von Al_2O_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 u. s. w. quellen auch nicht wieder auf. Sie erfahren selbst im aufgequollenen Zustande durch die Zeit, durch Erhitzung derartige Modifikationen, daß ihr Absorptionsvermögen mehr und mehr abnimmt. Für SnO_2 , CuO , Al_2O_3 habe ich solches nachgewiesen.⁴

Jedoch ist in denjenigen Hydrogels, die nach dem Eintrocknen nicht wieder in Wasser aufquellen, in dem aufgequollenen Zustande das Wasser durch verschiedene andere Flüssigkeiten (Glycerin, Essigsäure, Schwefelsäure u. s. w.) ersetzbar, wie GRAHAM zuerst gefunden hat. Eine kleine Menge Wasser wird freilich nicht ersetzt,⁵ doch kann man diese zu einem Teil in der neuen Flüssigkeit gelöst denken. Wenn also das Gewebe noch halbfüssig ist, so können andere Flüssigkeiten das Wasser ersetzen; wenn sie sich verdickt und modifiziert haben nicht mehr. Es kommt mir vor, daß auf dieselbe Weise die folgenden Beobachtungen von BÜTSCHLI zu erklären sind. Der Hydrogel von Gelatine und von Agar kann in einen Xylolgel und in einen

dann als ein Zusammenfließen von L_1 ^{koll.} mit L_2 ^{fl.} zu betrachten ist. BÜTSCHLI weist darauf hin, daß die getrockneten Gels nicht aufquellen in Flüssigkeiten, worin sie nicht löslich sind. Harze, Kautchuk, Guttapercha quellen nicht auf in Wasser, wohl in Alkohol.

¹ Der Gel enthält dann 35.7—62.5% SiO_2 .

² *Bull. Acad. Petersbourg* (1884) 29, 414.

³ Siehe die Kurve Z der Wiederwässerung des Hydrogels von SiO_2 (I. Abhandlung S. 260—262) und des Hydrogels von CuO (*Z. anorg. Chem.* 5, 471, Figur 1).

⁴ *Rec. trav. chim. Paysbas.* (1888) 7, 102. 111. *Z. anorg. Chem.* (1893) 5, 482.

⁵ Siehe GRAHAM'S Analysen und die von C. HOITSEMA. I. Abhandlung S. 295.

Chloroformgel verwandelt werden, jedoch die zusammengezogenen modifizierten Lamellen des eingetrockneten Hydrogels können in Xylol und Chloroform nicht wieder aufquellen. Dafs die zwei letzten Flüssigkeiten schwächer gebunden sind als Wasser, wird dadurch bewiesen, dafs sie viel leichter auszupressen sind als das Wasser. Sie haben also nicht das Vermögen, den eingetrockneten, modifizierten Hydrogel wieder flüssiger zu machen.

Auch wenn der eingetrocknete Gel in die Flüssigkeit, worin er entstanden ist, nicht wieder aufquillt (eine Zurückkehr zum flüssigeren Zustande) kann eine geringe Menge einer dritten Substanz solches hervorbringen. Dafür sind zahlreiche Beispiele bekannt. Die Kieselsäuremembran von FAMINTZIN (siehe oben S. 31) quoll in schwacher Kalilösung erst auf; nachher löste sie sich ganz zu einer kolloidalen Lösung. Im allgemeinen gehört dazu das Peptisieren (GRAHAM) der Gels, wodurch wieder eine kolloidale Lösung entsteht.

XII. Das Entstehen von mit Luft gefüllten Hohlräumen bei der Austrocknung.

Gewöhnlich hält die Zusammenziehung oder das Einschrumpfen des Gels gleichen Schritt mit der Verdampfung der Flüssigkeit. Es müssen also die Lamellen sich so zusammenziehen und zusammenfallen, dafs sie keine leere Räume zurücklassen. Das ist der Fall bei den Hydrogels von Gelatine, Agar, Eiweifs (BÜTSCHLI), sowie bei der Kieselsäure vor dem Umschlag im Punkte O .¹

In anderen Fällen, und durch geeignete Mittel, geschieht die Austrocknung derart, dafs leere Räume entstehen, die Luft absorbieren, ohne dafs Risse und Spalten entstehen.

COHN beobachtete solches bei dem Tabaschir.² Ich habe der Erscheinung jetzt bei dem Hydrogel von SiO_2 nachgespürt, und gefunden, dafs die absorbierte Luft unter starkem Druck verdichtet ist.³ BÜTSCHLI beobachtete es beim Hydrogel von Gelatine, wenn er diesem eine Kugelform gab. Die äufseren Schichten trockneten schneller aus als die inneren. Von einem gewissen Zeitpunkte an war die oberflächliche Schicht so stark eingetrocknet, dafs sie der weiteren Zusammenziehung genügenden Widerstand leistete; da-

¹ I. Abhandlung S. 245.

² I. Abhandlung S. 292—294.

³ Diese Untersuchung wird im folgenden Hefte erscheinen.

durch entstanden luftgefüllte Hohlräume im Innern, und zwar ohne Risse und Sprünge.

Auch wenn er einen 20%igen Hydrogel von Gelatine in einen Alkoholgel überführte, und im luftverdünnten Raum eintrocknen liefs, blieb die Volumverminderung aus; keine Risse oder Sprünge wurden sichtbar; dagegen entstanden kreideweisse Partien, die sich über das ganze Stück ausbreiteten. Weil der Gel durch absoluten Alkohol gehärtet wird, so ist es annehmbar, dafs das Gerüste nach dieser Erhärtung und bei Abwesenheit des Luftdruckes nicht zusammenfiel, und dafs das entleerte Gewebe (nach BÜTSCHLI Zellen oder Waben) später sich mit Luft füllte. Diese Luft trat heraus beim Eintauchen in Wasser, wobei sich der ursprüngliche Hydrogel wieder herstellte, zu demselben Volumen und derselben Durchsichtigkeit¹ wie vorher. Da der Hydrogel ein größeres Volumen hatte, als der daraus gebildete Alkoholgel, so fand auch noch Aufquellung statt.

Bei einem 5%igen Hydrogelwürfel gelang dieser Versuch nicht; der daraus gebildete Alkoholgel sank zusammen; die Lamellen waren zu dünn und zu biegsam. Wenn er jedoch in einen Terpentinölgel, noch besser in einen Xylolgel, übergeführt (welche Flüssigkeiten schneller als Wasser verdampfen) und darauf der Xylol verdampft wurde, so änderte er sein Volumen nicht, und der Versuch gelang wohl. Der Würfel wurde durch und durch kreideweifs (lufthaltig). Ein gleiches liefs sich durch Xylol bei Eiweifs und Agar erhalten. Nur wurde bei Agar eine Volumenverminderung beobachtet, die jedoch verhältnismässig nicht grofs war. Es ist merkwürdig, dafs der eingetrocknete Xylolgel, beim Eintauchen in Wasser, seine Luft nur äufserst langsam entweichen liefs.

Das Entstehen dieser Hohlräume, die Luft oder andere gasförmige Stoffe (Jod u. s. w.)² absorbieren und unter starkem Kapillar-

¹ Bei diesem Versuch von BÜTSCHLI bleibt das folgende unerledigt: Bei Eintauchung in absoluten Alkohol oder in Xylol trat die Luft nicht heraus. Im ersten Fall war der Gel nach 24 Stunden merkbar aufgeheilt, im zweiten Fall erst nach 3 Tagen glasig durchsichtig geworden. War hier vielleicht die Luft erst zurückgehalten, und nur allmählich entwichen? Dies wäre möglich, wenn die absorbierte Luft durch den eindringenden absoluten Alkohol oder Xylol erst gelöst würde. Siehe darüber meine Beobachtungen bei der Kieselsäure, wo auch, jedoch rasch vorübergehend, die Luft durch das eindringende Wasser gelöst wird, in meiner nächstfolgenden Abhandlung.

² Siehe I. Abhandlung § IX S. 296.

druck verdichten, läßt sich sehr gut mit der Annahme vereinen, daß $L_1^{\text{koll.}}$ ein Gewebe von zusammenhängenden Lamellen darstellt.

XIII. Differenz des Lichtbrechungsvermögens zwischen L_1 und L_2 .

Diese muß die Ursache sein der Opalisation, der Färbungen,¹ der schwächeren oder stärkeren weißen Trübung. Wenn der Gel beim Eintrocknen glashell durchsichtig wird, und die Substanz also optisch eins geworden ist, nimmt BÜTSCHLI an, daß die Struktur durch ihre äußerst geringe Abmessung unsichtbar geworden ist.

Wenn die Koagulation oder Gelbildung anfängt, zeigt sich eine Opalisation, die stärker wird, nachdem $L_1^{\text{koll.}}$ sich mehr und mehr von $L_2^{\text{fl.}}$ trennt, also an Flüssigkeit einbüßt: wenn L_2 sich wieder verflüssigt, nimmt auch die Opalisation ab. Von der Art der Flüssigkeit $L_2^{\text{fl.}}$ ist die Stärke der Trübung abhängig, weil die Differenz des Lichtbrechungsvermögens bei verschiedenen Flüssigkeiten eine andere ist. Viele Glyceringels sind durchsichtiger als Hydrogels.

Eine weiße Farbe spricht für eine weiter fortgeschrittene Trennung zwischen Kolloid und Flüssigkeit, derart, daß sich das Kolloid mehr dem festen Zustand nähert; dabei kann das Gewebe sich verdichten.

Beim Eintrocknen, wenn $L_2^{\text{fl.}}$ verschwindet und auch $L_1^{\text{koll.}}$ Flüssigkeit verliert, und wenn keine leere Räume entstehen, wird der Gel im allgemeinen glas- oder hornartig und durchsichtig. Er wird dies bisweilen schon, wenn er noch eine ziemlich große Menge der Flüssigkeit absorbiert hält, z. B. bei dem Hydrogel von SiO_2 , wenn er noch 6—2 Mol. H_2O enthält. ($\frac{2}{3}$ — $\frac{1}{3}$ des Gewichts.)

Für drei organische Gels fand BÜTSCHLI:²

Hydrogels	Aufgequollen	Trocken
Gelatine ³	Schwach weißtrübe und opak	Glashell, durchsichtig
Agar	Trübe (mehr als Gelatine)	Glasig, durchsichtig
Eiweiß	Weiß, undurchsichtig	Hell
Gummi		Hell

¹ Auf diese Färbungen komme ich in der nächstfolgenden Abhandlung zurück.

² BÜTSCHLI III, S. 43.

³ Durch die Überführung des Gelatinehydrogels in den Äthergel wurde er bald trübe und schließlich ganz weiß.

Wenn dagegen die Austrocknung in solcher Weise stattfindet, daß das Gerüste nicht ganz zusammenfällt, so daß von L_2 entleerte Räume überbleiben, welche Luft absorbieren, dann wird der Gel oft kreideweiß. BÜTSCHLI hat dies beobachtet bei Gelatine, Collodium (durch Wasser geronnen), Agar, Eiweiß. COHN bei Tabaschir.¹ Beim Eintauchen in eine Flüssigkeit (Wasser, Glycerin, Alkohol, Schwefelsäure, Xylol u. s. w.) entweicht die Luft, und die Stoffe bekommen das äußere Ansehen zurück, welches der entsprechende Gel bei seiner Bildung besaß.

Jedoch habe ich beobachtet: 1. daß die weiße Farbe oder Trübung bei dem Hydrogel von SiO_2 auch entstehen kann, wenn eine gewisse Änderung im Bau stattfindet (eine neue Koagulation), ohne daß noch leere Räume auftreten (im Umschlagspunkte O); 2. daß der Gel bei fortgesetzter Entwässerung wieder hell wird (Punkt O_1), obgleich doch die mit Luft erfüllten Räume vermehrt sind oder sich vergrößert haben.² Die oben erwähnte Änderung im Bau kann durch Einwirkung von Wasser unter erhöhten Dampfspannungen rückgängig gemacht werden, so daß die glashelle Beschaffenheit zurück erhalten wird.

Aus den gesamten Beobachtungen folgt, daß in den Lichterscheinungen, im Zusammenhang mit der Struktur des Gels, noch manches aufgeklärt werden muß. Jedenfalls sind sie mit einer Gewebestruktur der Gels vereinbar.

XIV. Zusammenfassung.

Die Gelbildung ist die Trennung einer Lösung anfänglich in zwei Flüssigkeiten, wovon die eine ($L_1^{\text{koll.}}$) einen größeren Zusammenhang hat (Viscosität) als die andere ($L_2^{\text{fl.}}$), und ein Gewebe bildet, daß teilweise die zweite absorbiert hält, teilweise einschließt. Durch verschiedene Ursachen: der Einfluß einer dritten Substanz — die Zeit — die Verdampfung von $L_2^{\text{fl.}}$ — geht $L_1^{\text{koll.}}$ kontinuierlich in den festen Zustand über, bleibt amorph, und bildet schließlich eine glas- oder hornartige Substanz. Die Erscheinung der Überführung der Gels in einen Gel mit einer anderen Flüssigkeit — ihre osmo-

¹ I. Abhandlung S 292—294.

² COHN meinte (nach BREWSTER), daß die Trübung erheischt, daß zwei Medien, Luft und Wasser, in den Räumen anwesend sind.

tischen Eigenschaften — die Quellbarkeit — die Auspreßbarkeit — das Entstehen von Hohlräumen — der auf kontinuierliche Weise von Temperatur und Dampfdruck abhängiger Gang der Verdampfung der Flüssigkeit (Wasser, Alkohol u. s. w.) beim Eintrocknen, und bei der Wiederabsorption dieser Flüssigkeit — alle diese Erscheinungen lassen sich mit der Annahme eines zusammenhängenden Gewebes einer amorphen Substanz vereinbaren.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1898.

Nachschrift. Über die Sol- und Gelbildung teilte Herr LOBBY DE BRUYN in der Sitzung der Königl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam vom 25. Juni 1898 eine Beobachtung mit, die, im Zusammenhang mit dem obigen, richtig ist. Er hat einen gelbgefärbten opalisierend-durchscheinenden Sol von Jodsilber gebildet, durch Vermischen einer warmen Lösung von Jodkalium in 5 oder 6% Gelatine mit einer ähnlichen warmen Lösung von Silbernitrat. Beim Abkühlen entsteht der Gel, ebenso gelb und opalisierend-durchsichtig, der also aus kolloidalen Gelatine- und Quecksilberteilchen besteht. Das Zusammenflocken (Koagulieren) des Jodsilbers zu einem Niederschlag ist durch die Gelatine verhindert, obgleich das anwesende Kaliumnitrat sonst die Flockung (Koagulation) befördert. Ähnliche Sols und Gels bereitete Herr LOBBY DE BRUYN von AgCl , Ag_2CrO_4 , PbCrO_4 , Berlinerblau, Au, Ag. Dafs die chemischen Verbindungen AqJ u. s. w. wirklich gebildet und kolloidal sind, wurde durch die Bestimmung des elektr. Leitvermögens bewiesen.

Über elektrolytische Wasserstoffsperoxydbildung.

Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure.

Von

F. HABER und S. GRINBERG.

Wir haben in unserer I. Mitteilung über die Elektrolyse der Salzsäure¹ angegeben, daß verdünnte ($\frac{1}{30}$ -norm. bzw. $\frac{1}{3}$ -norm.) Salzsäure, die ein Zeit lang der Elektrolyse unterworfen, sodann durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlor befreit und mit Titansäure versetzt wird, die für Wasserstoffsperoxydspuren charakteristische Gelbfärbung zeigt. Wir haben die Menge des Wasserstoffsperoxyds damals als eine sehr kleine bezeichnet und bei unseren quantitativen Angaben über die Bildung der verschiedenen elektrolytischen Produkte von der Berücksichtigung des Wasserstoffhyperoxyds abgesehen.

Inzwischen haben wir unsere Versuche wiederholt und die Intensität der Titansäurefärbung, welche die mit Quecksilber geschüttelten Salzsäuren zeigten, mit derjenigen verglichen, die Wasserstoffsperoxydlösungen von bekanntem Gehalt ergaben. Wir bedienten uns zur Beobachtung der Färbung der bekannten 20 cm langen Röhren, welche für die Zuckerpolarisation benutzt werden. Wir versahen sie mit einer Umhüllung von schwarzem Papier und beobachteten gegen eine Fensterscheibe von Mattglas. Lösungen mit 1 mg Wasserstoffsperoxyd im Liter gaben noch eine kräftige, solche mit $\frac{1}{2}$ mg eine deutliche Gelbfärbung.² Die Reaktion unserer elektrolysierten

¹ *Z. anorg. Chem.* 16, 219. Die späteren Mitteilungen finden sich ebendasselbst 16, 329 und 438, sowie 17, 164 unten.

² Bei $\frac{1}{4}$ mg H_2O_2 im Liter Wasser ist zwar noch ein Unterschied gegen reines Wasser zu erkennen. Man kann aber nicht mehr sagen, daß eine gelbe Färbung deutlich zu beobachten wäre. Wenn RICHARZ und LONNES (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 147) die Gelbfärbung bei $\frac{1}{5}$ mg im Liter Wasser noch deutlich nennen, so scheint eine Verschiedenheit nicht sowohl in der Beobachtung als in der Bezeichnungsweise vorzuliegen.

und mit Quecksilber geschüttelten Salzsäuren entsprach der Intensität nach Konzentrationen an Wasserstoffsperoxyd, welche zwischen diesen Werten rangierten und somit bei unseren Flüssigkeitsmengen von 100 und 200 ccm kleinen Bruchteilen eines Milligramm Wasserstoffhyperoxyd.

Qualitativ haben wir aus diesen Wasserstoffsperoxydspuren früher die Annahme einer geringen anodischen Vereinigung von Hydroxylionen bei der anodischen Entladung hergeleitet. Diese Anschauung erfuhr eine anscheinende Bestätigung, als wir die Elektrolyse unter den früher angegebenen Bedingungen (2 Amp. Stromdichte pro Quadratcentimeter, Anode = Kathode) mit einer Thonzelle als Diaphragma wiederholten und in der mit Quecksilber geschüttelten Anodenlösung die Titansäurereaktion erhielten, während die Kathodenflüssigkeit, mit Titansäure versetzt, keine deutliche Färbung annahm. Die bekannte kathodische Bildung von Wasserstoffhyperoxyd¹ durch Reduktion gelösten Sauerstoffs hatte also nachweisbaren Umfang bei unserer Arbeitsweise nicht erreicht.² Weitere Versuche haben uns indessen belehrt, daß die kleinen Beträge an Wasserstoffsperoxyd, welche wir fanden, nicht bei der Elektrolyse, sondern beim Abfiltrieren der Säure von dem Quecksilber entstehen. Bei

¹ TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 2434.

² Das von uns in unserer II. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* 16, 356) angemerkt Auftreten von Wasserstoffsperoxyd bei der Elektrolyse von kaliumchlorathaltiger Schwefelsäure findet, wie wir uns inzwischen überzeugt haben, in üblicher Weise in der kathodischen Reduktion gelösten Sauerstoffes seine Erklärung. Die Wasserstoffsperoxydkonzentration erreichte ca. 1 mg pro 1 Liter. Wir betonen diesen niedrigen Wert, weil die Bedingungen für kathodische Wasserstoffsperoxydbildung bei keinem unserer Versuche relativ so günstig lagen als hier, wo die Abwesenheit von gelöstem Chlor im Elektrolyten mit der kathodischen Stromdichte von nur 0.02 Amp. pro qcm zusammentraf. Es ist deshalb die Vermutung auszuschließen, daß bei der Salzsäureelektrolyse der eigenartige Gang unserer Kurven für Hydroxyl- und Sauerstoffentladung durch Lösung und kathodische Reduktion von anodischem Sauerstoff merklich beeinflusst sein könnte. Aber wir möchten bei diesem Anlaß einen anderen Einfluß anmerken, der bei den in der Kälte ausgeführten Salzsäureelektrolysen komplizierend eingegriffen haben dürfte. Während die Temperatur der Lösung um die Anode bei den Versuchen in der Siedhitze immer dieselbe bleiben muß, steigt sie naturgemäß in mit der Stromdichte verschiedenem Maße, wenn die Elektrolyse bei Zimmertemperatur stattfindet. Wenn auch die Mitteltemperatur des Elektrolyten sich nicht wesentlich ändert, kann doch der Entladungsvorgang eine merkliche Beeinflussung durch diese ungleichen Erhitzungen der dünnen unmittelbar die Elektrode umgebenden Flüssigkeitsschichten erfahren. Wir haben, um der Bedeutung dieses Einflusses aufzuhellen, weitere Versuche begonnen.

dem Schütteln erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer staubfein verteilten Masse von Quecksilber, untermischt mit Kalomel, welches durch die Einwirkung des Chlors entsteht. Beim Abfiltrieren setzt sich diese Masse an den Filterwänden an. Läuft das Filter leer, sodafs Luft mit dem feuchten die Filterwände bekleidenden Metallstaub in Berührung kommt, so bildet sich durch Autoxydation etwas Wasserstoffsuperoxyd, welches durch neu aufgebossene Anteile der zur Filtration kommenden Lösung in das Filtrat hinabgewaschen wird. Dieses zeigt dann die Titansäurereaktion. Hält man das Filter stets bis auf die anfängliche Aufgufshöhe gefüllt, so wird im Filtrate auf Zusatz von Titansäure die Gelbfärbung nicht beobachtet.

Unsere experimentellen Ermittlungen sind also nicht geeignet, die anodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Vereinigung zweier Hydroxylionen im Entladungsmomente zu beweisen. Auch dürfte dieser elektrochemische Vorgang durch Angaben aus der Litteratur sich nicht belegen lassen. Wir möchten indessen daraus nicht schliessen, dafs er sich überhaupt nicht verwirklicht. Es schwebt uns die Möglichkeit vor, dafs die Addition zweier Hydroxylionen ein nicht unwichtiger anodischer Prozess ist, dafs aber die entstehenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd durch einen sekundären Vorgang an der Elektrode so rasch und bis auf so kleine Reste zerstört werden, dafs der Nachweis im Elektrolyten nicht mehr gelingt.

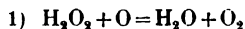
Wir geben die nachstehende Diskussion dieser Möglichkeit mit allem Vorbehalt, nicht in der Absicht eine Theorie aufzustellen, für deren Begründung die experimentellen Unterlagen heute nicht ausreichen würden, sondern um Fachgenossen, deren Untersuchungsgebiet diese wesentliche physikalische Frage näher liegt, zu einer genaueren Prüfung zu veranlassen.

Platin weist, wie der Vergleich der IHLE'schen¹ und SMALE'schen² Zahlen zeigt, in saurer wie in alkalischer 1.3% iger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Potentiale auf, die rund $\frac{1}{5}$ Volt tiefer liegen, als die einer Sauerstoffelektrode gegen den gleichen wasserstoffsuperoxydfreien Elektrolyten. Dabei ist die Platinelektrode, namentlich wenn sie platinirt ist, in einen Schleier aufsteigender Sauerstoffbläschen gehüllt, die ihre Entstehung der katalytischen Wirkung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 114.

² Ebendasselbst **14**, 577 (siehe namentlich S. 590) und **16**, 562; siehe auch GLASER, *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 374.

des Platins auf Wasserstoffsperoxyd verdanken. Beide Erscheinungen lassen sich im Zusammenhang verstehen, wenn man von der Anschauung ausgeht, daß jener Sauerstoff, welcher das Platinpotential bestimmt, in der Platinoberfläche in Gestalt von Atomen gelöst und befähigt ist, mit Wasserstoffsperoxyd nach der Gleichung



unter Bildung molekularen gasförmigen Sauerstoffes zu reagieren.¹ Die Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche ist dann bestimmt durch die Konkurrenz zweier Reaktionsgeschwindigkeiten, von denen die eine dem in der Gleichung 1) dargestellten Vorgang, die andere der Lösung und Dissoziation des gasförmigen Sauerstoffes, welcher die Elektrode bedeckt, im Platin zukommt. Für jede konstant bleibende Wasserstoffsperoxydkonzentration wird sich also eine stationäre Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche und damit ein konstantes Potential herausbilden. Dieses wird *ceteris paribus* in konzentrierten Wasserstoffsperoxydlösungen tiefer als in verdünnten liegen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichung 1) mit der Wasserstoffsperoxydkonzentration wächst. Daraus folgt nun ein eigentümliches Phänomen. Eine unangreifbare Elektrode, an welcher der Vorgang nach Gleichung 1) ausbleibt oder sehr zurücktritt, wird nach den allgemeinen Prinzipien der Elektrochemie positiver werden, wenn die Wasserstoffsperoxydkonzentration in der sie umgebenden Lösung wächst, eine unangreifbare Elektrode hingegen, welche die „katalytische“ Wirkung stark übt, wird dabei negativer werden. IHLE hat mit blankem Platin die erste Möglichkeit zu realisieren vermocht,² indem er folgende Zahlen ermittelte:

Gehalt an H_2O_2 :	Potential der Elektrode gegen die schwefelsaure Lösung:
2.72 %	+1.087
1.42 „	+1.075
0.64 „	+1.032

Wir fanden gelegentlich mit einer kleinen blanken Platinelektrode von 2 qcm Oberfläche gleichartige Verhältnisse, indem diese in verdünnter, wasserstoffsperoxydhaltiger Schwefelsäure ihr Potential

¹ Eine vermehrte chemische Wirksamkeit dieses Sauerstoffes leuchtet schon aus der Beobachtung ein, daß eine anodisch polarisierte, dann mit destilliertem Wasser gespülte blanke Platinelektrode Jod aus Jodkaliumlösung abscheidet.

² Die Vorzeichen im IHLE'schen Text beziehen sich auf die Lösung und nicht auf die Elektrode und sind deshalb die entgegengesetzten.

im gleichen Sinn mit der Konzentration des Wasserstoffsperoxyds änderte.

Verdünte (1 : 10) Schwefelsäure, enthaltend g H_2O_2 in 1 Liter:	Potentialdifferenz des Platins gegen Hg in Hg_2SO_4 , K_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -norm.:
1. 0.125	-0.070
2. 1.25	-0.040
3. 12.5	+0.084

Diese Messungen mit einer unausgeglühten zuvor längere Zeit nicht benutzten Elektrode stehen aber unter unseren Beobachtungen vereinzelt. Es gelang noch qualitativ das gleiche Ergebnis festzustellen, als wir unmittelbar an ³⁾ anschließend, die Versuche in umgekehrter Folge wiederholten:

Verdünte (1 : 10) Schwefelsäure, enthaltend g H_2O_2 in 1 Liter:	Potentialdifferenz des Platins gegen Hg in Hg_2SO_4 , K_2SO_4 $\frac{1}{10}$ -norm.:
3. 12.5	+0.084
4. 1.25	+0.076
5. 0.125	+0.064

Aber als wir die kleine Elektrode ausglühten und dann zunächst in die konzentrierteste und darauf in die verdünnteste der drei Lösungen einhängten, zeigte sich der Gang des Potentials umgekehrt:

6. 12.5	+0.070
7. 0.125	+0.080

Gleichzeitig mit dieser Veränderung schien, soweit die langsame Bildung von Sauerstoffblasen ein Urteil gestattete, die katalytische Wirkung stärker hervorzutreten.¹

An einem grossen frisch ausgeglühten Platinblech von 34 qcm Oberfläche zeigte sich der Gang des Potentials und die Änderung der Wasserstoffsperoxydkonzentration von Haus aus gegenläufig.

a. 0.125	+0.086
b. 1.25	+0.078
c. 12.5	+0.070
d. 0.125	+0.080

Mit diesem Verhalten übereinstimmend zeigte sich die katalytische Sauerstoffentwicklung an diesem Blech lebhafter als an der früher

¹ In einem anderen Falle beobachteten wir bei einer unausgeglühten blanken Elektrode von 2 qcm Oberfläche dasselbe Potential in Schwefelsäure (1 : 10) mit 10.85 g bzw. mit 0.1035 g H_2O_2 im Liter. Wiederholtes Ausglühen veranlasste auch hier Potentialvariationen im Sinne obiger Darlegungen und der Messungen Nr. 6 und 7.

beredeten kleineren Elektrode. Allgemein schienen übrigens bei diesen Versuchen, deren wir noch eine gröfsere Anzahl mit gleichartigem Erfolge unternahmen, bei häufiger erneutem Ausglühen das katalytische Vermögen des Platins und damit die Potentialvariationen in dem erläuterten Sinne prägnanter zu werden.

Übergang zu einer platinieren Elektrode (8 qcm) rief naturgemäß eine aufserordentliche Steigerung des katalytischen Vorgangs hervor und gleichzeitig damit trat jetzt in allen Fällen, sowohl in den sauren Wasserstoffsperoxydlösungen, von denen eben die Rede war, als in alkalischen (KOH 1 : 10, enthaltend im Liter 12.5 g bezw. 0.125 g H_2O_2), übereinstimmend ein Sinken des Potentials beim Übergang von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, ein Steigen beim Rückweg ein. Wir mafsen in den sauren Lösungen in folgender Reihenfolge (Bedeutung der Zahlen wie zuvor):

a.	12.5	+0.039
b.	0.125	+0.055
c.	12.5	+0.035
d.	0.125	+0.056 ¹

¹ Mit anderen platinieren Platinelektroden ausgeführte zahlreiche Messungen, bei welchen Schwefelsäure (1 : 10) mit 10.35 g und 0.1035 g H_2O_2 im Liter benutzt wurde, bestätigten durchweg das qualitative Resultat, zu dessen Kontrolle sie unternommen waren. Immer erwies sich die Elektrode in der konzentrierteren Wasserstoffsperoxydlösung negativer. Ihr Potential ging hinauf, wenn die wasserstoffsperoxydreichere Schwefelsäure mit der wasserstoffsperoxydärmeren vertauscht wurde und kehrte mit Abweichungen, die nur tausendstel Volt betragen, auf den früheren Stand zurück, wenn wieder die wasserstoffsperoxydreichere Säure als Elektrolyt benutzt wurde. In quantitativer Hinsicht zeigten sich Abweichungen, denen wir nicht näher nachgegangen sind. Die Elektroden zeigten Potentiale in der konzentrierteren Wasserstoffsperoxydlösung, welche gegen die im Text genannten Zahlen 0.04—0.06 höher lagen und auch der Abstand des Potentials in der wasserstoffsperoxydreicheren Lösung von dem in der wasserstoffsperoxydärmeren war gröfsere (0.05 bis 0.06 Volt). Im Anschluß daran erneute Messungen mit einer blanken Elektrode (20 qcm), bei welchen dieselbe Schwefelsäure mit 10.35 bezw. 0.1035 g H_2O_2 im Liter benutzt wurde, führte zu Zahlen, welche von den im Text genannten Werten für das Platinblech von 34 qcm nur um tausendstel Volt abwichen. Den Gang des Goldpotentials, welches in der konzentrierteren Lösung positiver ist, fanden wir ebenfalls bei erneuter Messung bestätigt (z. B. Lösung mit 10.35 g H_2O_2 + 0.096, mit 0.1035 g + 0.085). Es sei noch hinzugefügt, dafs alle Wasserstoffsperoxydlösungen durch Vermischen von Schwefelsäure 1 : 5, Wasser und einer Wasserstoffsperoxydlösung bereitet wurden, deren Eigengehalt an Säure nur 0.3 % betrug, also aufser Betracht fiel.

In der alkalischen Lösung waren die nur qualitativ verfolgten Änderungen noch größer.

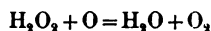
Zur weiteren Bestätigung verglichen wir noch die Änderungen im Potential eines Bleches von 10 qcm aus reinem blanken Gold, mit denen unserer platinieren Elektrode. Am Gold tritt die Katalyse stark zurück; damit übereinstimmend wächst das Potential mit der Wasserstoffsperoxydkonzentration.

Wir mafen z. B. in den sauren Lösungen:

0.125	+0.069 (Gold)
12.5	+0.116 „
12.5	+0.037 (Platin).

Ferner fanden wir, indem wir die Gold- und die platinieren Platin-elektrode in verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure bei successivem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd neben einander beobachteten, daß das Goldpotential bei jedem Zusatz stieg, das Platinpotential fiel. Es ist dabei anzumerken, daß die Goldpotentiale manchmal Unregelmäßigkeiten aufwiesen, die sich dadurch beseitigen ließen, daß das Gold herausgenommen, abgespült, schwach geglüht, wieder eingehängt und dann mehrere Minuten vor der erneuten Messung gewartet wurde.

Was nun die Frage anlangt, ob es wahrscheinlich oder unwahrscheinlich ist, daß Wasserstoffsperoxyd, sofern es durch Addition von Hydroxylionen anodisch entsteht, auch im Elektrolyten eine nachweisbare Konzentration erreicht, so schien uns von Belang, ob die nach der Gleichung



unter Zerstörung des Superoxyds ablaufende Reaktion mit dem Anodensauerstoff sich noch bei verschwindend kleinen Wasserstoffsperoxydkonzentrationen prompt vollzöge. Man wird offenbar das Auftreten nachweisbarer Mengen im Elektrolyten um so weniger erwarten dürfen, je rascher Spuren von Wasserstoffsperoxyd eine anodisch polarisierte Elektrode depolarisieren.

Wir polarisierten, um diese Verhältnisse zu beleuchten, eine blanke Platinplatte von 20 qcm Oberfläche anodisch, indem wir einen Akkumulator jeweils 2 Minuten auf das System



wirken ließen. Beide Lösungen kommunizierten durch einen Heber. Nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes verfolgten wir mittels kapillarelektischer Messung den Abfall des Platinpotentials

gegen $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \frac{1}{10}\text{K}_2\text{SO}_4$. Es ergaben sich sehr große Unterschiede, wenn die Schwefelsäure einmal wasserstoffsperoxydfrei, das anderemal mit einer Spur Wasserstoffsperoxyd versetzt war. Wir geben aus der größeren Anzahl in ihrem Resultat gleichartiger Beobachtungsreihen zwei, bei denen die Konzentrationen des Wasserstoffsperoxyds so gering waren, daß man bei Anstellung der Titansäurereaktion kaum mehr das Vorhandensein des Superoxyds erkennen konnte.

Wir verzeichnen unter *A* Potentiale des Platins gegen die Quecksilberoxydulsulfatelektrode, unter *T* die Zeiten in Sekunden, gerechnet von der Unterbrechung des polarisierenden Stromes an, binnen welcher der Abfall bis zu diesem Potentiale erfolgte

ohne H_2O_2 :				mit Spur H_2O_2 :			
<i>A</i>	<i>T</i>			<i>A</i>	<i>T</i>		
+0.428	7	2	4	+0.423	—	—	—
+0.392	29	18	25	+0.388	6	8	6
+0.356	99	86	93	+0.351	21	24	20
ohne H_2O_3 :				mit Spur H_2O_3 :			
<i>A</i>	<i>T</i>			<i>A</i>	<i>T</i>		
+0.420	26	32		+0.410	2	1	1
+0.385	99	100		+0.375	8	8	13
+0.350	mehrere Minuten			+0.340	30	33	42

Man erkennt aus diesen Daten, daß die geringsten, mit der Titansäurereaktion nachweisbaren Wasserstoffsperoxydkonzentrationen mit dem Sauerstoff an Platinoberflächen nicht dauernd verträglich sind. An der Kathode entstehendes oder durch sekundäre Prozesse in der Lösung (z. B. Zerfall der Überschwefelsäure) gebildetes Wasserstoffsperoxyd wird an der Anode, der es durch Diffusion und Flüssigkeitsströmungen nur langsam zugeführt wird, nicht leicht bis auf un wahrnehmbare Mengen zerstört werden. Daß aber Wasserstoffsperoxyd an einer Platinanode, wenn es anodisch aus je zwei Hydroxylionen entsteht, der Vernichtung durch die sekundäre Reaktion mit dem Sauerstoff in nachweisbarem Betrage entgehen sollte, scheint unwahrscheinlich.

Die eigentümlichen Verhältnisse bei der anodischen Polarisation von Platin haben vielfach Behandlung gefunden. In jüngster Zeit haben NERNST¹ und GLASER eine wesentliche Klärung durch ihre wertvolle Untersuchung über den Gang der Polarisationskurven

¹ NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 1547. GLASER, *Zeitschr. Elektrochemie* 1898, 398.



herbeigeführt. NERNST hat dabei dem Verlauf des untersten Stückes der Polarisationslinien durch Annahme einer doppelten Dissoziation des Wassers eine anschauliche Deutung gegeben. Es will uns der Prüfung wert scheinen, ob sich nicht auch die Annahme einer doppelten Vereinigungsweise der Hydroxylionen — zu Wasserstoff-superoxyd und zu Wasser plus Sauerstoff —, die an und für sich ungemein naheliegend erscheint, unter Berücksichtigung der erläuterten Beziehungen von Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff an Platinelektroden zur Erklärung des Kurvenganges verwerten läßt.

Nachschrift.

Ein Aufsatz von OETTEL,¹ der während des Druckes dieser Mitteilung erscheint, beschäftigt sich in einem Nachwort mit der theoretischen Deutung, welche ich in dieser Zeitschrift den experimentellen Ermittlungen OETTEL's gegeben habe.

OETTEL scheint geneigt, sekundären Prozessen mehr Einfluß bei der Chloralkalielektrolyse zuzuschreiben, als ihnen in meinen Auseinandersetzungen eingeräumt ist. Ich bemerke, daß ich die Möglichkeit nicht bestritten habe, daß solche Vorgänge bei der Hypochlorit- und Chloratbildung mitwirken.² Wenn ich sie nicht näher berücksichtigt und lediglich die Vereinigung differenter Anionen im Entladungsmomente für die Deutung der Vorgänge herangezogen habe, so geschah es, weil die Phänomene in dieser Betrachtungsweise durchsichtiger erscheinen und das Material an Versuchen, welches vorlag, keinen zureichenden Anlaß bot, einen verwickelteren Reaktionsmechanismus anzunehmen.

In dem einleitenden Passus meiner Darlegungen³ hat OETTEL mißverständlich einen Vorwurf gegen seine Arbeitsweise gesehen, während derselbe lediglich eine Ablehnung der Darstellungsweise enthält, deren sich OETTEL nach dem Muster älterer elektrochemischer Untersuchungen bedient.⁴ Ich bin ganz mit OETTEL ein-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 4.

² Vergl. auch meinen „Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“ (München 1898), S. 427 ff.

³ S. 329: In Rücksicht auf die

⁴ Nähere Erläuterung und Begründung dieser Ablehnung siehe auch S. 430 des eben citierten Grundrisses.

verstanden, daß seine gasanalytische Untersuchungsmethode, deren auch wir uns bedienen und die wir ausdrücklich als von ihm herührend bezeichneten, „die an jedem der Pole vor sich gehenden Reaktionen kontinuierlich und quantitativ zu verfolgen ermöglicht hat“.

In einem beiläufigen Punkte habe ich OETTEL's Ausführungen auf Grund eines Mißverständnisses angefochten. OETTEL sagt:¹ „Dieses Verhalten (Steigerung der Wasserzersetzung bei Verringerung der Anodenstromdichte) ist nicht befremdend, wenn man bedenkt, daß die Wasserzersetzung eine elektromotorische Kraft von 1.7 Volt, die Zersetzung des Chlorkaliums eine elektromotorische Kraft von 2.3 Volt erfordert.“ Ich habe dies dahin verstanden, daß die Zersetzungspunkte von Chloralkali und Schwefelsäure verglichen werden sollten, während OETTEL, wie er in seiner Erwiderung hervorhebt, Chloralkali und Ätzalkali im Sinne hatte. Wenn im Anschluß daran OETTEL die Anschauung festhält, daß die wirkliche Zersetzungsspannung einer Chloralkalilösung nicht 1.95, sondern 2.3 Volt sei und sich dafür auf LORENZ² beruft, so liegt sichtlich nur ein Wortstreit vor, denn LORENZ bezeichnet in der angezogenen Arbeit unter Benutzung der herkömmlichen Begriffsbestimmung den Wert 1.95 Volt als den der Zersetzungsspannung, während OETTEL dieses Wort mit Umprägung seiner Bedeutung zur Bezeichnung der Gegenkraft des Systems

Chlorgas | Chloralkali : Ätzalkali | Wasserstoff

verwenden will, welches bei der Elektrolyse von Chloralkalilösung mit Diaphragma sich rasch herausbildet. In Rücksicht auf die Verhältnisse an der Kathode ist leicht einzusehen, daß man bei Betrachtungen über Chlor- und Sauerstoffentladung von dem Werte 1.95 Volt auszugehen hat, wenn man ein neutrales Alkalisulfat zum Vergleich nimmt, während man von dem LORENZ'schen Werte 2.23 auszugehen hat, wenn man Chloralkali und Ätzalkali vergleicht. Dabei ist im letzteren Falle das Kontaktpotential Chloralkali | Ätzalkali für genauere Betrachtungen zu berücksichtigen und der Hydroxylkonzentration Rechnung zu tragen. Durch die von mir bevorzugte Benutzung der NERNST'schen Einzelwerte vereinfacht man diese Komplikationen.

In dem gleichen Hefte der „Zeitschr. für Elektrochemie“ teilt WINTLER Versuche über die Elektrolyse von Chloralkalien mit.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 479.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 248.

Zu den Darlegungen des Verfassers, welcher anscheinend von den Untersuchungen, die ich mit S. GRINBERG¹ mitgeteilt habe und von den Darlegungen im XI. Kapitel meines im Frühjahr erschienenen Grundrisses der technischen Elektrochemie noch nicht Kenntnis genommen hat, begnüge ich mich hier anzumerken, daß im Anodenraum einer Diaphragmenzelle bei der Kochsalzelektrolyse alkalische bzw. saure Reaktion durch die Wanderung der Ionen nach folgendem Schema bedingt ist:

a. Saure Reaktion tritt ein, wenn von Anionen nur Chlorionen zuwandern, während an der Anode Sauerstoff (frei oder gebunden als Kohlensäure oder Kohlenoxyd) abgeschieden wird.

b. Alkalische Reaktion tritt ein, wenn von Anionen neben Chlorionen Hydroxylionen zuwandern, während nur Chlor an der Anode entbunden wird.

Den zweiten Fall habe ich Seite 468 des gedachten Buches (siehe auch S. 442) genauer darlegt, der erste ist sichtlich lediglich eine Umkehrung des zweiten.

HABER (12. Juli 1898).

¹ *Z. anorg. Chem.* 16, 198, 329, 438 und 17, 164 unten.

Karlsruhe, Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1898.

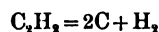
Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate.¹

Von

HUGO ERDMANN und PAUL KÖTHNER.

I. Graphit aus Acetylen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt metallisches Kupfer selbst in feinverteiltem Zusande auf Acetylen nicht ein; bei hoher Temperatur beobachtet man dagegen eine sehr eigentümliche katalytische Wirkung des Metalles. Während die Zersetzungstemperatur des reinen Acetylens bei 780° liegt, läßt sich nämlich der Zerfall des Acetylens, der nach der Gleichung:



erfolgt, in Gegenwart von Kupfer bereits bei sehr viel niedriger Temperatur erzielen. Füllt man ein Porzellanschiffchen mit Kupferpulver, bringt es in ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glase und leitet reines Acetylgas darüber, so genügt ein Erhitzen im Verbrennungsofen bei kleinen Flammen bis zur kaum eben beginnenden Rotglut (400—500°), um den Zerfall des Acetylens nach der oben gegebenen Gleichung einzuleiten. Da diese Umsetzung aber nur in direktem Kontakt mit dem Metall und bei geeigneter Temperaturregulierung sehr langsam erfolgt, so scheidet sich der Kohlenstoff in krystallisiertem Zustande ab. Das Kupferpulver in dem Schiffchen bedeckt sich mit kleinen, aber äußerst lebhaft glänzenden Krystallen, welche sich bei der mikroskopischen Untersuchung als Graphit erweisen. Bemerkenswert erschien uns bei dieser Reaktion, daß die Bildung des Graphits hier bei einer relativ niedrigen Temperatur

¹ Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sind größtenteils bereits im Jahre 1895 ausgeführt worden; die Resultate wurden in einer akademischen Schrift, die im Frühjahr 1896 erschien, kurz niedergelegt. (P. KÖTHNER, Inaugural-Dissertation. Halle 1896, S. 24—31.)

erfolgt; indessen war auch dies für uns nicht ohne Analogie. Als vor 10 Jahren Hydroxylverbindungen des Naphtalins zur Umwandlung in Amidoverbindungen mit konzentriertem Ammoniak in eisernen Röhrenautoklaven auf 250—300° erhitzt wurden,¹ schieden sich aus der wässerigen Lösung fast regelmässig, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, Graphitkryställchen aus, welche freilich nicht so schön ausgebildet waren wie die nun als Acetylen erhaltenen, sondern meistens Krystallgerippe darstellten und immer wieder den für das hexagonale System charakteristischen Winkel von 60° zeigten, ähnlich wie dies bei wohlgeformten Schneekrystallen der Fall ist. Dem Umstand, dass diese Graphitkrystalle sich immer nur an der Kupferdichtung des eisernen Autoklaven vorfanden, war damals keine besondere Bedeutung beigemessen worden; nach unserer Beobachtung über die katalytische Wirkung des Kupfers auf das Acetylen tragen wir aber kein Bedenken mehr, auch jene Graphitbildung aus Naphtalinderivaten einer Kontaktwirkung des Kupfers auf die aromatischen Verbindungen (welche ja zu dem Acetylen in nahen Beziehungen stehen) zuzuschreiben.

Das soeben zur Veröffentlichung gelangende Verfahren von BERGMANN zur Gewinnung von Graphit durch Erhitzen von Acetylen oder Calciumkarbid unter Druck mit wässriger Wasserstoff-superoxydlösung² erinnert lebhaft an diese unsere älteren Beobachtungen.

II. Eine neue Kupferverbindung des Acetylens.

Lässt man die Einwirkung des Acetylgases auf Kupferpulver bei sehr mässiger Temperatur (unter 250°) vor sich gehen, so bildet sich kein Graphit, sondern eine höchst merkwürdige Kupferacetylenverbindung von hellbrauner Farbe, die sich in äusserst voluminösen, zarten Flocken ansetzt. Es ist aber ausserordentlich schwer, diese merkwürdige hellbraune Verbindung aus Kupfer in grösserer Menge zu erhalten, da das Kupferpulver bei niedriger Temperatur von dem Gase nur sehr langsam angegriffen wird, bei höherer Temperatur der hellbraune Körper sich aber im Acetylenstrom unter starker Lichtentwicklung in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Kocht man etwas von dem hellbraunen Körper mit verdünnter Salzsäure

¹ ERDMANN, „Die Konstitution der isomeren Naphtalinderivate“ (*Lieb. Ann.* [1888] 247, 307—380), S. 361 ff.

² BERGMANN (D.R.P. 1898), vergl. *Zeitschr. Acetylen in Wissenschaft und Industrie* 1898, 101.

und filtriert in Natronlauge, so fällt sofort aus dem farblosen Filtrat gelbes Kupferhydroxydul, ein Beweis, daß hier eine Cuproverbindung vorliegt. SOEDERBAUM¹ hat bekanntlich neuerdings gezeigt, daß unter anderen Bedingungen das zweiwertige Kupfer mit Acetylen braune explosive Cupriverbindungen zu bilden imstande ist, diese sind von unserer Cuproverbindung in ihrem Verhalten völlig verschieden. Es lag nun nahe, zur Darstellung der Cuproverbindung im größeren Maßstabe nicht von metallischem Kupfer, sondern von dem leichter angreifbaren Kupferoxydul auszugehen, welches beim Zugeben von Natronlauge zu einer siedenden Lösung von Kupfersulfat mit Traubenzucker in feinverteilter Form erhalten wird.

In 4 weite Glasröhren von 40 cm Länge und 2 cm Durchmesser wurde etwa 1 g Kupferoxydul möglichst gleichmäßig verteilt, die Röhren in einen Bombenofen geschoben und derartig durch T-Stücke mit dem Acetylenentwicklungsapparat verbunden, daß der Gasstrom in alle 4 Röhren zugleich und in derselben Richtung eintreten konnte. An den anderen Enden der Röhren waren ähnliche T-Rohre angebracht, durch welche das überschüssige Gas austrat und verbrannt wurde. Der Ofen wird auf 230° erhitzt und ein lebhafter Acetylenstrom durch die Röhren geschickt; nach 9 Stunden kehrt man die Richtung des Stromes um und leitet weitere 9 Stunden das Acetylen von der anderen Seite in die Röhren. Wenn man nach Ablauf dieser Zeit die Röhren herausnimmt, so findet man sie sämtlich vollständig angefüllt mit einem gleichmäßig hellbraunen Körper, der, wenn man ihn heraus befördert, einen Raum von nahezu 300 ccm erfüllt. 7 g des Körpers brauchen annähernd den Raum von 300 ccm. Neigt man das Gefäß, in dem sich diese merkwürdige Verbindung befindet, so giebt sie ebenso leicht jeder Bewegung nach, wie eine Flüssigkeit.

Man konnte versucht sein, anzunehmen, daß dieser Körper keine einheitliche Zusammensetzung habe, sondern im Wesentlichen aus einer hellen Modifikation des Kohlenstoffes bestehe, wie sie MOISSAN gelegentlich in der Hand gehabt hat. Aber sowohl die analytischen Ergebnisse als auch das sonstige chemische Verhalten der Substanz schlossen diese Deutung vollständig aus. Es wurden Analysen von verschiedenen Präparaten gemacht, welche so gut übereinstimmende Werte lieferten, daß wir kein Bedenken tragen,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1897) **30**, 814.

diese hellbraune Kupferacetylenverbindung als eine einheitliche, freilich sehr komplex zusammengesetzte Verbindung anzusprechen.

Da die neue Verbindung so ungemein leicht und voluminös ist, so mußten zwei möglichst große Porzellanschiffchen vollständig damit angefüllt werden, um Mengen von etwa 0.1 g zur Elementaranalyse in ein Verbrennungsrohr einzuführen; die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt und außer dem gebildeten Kohlendioxyd und Wasser auch das in den Schiffchen zurückbleibende Kupferoxyd zur Wägung gebracht. So erhalten wir bei verschiedenen Präparaten (I—III) sehr gut übereinstimmenden Zahlen; durch Abrauchen mit Schwefelsäure wurde bei einem vierten Präparat der Kupfergehalt etwas niedriger gefunden.

- I. 0.0558 + 0.0660 g gaben 0.3463 g CO₂ und 0.0626 g H₂O.
 II. 0.0400 + 0.0586 g gaben 0.2789 g CO₂ und 0.0499 g H₂O.
 ferner 0.0153 g CuO.
 III. 0.0375 + 0.0434 g gaben 0.2295 g CO₂ und 0.0418 g H₂O,
 ferner 0.0126 g CuO.
 IIIa. 0.0375 g gaben 0.0058 g CuO.
 IIIb. 0.0434 g gaben 0.0068 g CuO.
 IV. 0.0574 g gaben 0.0208 g CuSO₄.

	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IIIa.	IIIb.	IV.
C	77.56	77.13	77.38	—	—	—
H	5.72	5.63	5.75	—	—	—
Cu	—	15.55	15.73	15.63	15.82	14.40

Diese analytischen Ergebnisse würden auf die Formel C₄₄H₆₄Cu₃ passen; es liegt uns aber ferne, auf Grund unserer kleinen Reihe von Analysen eine so komplexe Zusammensetzung für sicher erwiesen anzusehen. Für eine hochmolekulare Zusammensetzung unseres Acetylenkupfers spricht aber auch sein Verhalten bei der Destillation mit Zinkstaub (vergl. unten Abschnitt VI). Beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure geht das Kupfer allmählich vollständig in Lösung; in der Flüssigkeit läßt sich dann Kupferchlorür nachweisen. Von den bisher dargestellten zahlreichen Kupferacetylenverbindungen¹ unterscheidet sich unser hellbraunes Acetylenkupfer charakteristisch

¹ Vergl. BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* [4] (1866) **9**, 385; BLOCHMANN, *Lieb. Ann.* **143**, 174; ROEMER, *Lieb. Ann.* **233**, 182; LIUBAWIN, *Journ. russ. chem. Ges.* **17**, 252; KEISER, *Amer. Chem. Journ.* (1893) **15**, 535—539; SOEDERBAUM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1897) **30**, 760 und 814.

durch das Fehlen jeder brisanten Eigenschaft; es ist auf keine Weise zur Explosion zu bringen, trotzdem sein Acetylengehalt so außerordentlich viel größer ist als der des „Kupferacetylid“ von SÖDERBAUM, welches im Durchschnitt seiner Analysen $66\frac{1}{2}\%$ Kupfer enthielt.

III. Verhalten einiger Metalle gegen Acetylen gas.

Außer dem Kupfer haben wir noch einige andere Metalle mit Acetylen behandelt. Die Karbide der Alkalimetalle vertragen keine hohe Temperatur: Natrium geht beim vorsichtigen Erwärmen im Acetylen gas in eine weiße Verbindung über, welche, wenn die Temperatur auf 190° gehalten wird, nach MATIGNON die Zusammensetzung C_2HNa besitzt, aber schon beim Erhitzen auf $210\text{--}220^{\circ}$ nach der Gleichung:



weiter verändert wird unter Bildung eines Natriumkarbids, das aber bei hoher Temperatur wieder zerfällt. Noch schwerer ist es, die Einwirkung des Acetylen gas auf die Metalle der Kaliumgruppe so zu mäßigen, daß Verbindungen von konstanter Zusammensetzung erhalten werden. Als wir z. B. metallisches Rubidium in einem Aluminiumschiffchen¹ im Verbrennungsrohr unter Überleiten von Acetylen gas vorsichtig erwärmten, kam das Metall schon bei ganz niedriger Temperatur in wallende Bewegung, wurde gelb, braun, erglimmte kurz darauf dunkelrot und war dann schwarz und bröcklich; dabei zersetzte sich das Acetylen unter reichlicher Abscheidung von Kohle. Das Produkt entwickelte, mit Wasser gekocht, Acetylen, war aber derartig mit Kohle verunreinigt, daß eine nähere Untersuchung wenig Interesse zu bieten schien.

Bei einigen anderen Metallen, die wir noch untersuchten, haben wir die Bildung von Acetylenverbindungen nicht mit Sicherheit feststellen können. Zinkstaub wird bei der Zersetzungstemperatur des Acetylen gas oberflächlich schwarz; eine Verbindung scheint aber nicht zu entstehen. Eisen wird gar nicht angegriffen, doch begünstigt es die Bildung von Kondensationsprodukten des Acetylen gas, übt also eine katalytische Wirkung aus, wenn auch in anderer Weise als das Kupfer: beim Kupfer ist das Produkt der katalytischen Wirkung Graphit (vergl. oben Abschnitt I), beim Eisen sind es ölige Kohlen-

¹ Aluminium ist in diesem Falle das beste Gefäßmaterial, da es von metallischem Rubidium gar nicht angegriffen wird (vergl. ERDMANN und KÖTNER, „Über Rubidiumdioxid“, *Lieb. Ann.* [1896] 294, 63).

wasserstoffe. Quecksilber, im Acetylenstromeer hitzt, bleibt metallisch glänzend. Steigert man die Temperatur bis zur Destillation des Metalls, so bildet sich an den kälteren Rohrwandungen in sehr geringer Menge ein graues, pulveriges Sublimat, welches aber mit Wasser kaum merklich Acetylen entwickelt.

IV. Verhalten des Acetylens gegen Metallsalzlösungen.

Wir haben eine Anzahl von Metallsalzlösungen auf ihr Verhalten gegen Acetylen gas geprüft und geben die erhaltenen Resultate gerade so wieder, wie sie vor zwei Jahren in der Dissertation von P. KÖTHNER¹ beschrieben worden sind.

Thalliumsulfat: kalt und heifs keine Fällung, auch nicht auf Zusatz von essigsauerm Natron und Natronlauge.

Alkalische Bleilösung: keine Fällung.

Cadmiumnitrat: kalt und heifs keine Fällung, auch nicht auf Zusatz von essigsauerm Natron.

Goldchlorid: die Lösung wird dunkelrotviolett, dann fällt ein schwarzer Niederschlag. Beim Erhitzen geht der Niederschlag in metallisches Gold über unter Entwicklung eines stechenden Aldehydgeruches (Paraldehyd?).

Palladiumchlorid: Schon in der Kälte sofortige Fällung eines hellbraunen, flockigen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlages; gleichzeitig tritt ein stechender Aldehydgeruch auf.

Platinchlorid: kalt und heifs keine Fällung, ebenso verhalten sich Iridium und merkwürdigerweise auch das sonst so leicht reduzierbare Rhodium.

Kupfersulfat: keine Fällung, weder kalt noch heifs. Mit Natriumacetat versetzt fällt langsam, aber wohl vollständig ein braunroter Niederschlag. Eisen (2- und 3 wertig), Nickel, Kobalt werden nicht niedergeschlagen.

Silbernitrat: es fällt sofort ein weifser Niederschlag, der durch Licht schnell dunkler wird.

Quecksilberoxyd in essigsaurer Lösung: weifser Niederschlag.

Da die Einwirkung des Acetylens auf Silbernitrat bereits von E. H. KEISER,² diejenige auf Kupfersulfatlösung neuerdings von SÖDERBAUM³ näher untersucht worden ist, so beschreiben wir zunächst

¹ „Über Rubidium“. Anhang: Einige Beobachtungen über Acetylen (Inaugural-Dissertation, Halle a./S. 1896).

² *Amer. Chem. Journ.* (1892) 14, Heft 4; (1893) 15, 535.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1897) 30, 760, 814 und 902.

die Resultate, welche wir mit Quecksilbernitratlösung erhalten haben. Läßt man auf kalte Merkurinitratlösung Acetylen einwirken, so fällt eine Merkurverbindung heraus, welche nach unseren Analysen eine sehr schwankende Zusammensetzung besitzt. Läßt man dagegen das Acetylen in der Wärme einwirken, so bildet sich eine ganz einheitliche, gut krystallisierte Verbindung, welche sich als ein Doppelsalz des Merkurokarbids erwiesen hat.

Merkurokarbidnitrat, $\text{HgC}_2\text{H}_2 + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 703.2$.

Sättigt man eine Lösung von 10 g salpetersaurem Quecksilberoxyd in 100 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salpetersäure in der Hitze mit Acetylen, so fällt ein weißer, feinkrystallisierter Körper von der Zusammensetzung eines Merkurokarbidnitrats $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ aus.

Zur Analyse wurde diese Verbindung in kaltem Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das gebildete Schwefelquecksilber gewogen. Eine neue Portion wurde zwei Tage mit konzentriertem Ammoniak digeriert und die Salpetersäure als salpetersaures Ammonium bestimmt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes wurde im Luftstrom verbrannt, und endlich der Gesamtstickstoffgehalt volumetrisch ermittelt.

0.9124 g gaben 0.9003 g HgS.
 1.0764 g gaben 1.0635 g HgS.
 1.4736 g gaben 0.1646 g NH_4NO_3 .
 1.1443 g gaben 20.70 ccm Stickstoff bei 20.65° und 756.5 mm Quecksilberdruck.
 0.2490 g gaben 0.0350 g CO_2 und 0.0164 g H_2O .
 0.2189 g gaben 0.0310 g CO_2 und 0.0104 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2\text{Hg}_3\text{NO}_4 = 703.2$:		Gefunden:		
Hg	85.23	85.06	--	85.15
N_2O_5	7.67	—	7.59	—
N	1.99	—	2.06	—
C	3.40	3.82	—	3.86
H	0.28	0.73	—	0.53

Die von uns erhaltene Quecksilberverbindung des Acetylens ist also kein freies Quecksilberkarbid, sondern eine Doppelverbindung des Merkurokarbids mit Merkurinitrat. Auch KEISER (a. a. O) erhielt aus Silbernitrat, freilich nur bei Anwendung sehr konzentrierter Lösungen, eine Verbindung von fast ganz analoger Zusammensetzung: $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{AgNO}_3$. Immerhin unterscheidet sich unser Kohlenstoffqueck-

silber-Quecksilberniträt oder Merkurolkarbidniträt von dem KEISER-
schen Silbersalz in bemerkenswerter Weise durch einen Mehrgehalt
von einem Molekül Wasser. Dieses Wasser ist vielleicht nicht un-
wesentlich für die Konstitution der Verbindung; gerade durch diesen
Wassergehalt gewinnt unsere Quecksilberverbindung eine große Ana-
logie mit den von POLECK¹ beschriebenen Quecksilberverbindungen
des Vinylalkohols, die sich aus dem käuflichen Äther durch
Schütteln mit einer Quecksilberoxychloridlösung gewinnen lassen
und durch ihren leichten Übergang in Acetaldehyd charakterisiert
sind. In der That giebt auch unser Merkurolkarbidniträt beim
Kochen mit verdünnten Säuren sofort Aldehyd. Die Bildung des
Vinylalkohols oder des Aldehyds aus Acetylen erfolgt offenbar durch
einfache Wasseraddition:



Das Merkurolkarbidniträt kennzeichnet sich als ein Merkurol-
salz durch die Schwarzfärbung, welche beim Übergießen mit Natron-
lauge sofort eintritt. Erhitzt man es im trockenen Zustande oder
übergießt man es mit konzentrierter Schwefelsäure, so verpufft es
unter Entwicklung roter Dämpfe.

V. Kontinuierliche Bildung von Aldehyd aus Acetylen.

KUTSCHEROFF² hat bereits unter Zuhilfenahme von Quecksilber-
salzen Allylen in Aceton umgewandelt und nachgewiesen, daß diese
Hydratation eine allgemeine Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe mit
dreifacher Bindung ist; KRÜGER und PÜCKER³ haben Acetylen durch
Sublimatlösung niedergeschlagen, die Fällung mit Salzsäure auf dem
Wasserbade erwärmt und den abdestillierenden Aldehyd zu Alkohol
reduziert, um so den „Mineralspiritus“ zu gewinnen, für den man
sich in den letzten Jahren wieder lebhaft interessiert hat. Es ist
auscheinend wenig bekannt, daß die Frage nach der technischen
Möglichkeit der Fabrikation von Alkohol aus mineralischen Pro-
dukten bereits Ende der fünfziger Jahre lebhaft ventilirt worden
ist.⁴ Ob der Schluss, zu dem man damals gelangte, daß nämlich

¹ POLECK und THÜMMEL: „Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Athyl-
äthers“ (*Arch. Pharm.* [1889] 227, 961).

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1884) 17, 13.

³ *Chem. Ind.* 1895, 226.

⁴ Vergl. WAGNER'S *Jahresber. der chem. Technologie* (1856) 2. 245; (1859)
5, 399, 413; (1862) 8, 497; (1863) 9, 539. „

Weingeist aus Äthylen selbst bei billigstem Preise des Ausgangsmaterials (rohes Äthylengas war als Nebenprodukt der Mineralölfabrikation, speziell der Paraffinfabrikation vor Einführung der Gaskraftmaschinen nahezu vollkommen wertlos) sich praktisch zu teuer stelle, auch für die gegenwärtigen Produktionsbedingungen und Hilfsmittel der chemischen Industrie noch zutrifft, mag dahingestellt bleiben. Aber das läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß nach allen bisher bekannten Reduktionsmethoden die Zuführung der zwei Wasserstoffatome, welche das Acetylen neben einem Molekül Wasser aufnehmen muß, um in Alkohol überzugehen, viel zu kostspielig werden wird. Mehr Aussicht auf Erfolg hat aber natürlich die Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch einfache Wasseraddition, da der Aldehyd bis jetzt aus dem Alkohol dargestellt und infolgedessen höher bewertet wird als dieser. Wir haben daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Aldehyd aus Acetylen ausgearbeitet.

Wenn man Acetylen durch eine heiße Mischung von 1 Volumen Wasser mit 2 Volumen Schwefelsäure leitet, so entwickelt sich Crotonaldehyd; mischt man 3 Volumen Schwefelsäure mit 7 Volumen Wasser, dann bildet sich Acetaldehyd; setzt man etwas Quecksilberoxyd zu der Mischung, so gestaltet sich die kontinuierliche Bildung von Aldehyd noch günstiger.

Einer Mischung von 90 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 210 ccm Wasser wurden 20 g Quecksilberoxyd zugesetzt und durch die kochende Lösung Acetylen geleitet. Der Kolben mit dieser Lösung wurde mit Rückflusskühler versehen, an dem sich senkrecht ein mit Wasser von 0° gespeister Kühler anschloß, der seinerseits mit einem Fraktionierkolben in Kältemischung verbunden war zur Aufnahme des bei 20.8° siedenden Aldehyds. Dem Fraktionierkolben schlossen sich noch zwei ebenfalls gekühlte Wasserflaschen mit Wasser an, um nicht verdichteten Aldehyd aufzunehmen. Reiner Aldehyd kondensierte sich nicht, wohl aber zeigten die wässerigen Lösungen, mit Natronlauge gekocht, deutlich die Bildung von Aldehydharz. Durch Titration mit Phenylhydrazin wurde die Ausbeute bestimmt; es wurden erhalten: aus 125 g von 95% igem Calciumkarbid 80 ccm 5% ige Aldehydlösung. Das nicht in Aldehyd umgewandelte Acetylen kann natürlich wiedergewonnen werden.

Der Versuch wurde mit 150 ccm Phosphorsäure vom spez. Gew. 1.15 und 15 g Quecksilberoxyd wiederholt; die Ausbeute ist ähnlich, aber der gewonnene Acetaldehyd scheint reiner zu sein.

VI. Synthese von Naphtenen, von Kresol und von Naphtalin aus Acetylen.

Der Umstand, daß das von uns erhaltene neue Acetylenkupfer (vergl. oben Abschnitt II) gar keine explosiven Eigenschaften besitzt, ergab die Möglichkeit, die Einwirkung des Zinkstaubes auf diese Verbindung in der Hitze zu untersuchen. Mischt man die hellbraune Kupferacetylenverbindung innig mit ihrem fünffachen Gewicht an Zinkstaub und unterwirft das Gemenge im Sandbade oder Metallbade portionsweise der Destillation aus kleinen Retorten, so erhält man ein gelbes Destillat von empyreumatischen Geruche, der lebhaft an den Geruch der kaukasischen Naphta sowie auch an denjenigen der Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers erinnert. Das Gewicht des Destillats beträgt etwa 20% von dem Gewicht der Kupferverbindung. Unterwirft man die von mehreren Operationen gesammelten Destillate nach der Reinigung durch Schütteln mit Natronlauge der fraktionierten Destillation, so geht die Hauptmenge zwischen 190 und 250° als hell grünlichgelbes Öl über, welches durchaus die Eigenschaften der Naphtene zeigt.

Diese Bildung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aus Calciumcarbid darf wohl ein gewisses Interesse beanspruchen, zumal da neuerdings CHARITSCHKOFF¹ der geologischen Entstehung des naphtenreichen kaukasischen Erdöls aus Carbiden wieder sehr lebhaft das Wort geredet hat.

Destilliert man die hellbraune Kupferacetylenverbindung mit Zinkstaub bei hoher Temperatur, z. B. durch rasches Erhitzen in einer Retorte auf freier Flamme, so treten in dem Destillat die Naphtene zurück und es überwiegen die aromatischen Kohlenwasserstoffe, von denen sich das Naphtalin in festem Zustande isolieren läßt. Die in Natronlauge löslichen Anteile des Destillats enthalten im wesentlichen nur Phenole; beim Einleiten von Kohlenensäure trübt sich die alkalische Flüssigkeit und scheidet ein helles Öl ab, welches intensiven Kresolgeruch besitzt. Auch die übrigen Eigenschaften dieses Öls, welches wir nur in geringer Menge in Händen hatten, stimmen damit überein, daß es größtenteils aus Kresol besteht: seine verdünnte Lösung in Wasser wird durch Bromwasser gefällt, und in alkalischer Flüssigkeit kombiniert es mit Diazonaphthionsäure unter Bildung eines bläustichig roten Farbstoffes.

¹ K. W. CHARITSCHKOFF: „Zur Chemie der naphtabildenden Prozesse“ (Mitt. d. russ. phys.-chem. Ges. zu Petersburg, Chem. Abt., 7. Nov. 1896).

Das zu den vorstehenden Versuchen gebrauchte Acetylen gas wurde unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln¹ im KIPP'schen Apparat entwickelt; bezüglich der Reinigung des Gases sei auf anderweitige Publikationen verwiesen.² Das Trocknen geschah durch konzentrierte Schwefelsäure; diese Säure mufs freilich öfters erneuert werden, weil sie sich bei längerer Berührung mit Acetylen gas bräunt und eine dickliche Beschaffenheit annimmt. Auf die Reinheit des Gases übt diese geringfügige Absorption nach unseren Erfahrungen keinen nachteiligen Einflufs aus.

¹ Vergl. H. ERDMANN, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ (Braunschweig, VIEWEG & SOHN, 1898) 441 Seiten.

² Dasselbst, sowie ERDMANN, „Über Calciumkarbid und Acetylen“ (*Zeitschr. für Naturwissenschaften*, Leipzig, C. E. M. PFEFFER, [1895] 68, 257—268).

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1898.

Hyperoxyde.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Der Begriff echte Hyperoxyde wurde von MENDELEJEFF eingeführt, als er zum ersten Male sein periodisches Gesetz vorschlug und auf die Lage der Elemente im periodischen Systeme deutete (im Jahre 1869—71). Nicht alle Elemente, welche Verbindungen des Typus RO_2 bilden, müssen, nach MENDELEJEFF, als Hyperoxyde betrachtet werden; einige von diesen Verbindungen stellen Derivate des Wasserstoffhyperoxyds dar, andere erweisen sich als höhere Oxyde vom Typus des Blei- und Manganhyperoxyds. Echte Hyperoxyde werden nicht nur durch Metalle gebildet (z. B.: Na_2O_2 , K_2O_2 u. s. w.); Säuren sind auch befähigt Verbindungen vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds zu bilden. Letztere Verbindungen dienen eben als Objekt unserer Betrachtungen.

Diese Untersuchungen sollten uns erstens klar machen, ob die Hyperoxyde der Säuren die Fähigkeit haben, sich mit Metallhyperoxyden zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen, und zweitens sollte ein Versuch zur Erläuterung der Konstitution der Hyperoxyde der Säuren, der sogenannten „Übersäuren“, gemacht werden: es sollte nachgewiesen werden, ob sie nach dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds gebildet sind oder nicht.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Übersäuren mit Metallhyperoxyden salzartige Verbindungen bilden, haben wir zuerst die Salze der Überuransäure gewählt und das Verhalten ihrer löslichen Salze zum Aluminiumoxydhydrat und ihrer unlöslichen zur Kohlensäure studiert.¹ Das Verhalten des Natrium- und Lithiumsalzes [$(Na_2O_2)_2UO_4$ und $Li_2O_2(UO_4)_2$] zum Aluminiumoxydhydrat zeigte, dafs

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2902.

das Aluminiumoxydhydrat den quantitativen Zerfall dieser Salze in Metallhyperoxyd und UO_4 bewirkt. Die Kohlensäure hingegen verhält sich zu den Baryumsalzen der Überuransäure: $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4$ und $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2$, wie zu Baryumhyperoxyd, indem Baryumkarbonat und Wasserstoffhyperoxyd gebildet und UO_4 abgeschieden wird, welche letztere sich kurze Zeit lang durch die Wirkung von CO_2 unzersetzt hält. Diese Untersuchungen brachten uns zur Überzeugung, daß auch andere Übersäuren analoge salzartige Verbindungen mit Metallhyperoxyden liefern können. Solche Verbindungen der Überwolfram- und Übermolybdänsäure haben wir bekommen¹ bei der Wirkung abgekühlter Lösungen von Alkalien und H_2O_2 auf abgekühlte Lösungen der Hyperwolframate und Hypermolybdate, die nach der Methode PECHARD'S² erhalten worden waren. Diese Salze: $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{WO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ erwiesen sich als sehr unbeständig, wobei ihre Beständigkeit in einem gewissen Verhältnisse zum Atomgewichte des Elementes, welches die Übersäure bildet, steht. — Das überwolframsaure Kaliumhyperoxyd $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches wir bei der Einwirkung der abgekühlten Lösungen von KOH und H_2O_2 auf Kaliumhyperwolframat erhielten, stellt eine ziemlich beständige Substanz dar; bei raschem Erwärmen bis gegen 80° explodiert es. — Das saure übermolybdänsaure Kaliumhyperoxyd $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ explodiert infolge von Selbsterwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Kaliumsalz der Überchromsäure $\text{KO} \cdot \text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, welches WIEDE³ bekommen hat, weist auch starke explosive Eigenschaften auf und scheint nach seiner Beschreibung noch unbeständiger zu sein, als das Übermolybdänsäuresalz. Das saure überwolframsaure Natriumhyperoxyd $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zersetzt sich beim Erwärmen mit schwachem Verpuffen; dieses Salz sowie auch das Salz der Zusammensetzung $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ist weniger beständig als das Kaliumsalz. Das entsprechende Natriumsalz der Übermolybdänsäure konnten wir, seiner Unbeständigkeit wegen, nicht bekommen (schon bei -10° zersetze es sich unter Sauerstoffentwicklung). Alle diese von uns erhaltenen Salze zersetzen sich in Wasser unter Sauerstoffentwicklung, wobei in dieser Zersetzung auch eine solche Reihenfolge bemerkbar ist, wie sie bei der Zer-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 632.

² PECHARD, *Ann. Chim. Phys.* [6] (1893) **28**, 537.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 521.

setzung der lufttrockenen Salze beobachtet wird; außerdem zersetzen sich die Natriumsalze im Wasser energischer. Deshalb verfahren wir bei der Bestimmung des labilen Sauerstoffes derart, daß wir zu bis unter 0° abgekühlter verdünnter Schwefelsäure im voraus eine Quantität der Kaliumpermanganatlösung zusetzten und dann erst die abgewogene Menge Salz zusetzten.

Weiter bewiesen wir, daß TiO_3 mit den Metallhyperoxyden analoge neutrale und basische Salze bildet:¹ $\frac{\text{K}_2\text{O}_4}{\text{K}_2\text{O}_2} \text{TiO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$; $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \text{TiO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{BaO}_2 \cdot \text{TiO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Auf Grund dieser Untersuchungen sind wir zu dem Überzeugung gelangt, daß die Übersäuren salzartige Verbindungen mit den Metallhyperoxyden bilden, deren Beständigkeit mit der Größe des Atomgewichtes des Elementes, welches die Übersäure bildet, in proportionalem Verhältnis steht: mit der Abnahme des Atomgewichtes nimmt auch die Beständigkeit der Verbindungen ab. Außerdem zeigten unsere Untersuchungen ebenfalls, daß Molybdän und Wolfram Übersäuren bilden, welche analoge Zusammensetzung mit den Überuransäuren haben, d. h. MOO_4 und WO_4 . Also stimmen die von uns gefundenen Thatsachen vollständig mit denen, welche PICCINI bei der Untersuchung der Fluoxypermolybdate² und Fluoxyperwolframate³ festgestellt hat, überein, ebenso wie auch mit WIENE'S Untersuchungen,⁴ nach welchen die Überchromsäure die Zusammensetzung CrO_4 hat. Demnach bilden die Elemente, welche zur 6. Gruppe gehören, auch Übersäuren des Typus RO_4 .

Die zweite Aufgabe, welche wir uns bei der Untersuchung der Verbindungen der Übersäuren mit den Metallhyperoxyden gestellt haben, bestand, wie wir schon bereits gesagt haben, in der Erläuterung der Konstitution der Übersäuren. Die Übersäuren und Metallhyperoxyde sind, obgleich sie auch verschiedene Funktionen haben, nach einem Typus, dem Typus H_2O_3 , gebildet.

Wie die einen, so zeigen auch die anderen gleiches Verhalten zu vielen Reagenzien: echte Metallhyperoxyde erzeugen bei der Einwirkung von Säuren H_2O_2 — ganz ebenso verhalten sich auch die Übersäuren. So entsteht aus UO_4 und MoO_4 bei der Einwirkung von

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 678.

² *Z. anorg. Chem.* 1, 51.

³ Ebendasselbst 2, 21.

⁴ l. c.

verdünnter H_2SO_4 (1:3), Wasserstoffsperoxyd aus MoO_4 erst nach einigem Stehenlassen; das von uns hergestellte Natriumsalz der Überborsäure $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ¹ giebt mit verdünnter H_2SO_4 ebenso Wasserstoffperoxyd; bei der Wirkung von Fluorwasserstoffsäure auf TiO_3 , welche zuerst PICCINI bekommen hat,² bildet sich H_2O_2 ; die Überschwefelsäure bildet bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 gleichfalls H_2O_2 ,³ ebenso verhält sich das Kaliumsalz der Überkohlenensäure.⁴ Außerdem entwickeln die meisten der obengenannten Säuren Ozon bei der Wirkung von konzentrierter H_2SO_4 — einige thun es bei gewöhnlicher Temperatur, andere beim Erwärmen; die Natriumsalze der Überborsäure, UO_3 und MoO_4 entwickeln, Ozon bei gewöhnlicher Temperatur; aus der Übertitansäure bemerkt man hingegen bei diesen Bedingungen nur schwache Ozonentwicklung, beim Erwärmen wird sie hingegen reichlicher; das Kaliumsalz der Überschwefelsäure entwickelt ebenso Ozon beim Erwärmen. Dies deutet auf eine Analogie in dem Bau der Übersäuren und des Wasserstoffperoxyds hin, da letzteres mit konzentrierter H_2SO_4 Ozon bildet.⁵

Außerdem zersetzen sich viele Salze der Übersäuren bei der Einwirkung von Wasser gleich den Metallperoxyden, welche unter diesen Bedingungen teilweise in ROH und H_2O_2 zerfallen, je nach der Menge des Wassers;⁶ so zersetzt sich das Natriumsalz der Überborsäure teilweise durch Wirkung von Wasser in Metabor-natrium und H_2O_2 :



Zur Feststellung der Anwesenheit von H_2O_2 in der wässrigen Lösung von NaBO_3 lösten wir letzteres in Wasser, und nach 3- bis 4stündigem Stehenlassen zogen wir die Lösung mit über Natrium destilliertem Äther aus, die ätherischen Auszug wuschen wir zweimal mit destilliertem Wasser und teilten denselben in zwei Teile, in einem wurde H_2O_2 bestimmt, der andere wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, wobei gar kein fester Rückstand verblieb. Das Ammoniumsalz der Überborsäure $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ unterliegt ebenfalls dieser hydrolytischen Dissoziation,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 678 und 955.

² *Jahresber.* **1882**, 350.

³ ELBS und SCHÖNHERR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 214 Ref.

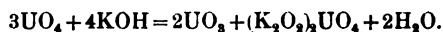
⁴ CONSTAM und v. HANSEN, *Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 137.

⁵ RICHE, *Jahresber. Chem.* **1860**, 66.

⁶ SCHÖNE, *Lieb. Ann.* **193**, 257.

indem es teilweise in H_2O_2 und NH_4BO_2 zerfällt. Dadurch erklärt es sich, weshalb das trockene Salz bei der Lösung stark nach Ammoniak riecht, dadurch erklärt sich ebenfalls, warum beim Zersetzen des Ammoniumsalses in Wasser, welche sich mit Sauerstoffentwicklung vollzieht, wir geringe Mengen NH_4NO_2 gefunden haben, welches sich infolge der Oxydation des Ammoniaks durch Wasserstoffhyperoxyd bildet. Das Manganhyperoxyd wirkt, wie bekannt, katalytisch auf Metallhyperoxyde, wobei sich Sauerstoff entwickelt; ebenso zersetzen sich bei der Einwirkung von Manganhyperoxyd auch die Übersäuren, während bei der Einwirkung ihrer löslichen Salze die Sauerstoffentwicklung sich rascher vollzieht, hingegen bei UO_4 , MoO_4 und TiO_3 , welche in Wasser unlöslich oder fast unlöslich sind, sich Sauerstoff nur langsam entwickelt.

Zum Schlusse wollen wir auf die Thatsache hinweisen, daß der labile Sauerstoff, welcher dem Bestande der Übersäuren zugehört, leicht Alkalien oxydiert, indem er sie in Metallhyperoxyde verwandelt — so z. B. bildet sich UO_3 bei der Wirkung von KOH auf die Überuransäure, und in der Lösung erhält man das Überuransäuresalz nach folgender Gleichung:



Solch ein Verhältnis des UO_4 zu KOH gab FAIRLEY¹ Veranlassung zur Annahme, daß die Überuransäure ein Salz der Säure UO_6 sei, in dem als Base UO_3 fungiert $(\text{UO}_3)_2\text{UO}_6$. Wie wir bei unseren Untersuchungen über die Spaltung der Überuransäuresalze mit Aluminiumoxydhydrat gezeigt haben, kann diese Formel nicht als zutreffend betrachtet und der Überuransäure muß die Formel UO_4 zugesprochen werden.² Ihr Verhalten zu KOH kann auf die Art und Weise erklärt werden, daß hier eine Reduktion von UO_4 zu UO_3 stattfindet, wobei sich das gebildete Metallhyperoxyd mit dem übrig gebliebenen UO_4 verbindet. Ein nämliches Verhalten zu den Alkalien zeigt auch TiO_3 , welches bei der Einwirkung von NaOH teilweise in TiO_2 übergeht, indem sich NaOH in Na_2O_2 verwandelt, welches sich seinerseits mit TiO_3 verbindet und das Salz $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{TiO}_3$ liefert. Wenn man NaBO_3 mit NaOH zusammenbringt, erhält man auch Na_2O_2 . Dieses Verhalten der

¹ Journ. Chem. Soc. 1, 133.

² l. c.

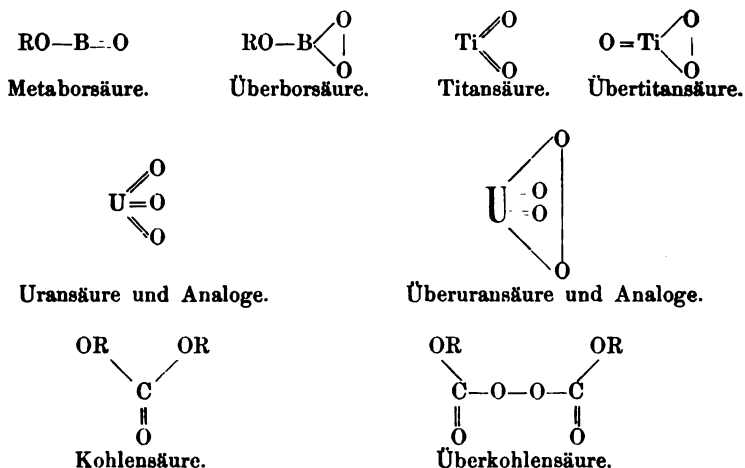
Übersäuren zu den Alkalien beweist, daß sie nach dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds gebildet sind.

Die angegebenen Analogien zwischen Wasserstoffhyperoxyd und den Übersäuren scheinen, nach unserer Meinung, genügend zu beweisen, daß die Übersäuren nach dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds gebildet sind.

Aus allen Formeln, welche für das Wasserstoffhyperoxyd vorgeschlagen worden sind, scheint uns die Formel $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ am wahrscheinlichsten zu sein, da sie zu keiner Veränderung der Valenz des Sauerstoffes zwingt; ausserdem drückt sie die Oxydations- und Reduktionsfähigkeit des Wasserstoffhyperoxyds aus. Dank dieser Formel wird die Erscheinung der Wasserstoffhyperoxydbildung mit Wärmeabsorption (endothermische Reaktion) leichter erklärt, als bei der Annahme der Formel $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} > \text{O} = \text{O}^1$ und $\text{HO} = \text{OH}^2$. Zu Gunsten

der Formel $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ spricht auch die Bildung von HOCl bei der Wirkung von HCl auf H_2O_2 .³

Wenn man für H_2O_2 die Formel $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ annimmt, so kann man die Konstitutionsformeln der Übersäuren folgendermaßen ausdrücken:

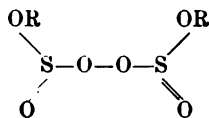


¹ KINGZETT, *Dammer* 1, 432.

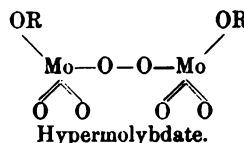
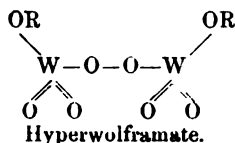
² M. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1476.

³ SCHÖNE, *Lieb. Ann.* 196, 239.

Die Konstitutionsformeln der Hyperwolframate und Hypermolybdate, welche von PECHARD¹ erhalten worden, kann man, gleich der Konstitutionsformel der Überschwefelsäure:²



folgendermassen ausdrücken:



Die Übersäuren des angegebenen Baues, d. h. die Derivate des Wasserstoffhyperoxyds erscheinen als schwache Säuren.³ Dadurch wird ihre Fähigkeit, mit Metallhyperoxyden salzartige Verbindungen zu geben, erklärlich. In der That, wenn sie starke Säuren wären, könnten sie sich nicht mit Metallhyperoxyden vereinigen, sie würden letztere zersetzen und Wasserstoffhyperoxyd bilden. Ausserdem nimmt mit der Zunahme des Atomgewichtes des Elementes, welches Übersäure bildet, die Säurefunktion derselben ab; dadurch wird die Beständigkeit der salzartigen Verbindungen mit Metallhyperoxyden der Übersäuren, deren Atomgewicht am grössten ist, erklärlich. Die Übersäuren aber mit geringstem Atomgewicht bilden entweder unbeständige Verbindungen mit Metallhyperoxyden, oder bilden sie überhaupt nicht, wie z. B. das Bor.

Diese Erscheinung befindet sich in vollständigem Einklange mit dem periodischen Gesetze der Elemente von MENDELEJEFF, nach welchem die basischen und metallischen Eigenschaften den Elementen mit grösserem Atomgewichte zukommen.

Wir halten es auch für angezeigt zu bemerken, dafs der grösste Teil der bis jetzt hergestellten Übersäuren (Überbor-, Übertitan-, Überkohlen-, Übervanadinsäuren,⁴ UO_4 , MoO_4 , WO_4 , VdO_4) von Elementen, welche zu den geradzahligen Reihen gehören, gebildet sind.

¹ l. c.

² ELBS, *Z. angew. Chem.* [2] 1897, 195.

³ PECHARD, *Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 562 und PICCINI, *Z. anorg. Chem.* 12, 171.

⁴ A. SCHEUER, *Z. anorg. Chem.* 16, 303.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1898.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf lösliche Borate.

Von

LOUIS CLEVELAND JONES.¹

Bei dem von MORSE und BURTON² zur Trennung und Bestimmung der Borsäure vorgeschlagenen Verfahren wird zunächst aus einem Gemisch anorganischer Salze die Kohlensäure, Kieselsäure und Borsäure durch Schwefelsäure unter Anwendung von Tropäolin OO als Indikator in Freiheit gesetzt. In der so erhaltenen Lösung, welche nur freie Kohlensäure, Kieselsäure und Borsäure enthält, wird die Kieselsäure durch wasserfreies Kupfersulfat dehydratisiert und unlöslich gemacht. Die Borsäure wird dann mit absolutem Alkohol extrahiert. Zu dieser alkoholischen Lösung wird eine bekannte Menge von Baryumhydroxylösung, und zwar mehr als zur Bildung von Baryummetaborat BaB_2O_4 nötig ist, hinzugefügt. Hierauf wird in die Lösung Kohlensäure eingeleitet unter der Voraussetzung, daß dieselbe nur auf den Überschufs des Baryums einwirkt. Die wässrige Lösung von Baryummetaborat und Baryumkarbonat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz auf einem Dreibrenner geglüht. Das Gewicht der vorhandenen Borsäure läßt sich aus der folgenden Proportion berechnen: (Molekulargewicht der Borsäure — Molekulargewicht von Kohlendioxyd) : (Molekulargewicht der Borsäure) = (Totalgewicht des Rückstandes — theoretisches Gewicht des Baryumkarbonats) : Gewicht der vorhandenen Borsäure.

Da bei dieser Berechnungsweise die Differenz zwischen dem berechneten Gewicht des Baryumkarbonates und dem wirklichen Gewicht des Rückstandes nahezu mit drei multipliziert wird, so ist

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Chem. Journ.* 10, 154.

ohne weiteres klar, daß jeder thatsächliche Fehler in der Methode — welcher Art er auch sei — sich dreifach vergrößert.

Ich habe das beschriebene Verfahren an reiner Borsäure geprüft; doch ist es mir nicht gelungen, ähnliche Resultate wie MORSE und BURTON zu erhalten.

Für die vorliegende Untersuchung wurde eine Borsäurelösung von bekanntem Gehalt durch Auflösen einer gewogenen Menge wasserfreier Borsäure¹ in einem bestimmten Volumen Wasser hergestellt. Eine Lösung von Baryumhydroxyd wurde durch Filtration von Karbonat befreit und ihr Gehalt an freier Basis sodann gewichtsanalytisch durch Fällen des Baryums als Karbonat und jodometrisch nach der Methode von PHELPS bestimmt. Eine gemessene

Versuch	Angewandtes Ba(OH) ₂ berechnet als BaCO ₃ g	Angewandtes B ₂ O ₃ g	Gewicht des Rückstandes bei mehrfach. Glühen g	Gefundenes B ₂ O ₃ g	Fehler g
I.	0.9391	0.2200	1. 0.9860	0.1263	-0.0937
			2. 0.9786	0.1063	-0.1137
II.	0.9318	0.1295	1. 0.9605	0.0744	-0.0523
			2. 0.9558	0.0646	-0.0649
			3. 0.9510	0.0517	-0.0778
III.	0.9253	0.2192	1. 1.0357	0.2972	+0.0780
			2. 1.0248	0.2679	+0.0487
			3. 1.0149	0.2412	+0.0220
			4. 1.0064	0.2183	-0.0009
			5. 0.9975	0.1944	-0.0248
			6. 0.9855	0.1621	-0.0671
IV.	0.7301	0.0810	1. 0.8017	0.1927	+0.1117
			2. 0.7777	0.1281	+0.0471
			3. 0.7642	0.0918	+0.0108
			4. 0.7582	0.0757	-0.0053
			5. 0.7517	0.0582	-0.0228
			6. 0.7482	0.0487	-0.0323
			7. 0.7447	0.0393	-0.0417
			8. 0.7427	0.0339	-0.0471
			9. 0.7422	0.0326	-0.0484
			10. 0.7407	0.0285	-0.0525

¹ Das Präparat war verschiedentlich umkrystallisiert, gewaschen und schließlich auf dem Gebläse gegläht worden.

Menge der Borsäurelösung wurde mit einem Überschufs von Baryumhydroxyd versetzt, dann wurde Kohlensäure eingeleitet und das Ganze zur Trockne verdampft und durch wiederholtes Glühen zur Gewichtskonstanz gebracht. Einige Resultate sind in der vorstehenden Tabelle enthalten.

Offenbar variieren die Resultate mit dem Grade des Erhitzens. Der Rückstand wiegt bald mehr bald weniger, als sich nach der Theorie berechnet, wenn man annimmt, das sich die angewendete Borsäure mit einem Teil des verwendeten Baryumhydroxyds zu Metaborat vereinigt, und das nur der (bekannte) Überschufs des Hydroxyds Kohlensäure aufnimmt. Wirkt dagegen das Kohlendioxyd auch auf das Baryumborat ein, so wird ein Teil der Borsäure in Freiheit gesetzt und die Abweichungen im Gewicht des Glührückstandes erklären sich ungezwungen daraus, das beim Verdampfen der Flüssigkeit sich leicht ein Teil der Borsäure verflüchtigt und das der Rest derselben beim Glühen aus dem Baryumkarbonat wechselnde Mengen von Kohlensäure austreibt. Würde sich die vorhandene freie Borsäure mit dem Baryum des Karbonats wieder vollständig zu Metaborat vereinigen, so würde das schließliche Resultat zu niedrig ausfallen, und zwar zu niedrig um die Menge der beim Verdampfen und Glühen verflüchtigten Borsäure. Diese Annahme trifft nicht zu, denn bei einem Versuch, bei dem 0.25 g Baryummetaborat und 0.5 g Baryumkarbonat zusammengeschmolzen wurden, liefs sich ein Verlust von 0.0871 g konstatieren, ein Beweis, das Metaborat und Baryumkarbonat auf einander unter Entwicklung von Kohlensäure einwirken.

Im Lichte der Versuche von MORSE und BURTON waren diese Resultate so überraschend, das die Frage nach der Zersetzbarkeit des Baryummetaborats durch Kohlensäure einer direkten experimentellen Prüfung unterworfen wurde. Eine bekannte Menge Baryumhydroxyd wurde gelöst und mit etwas mehr als der für das Baryummetaborat berechneten Menge Borsäure versetzt. Die Lösung wurde trocken gedampft und der Rückstand geglüht. Das Gewicht desselben war um 0.0008 g geringer als die Summe der angewandten Mengen von Baryum und Borsäure; zweifellos deswegen, weil der geringe Überschufs der Borsäure beim Verdampfen etwas flüchtig ist. Die ganze aus Metaborat bestehende Masse wurde nun möglichst vollständig in heifsem Wasser gelöst und diese Lösung mit Kohlensäure behandelt. Nach dem Abdampfen wurde der Rückstand geglüht und gewogen. Die Gewichtszunahme zeigt, das eine

Absorption der Kohlensäure stattgefunden hat, dafs jedoch nicht die ganze in Freiheit gesetzte Borsäure sich verflüchtigt.

Versuch	Angewandtes Ba(OH) ₂ berechnet als BaCO ₃ g	Angewandtes B ₂ O ₃ g	Glührück- stand g	Glührück- stand nach der Behandlung mit CO ₂ g
V.	0.8377	0.2990	0.9491	0.9771

Die nach dem Einleiten von Kohlensäure und dem Glühen beobachtete Gewichtszunahme von 0.0280 g stellt das Gewicht der absorbierten Kohlensäure vermindert um die Menge der verflüchtigten Borsäure dar.

Das Baryummetaborat wird also offenbar in Lösung durch Kohlensäure zersetzt; trotzdem schien noch die Möglichkeit vorhanden, die Einwirkung der Kohlensäure so zu regulieren, dafs das Metaborat praktisch nicht angegriffen wird. Um dies zu prüfen, wurde (Versuch VI) auf eine Lösung, die mehr als die zur Bildung des Metaborats nötige Menge Baryumhydroxyd enthielt, unter Umrühren ein Strom Kohlensäure geleitet, bis sich an der Oberfläche kein Niederschlag mehr bildete.

Versuch	Angewandtes Ba(OH) ₂ berechnet als BaCO ₃ g	Angewandtes B ₂ O ₃ g	Gewicht des Rückstandes nach dem Glühen g	Gefundenes B ₂ O ₃ g	Fehler g
VI.	0.7094	0.2070	0.7710	0.1658	-0.0412

Die Abweichung dieses Resultates von der Theorie zeigt, dafs auch unter diesen Versuchsbedingungen das Metaborat von der Kohlensäure angegriffen wird. Der Verlust ist natürlich auf Rechnung der verflüchtigten Borsäure zu setzen.

Es wurde nunmehr der Versuch gemacht, die Menge der eingeleiteten Kohlensäure durch einen Indikator zu messen. Zu einer Lösung von Metaborat, die überschüssiges Baryumhydroxyd enthielt, wurde Phenolphthalein zugesetzt und bis zum Verschwinden der Rotfärbung Kohlensäure eingeleitet (Versuch VII).

Versuch	Angewandtes Ba(OH) ₂ berechnet als BaCO ₃	Angewandtes B ₂ O ₃	Gewicht des Rückstandes nach dem Glühen		Gefundenes B ₂ O ₃	Fehler
	g	g	g		g	g
VII.	0.6073	0.1573	1.	0.6820	0.2011	+0.0438
			2.	0.6783	0.1911	+0.0338
			3.	0.6720	0.1742	+0.0169
			4.	0.6700	0.1688	+0.0115
			5.	0.6655	0.1567	-0.0006
			6.	0.6630	0.1499	-0.0074
			7.	0.6609	0.1443	-0.0130

Die Resultate sind offenbar besser als bei den Versuchen, in denen ein Überschufs von Kohlensäure nicht sorgfältig vermieden wurde. Ein dem letzten ähnlicher Versuch, bei dem die Kohlensäure in eine siedende Lösung eingeleitet wurde, gab annähernd die gleichen Resultate.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht klar hervor, daß eine hinreichend lange Einwirkung der Kohlensäure schliesslich alle Borsäure verdrängen muß, wenn es möglich ist, die letztere ebenso schnell wie sie entsteht, aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Diese Hypothese wird durch den folgenden Versuch bestätigt. Ein kleiner Kolben mit seitlichem Ansatzrohr wurde mit einer Lösung von Borsäure (0.1143 g) und Baryumhydroxyd (0.3227 g) in dem Verhältnis, in dem diese Körper im Metaborat vorhanden sind, beschickt. Die Flüssigkeit wurde sodann fast gänzlich abdestilliert und Methylalkohol (15 ccm) hinzugefügt. In den Kolben, in dem der Methylalkohol durch einen Bunsenbrenner im Sieden erhalten wurde, leitete man nun einen Strom von dampfförmigem Methylalkohol ein, während reine Kohlensäure¹ fortgesetzt den ganzen Apparat passierte. Der Dampf des Methylalkohols, der aus dem Ansatzrohr ausströmte, entzündete sich fortgesetzt an der Flamme eines Bunsenbrenners und die Destillation wurde zwei Stunden lang fortgesetzt, bis in der Flamme keine Spur von Grün mehr zu sehen war. Der Rückstand in dem Kolben, der ursprünglich aus Baryummetaborat bestand, wurde zur Trockne gebracht und auf Borsäure geprüft. Nur eine Spur derselben konnte nachgewiesen werden; und diese war wahrscheinlich durch das unlösliche Baryumkarbonat

¹ Zur Reinigung war die Kohlensäure durch neutrale Silbernitratlösung geleitet worden.

eingeschlossen worden. In einem ähnlichen Versuch, bei dem an Stelle des Baryumborats Borax angewendet wurde, konnte nach einständiger Destillation auf keine Weise eine Spur Bor in dem Natriumkarbonatrückstand nachgewiesen werden. Diese Resultate geben eine Bestätigung der Ansicht von P. GEORGEVIC,¹ daß die starke Absorption der Kohlensäure in Boraxlösungen auf eine Abspaltung der Borsäure durch die Kohlensäure zurückzuführen ist.

Selbstverständlich unterliegt die Verteilung einer Basis zwischen Bor- und Kohlensäure dem Massenwirkungsgesetz, und wenn ein genügender Überschufs der Borsäure über das Baryumhydroxyd vorhanden ist, so sollte die Einwirkung der Kohlensäure unmerklich sein. Diese theoretische Folgerung wurde durch einen Versuch bestätigt, bei dem ca. 1 g Borsäure mit 0.15 g Baryumhydroxyd gelöst wurde. Durch Einleiten von Kohlendioxyd und Kochen konnte in diesem Falle kein Niederschlag hervorgebracht werden. In der That wird gerade die Einwirkung von Borsäure auf eine siedende Lösung von Natriumkarbonat bei dem französischen Verfahren zur Darstellung von Borax angewendet. Andererseits muß der Überschufs von Borsäure, der die Bildung des Karbonats verhindern soll, sehr beträchtlich sein, wenn die Einwirkung der Kohlensäure längere Zeit andauert. So wurde bei einem diesbezüglichen Versuche ein Kohlensäurestrom in eine Lösung von 0.1219 g Borsäureanhydrid und der Hälfte der für Metaborat berechneten Menge Baryumhydroxyd eingeleitet. Beim Kochen fielen aus der Lösung (60 ccm) 90% des vorhandenen Baryums in Form von Karbonat aus.

Betrachtet man die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche, so ist es schwierig zu erkennen, durch welche Versuchsbedingungen MORSE und BURTON die tiefgehende Einwirkung der Kohlensäure auf das Metaborat verhindert, und in welcher Weise sie bei ihrer analytischen Methode die ausgezeichneten Resultate, die sie mitteilen, erhalten haben.

Herrn Professor GOOCH erlaube ich mir für seinen freundlichen Rat, mit dem er mich jederzeit bereitwilligst unterstützt hat, meinen Dank auszusprechen.

¹ *Journ. pr. Chem.* 38, S. 118.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1898.

Die Stellung von Helium, Argon und Krypton im System der Elemente.

Von

WILLIAM CROOKES.¹

Mit 1 Figur im Text.

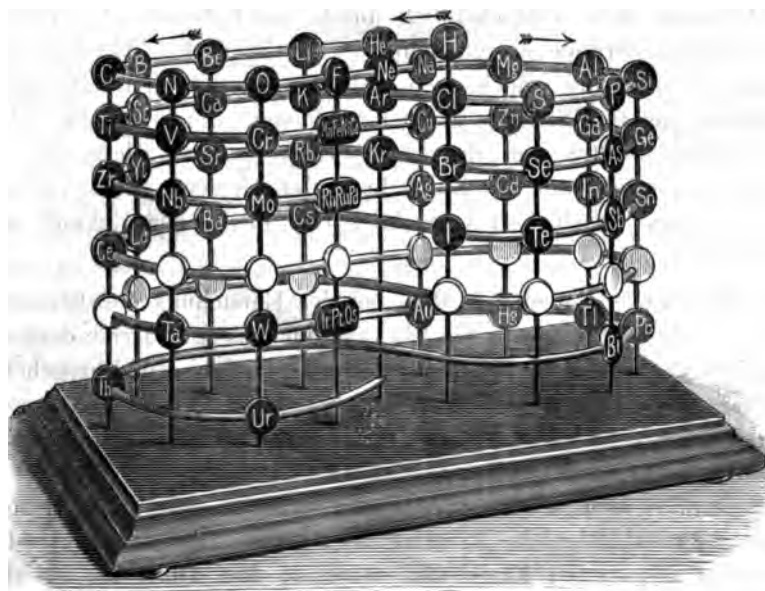
Bei den Versuchen, die Elemente Argon und Helium in das Schema des periodischen Systems der Elemente, das wir dem genialen Scharfsinn von NEWLANDS, MENDELEJEFF und anderen verdanken, einzureihen, ist man auf mannigfaltige Schwierigkeiten gestoßen, und denselben Schwierigkeiten wird man vermutlich beim Krypton begegnen. Als ich vor einigen Jahren den Gedanken von Professor EMERSON REYNOLD, welcher das Schema der Elemente als eine Zickzacklinie darstellte, etwas weiter führte, versuchte ich, eine Anordnung der Elemente im dreidimensionalen Raume zu entwerfen, und führte in einer Sitzung der „Chemical Society“² ein Modell vor, welches meine Anschauungen darstellte. Seitdem habe ich die Stellung einiger der weniger bekannten Elemente in Übereinstimmung mit den neueren Atomgewichtsbestimmungen abgeändert und dadurch die Kurve symmetrischer gestaltet.

Viele der einfachen Thatsachen lassen sich gut erklären, wenn man sich die räumliche Anordnung des Schemas der Elemente als Spirale denkt. Diese Kurve ist jedoch nicht brauchbar, insofern als die Linie, auf der die Elemente angeordnet sind, in jeder Periode zweimal durch einen sowohl in Bezug auf elektrisches als chemisches Verhalten neutralen Punkt hindurchgehen muß. Wir müssen daher eine andere Kurve benutzen. Eine 8-förmige Raumkurve giebt sowohl die Zickzack- als auch die Spirallinie wieder, und erfüllt

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Anrede des Präsidenten vom 28. März 1888.

alle Bedingungen des Problems. Sie kann entstanden gedacht werden durch die gleichzeitige Wirkung dreier einfacher Bewegungen: erstens einer hin- und hergehenden Oscillation (z. B. von Ost nach West), zweitens einer Oscillation, die rechtwinklig zur ersten (also von Nord nach Süd) stattfindet, und drittens einer fortschreitenden Bewegung, die rechtwinklig zu der Ebene der beiden Oscillationen (also etwa abwärts gerichtet) erfolgt und zwar, in ihrer einfachsten Form, mit gleichförmiger Geschwindigkeit.



Ich nehme eine beliebige 8-förmige Kurve, ohne Rücksicht auf ihre spezielle Gestalt, teile dann jede der beiden Schleifen in acht gleiche Teile und fälle von den Teilpunkten Ordinaten, die dem Atomgewicht der Elemente der ersten Periode entsprechen. Die beifolgende Abbildung zeigt eine photographische Aufnahme des Modelles, welches diese Kurve im Raume darstellt; die Elemente folgen hier aufeinander in gleichen Abständen auf der 8-förmigen Spirale, doch ist der Punkt an der Kreuzungsstelle unbesetzt geblieben. Die vertikale Höhe ist in 240 gleiche Teile eingeteilt, und die Atomgewichte von $H=1$ bis $M=239.59$ sind hierauf eingetragen. Jedes Element, welches immer durch eine schwarze Scheibe bezeichnet ist, befindet sich in gleicher Ebene mit seinem entsprechenden Atomgewicht auf der vertikalen Skala. Die Anordnung

der Elemente läßt sich gleichfalls in der Figur erkennen. Die auf den vertikalen Ordinaten untereinander stehenden Elemente sind:

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn.Fe.Ni.Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Br	Kr	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	Rh.Ru.Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
I	—	Cs	Ba	La	Ce	()	()	()	()	()	()	()	()	()
()	—	()	()	()	()	Ta	W	Ir.Pt.Os	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—
—	—	—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—

Der durch Klammern ausgefüllte Zwischenraum zwischen Cer und Tantal wird wahrscheinlich durch die Elemente der Didym- und Erbium-Gruppe eingenommen. Die chemischen Eigenschaften dieser Körper sind jedoch noch nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt, um ihre Stellung fixieren zu können. Sie geben alle farbige Absorbtionsspektren und ihr Atomgewicht liegt innerhalb der angegebenen Grenzen. Die Entdeckung der Elemente, deren Stellung durch einen Strich (—) bezeichnet ist, bleibt der Zukunft vorbehalten.

Wir wollen annehmen, daß bei der Entstehung der Elemente, wie wir sie jetzt kennen, die Wirkung der „vis generatrix“ diagrammatisch dargestellt werde durch eine periodisch hin- und hergehende Bewegung längs eines 8-förmigen Weges, während zugleich eine gewisse Zeit verstreicht und gewisse äußere Verhältnisse, die bei der Bildung der Elemente ihren Einfluß geltend machen (z. B. die Temperatur), sich verändern; (ich habe versucht, diese Veränderungen durch die absteigende Richtung der Kurve darzustellen.) Das Resultat des ersten Kreislaufes möge in dem Diagramm so dargestellt werden, daß man annimmt, die unbekannte „bildende Ursache“ (formative cause) habe längs ihres Weges jene Komplexe verteilt, die wir jetzt als Wasserstoff, Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel und Chlor bezeichnen. Aber die Schwingung des Pendels hört am Ende der ersten Periode nicht auf. Es schreitet auf seinem Wege fort, und wären die Bildungsbedingungen unverändert geblieben, so würde der nächste Elementar-komplex wieder Lithium sein, und der ursprüngliche Kreislauf würde bis ins Unendliche wiederkehren und immerwährend dieselben vierzehn Elemente hervorbringen. Aber in der That bleiben die Bildungsbedingungen nicht ganz dieselben. Diejenigen, welche durch die beiden aufeinander senkrecht stehenden horizontalen Komponenten der Bewegung (etwa die chemische und elektrische Energie)

dargestellt werden, sind nicht wesentlich verändert; aber die durch die Vertikalkomponente dargestellte ist kleiner geworden und so findet nicht eine nochmalige Bildung von Lithium statt, sondern der Komplex, der zu Beginn des zweiten Kreislaufes entsteht, ist der lineare Abkömmling des Lithiums: das Kalium.

Man sieht, dass jede Windung der Lemniskatenspur die neutrale Linie in immer tiefer liegenden Punkten schneidet. Diese Linie ist sowohl neutral in Bezug auf elektrische als auch auf chemische Wirkungen. Elektropositive Elemente werden gebildet auf der nördlichen oder (vom Beschauer der Figur aus) konkaven Hälfte der Schwingung; elektronegative Elemente dagegen auf der südlichen oder konvexen Seite. Die chemische Wertigkeit ist abhängig von dem Abstände des Elementes vom Centralpunkt der Neutralität; einwertige Elemente finden sich im Abstände 1 von demselben, zweiwertige im Abstand 2 u. s. w. Die paramagnetischen Elemente befinden sich auf der linken Seite der neutralen Linie, die diamagnetischen auf der rechten Seite. Mit wenigen Ausnahmen stehen alle metallischen Elemente auf der nördlichen (konkaven) Hälfte.

Bis vor kurzem war dem Chemiker kein Element bekannt, das nicht mehr oder weniger ausgesprochene chemische Eigenschaften besaß. Jetzt haben wir durch die Untersuchungen von LORD RAYLEIGH und Professor RAMSAY einer Gruppe von chemischen Elementen kennen gelernt, welche offenbar, im Gegensatz zu allen anderen Elementen keinerlei chemische Eigenschaften besitzen. Ich wage die Vermutung auszusprechen, daß diese Elemente, Helium, Argon und Krypton, in dem angegebenen Schema ihre richtigen Plätze auf der neutralen Linie erhalten. Helium mit dem Atomgewicht 4 paßt in die neutrale Stellung zwischen Wasserstoff und Lithium; Argon mit einem Atomgewicht von ca. 40 fällt, natürlicherweise auf die neutrale Stelle zwischen Chlor und Kalium; während Krypton mit einem Atomgewicht von ca. 80 seinen Platz zwischen Brom und Rubidium findet.

Betrachten wir jetzt, ob die Anordnung der analogen Elemente in den einzelnen Reihen die richtige ist! C, Ti und Zr; N und V; Be, Ca, Sr und Ba; Li, K, Rb und Cs; Cl, Br und J; S, Se und Te; Mg, Zn, Cd und Hg; P, As, Sb und Bi; Al, Ga, In und Tl. Die Symmetrie dieser Reihen zeigt, daß wir auf der richtigen Spur sind. Sie zeigt auch, wieviele fehlende Elemente noch der Entdeckung harren, und nunmehr dürfte es nicht mehr unmöglich sein,

mit den glänzenden Voraussagungen MENDELEJEFF's in den bekannten Fällen vor Ekasilicium und Ekaaluminium zu wetteifern. Auf der neutralen Linie ist noch Platz für viele Körper, welche wahrscheinlich immer wachsende Dichte und wachsendes Atomgewicht zeigen, bis wir schliesslich zu chemisch inaktiven Körpern im festen Zustande kommen.

In der Figur stehen vier Gruppen von Elementen, welche sehr nahe verwandter sind und welche Professor MENDELEJEFF in die achte Familie seines periodischen Systemes verwiesen hat, unter einander. Es vereinigen sich um das Atomgewicht 57 herum: Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt; um das Atomgewicht 103: Ruthenium, Rhodium und Palladium; während darunter um das Atomgewicht 105 herum Osmium, Iridium und Platin bei einander stehen.

Diese Gruppen stehen ausserhalb der Perioden, weil ihr Atomgewicht sie von den kleinen Perioden, zu denen die anderen Elemente vereinigt sind, ausschliesst; ausserdem weisen ihre chemischen Beziehungen zu einigen Gliedern der benachbarten Gruppen darauf hin, dass diese Körper auch insofern eine ausserperiodische Stellung einnehmen, als ihre Bildung auf Übergangsstufen erfolgte.

Nachschrift vom 22. Juni 1898.

Seit der Niederschrift der obigen Arbeit hat Professor RAMSAY und Herr TRAVERS noch zwei chemisch inaktive Gase entdeckt, welche in der Atmosphäre das Argon begleiten. Sie sind Neon und Metargon genannt worden. Aus den mir von Professor RAMSAY mitgetheilten Daten ist es wahrscheinlich, dass Neon ein Atomgewicht von ca. 22 hat, wodurch es an den Neutralpunkt zwischen Fluor und Natrium zu stehen käme. Metargon soll ein Atomgewicht von ca. 40 haben; ist dies der Fall, so steht es an der dritten neutralen Stelle zusammen mit Argon. Die Stellungen dieser neutralen Elemente habe ich auf dem Diagramm verzeichnet.

London, vorgelegt der Royal Society den 9. Juni 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1898.

Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium.

Von

F. W. KÜSTER.

Anlässlich einer Untersuchung, über welche ich demnächst berichten werde, mußte ich käufliches Jod- und Bromkalium (von KAHLBAUM) auf Reinheit prüfen resp. den Gehalt dieser Salze an Jodkalium und Bromkalium möglichst genau bestimmen.

Das Jodkalium liefs bei der qualitativen Prüfung aufser ein wenig Feuchtigkeit keinerlei Verunreinigungen erkennen, das Bromkalium hingegen enthielt aufser Wasser nicht ganz unbedeutliche Mengen Chlorkalium. Es galt deshalb den Gehalt an letzterem Salze zu ermitteln.

Von den Methoden, welche zur Bestimmung gemischter Bromide und Chloride bekannt sind, giebt nur diejenige ganz genaue Resultate, nach welcher man die Halogene mit Silbernitrat ausfällt und das Halogensilbergemisch durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelt. Da mein Untersuchungsobjekt aufser den Halogenen und dem leicht zu entfernenden Wasser nur noch Kalium enthielt, so lag der Gedanke nahe, ob sich die Verwandlung der Kaliumsalze in die Silbersalze nicht umgehen liefse, ob es nicht schon bei dem Kaliumsalzgemisch gelänge, das Brom durch Chlor zu ersetzen.

In der Litteratur fand ich nur eine diesbezügliche Angabe. Schon vor langen Jahren hat POTILITZIN¹ die Verdrängung von Brom aus Bromiden durch Chlor studiert, da er jedoch in zugeschmolzenen Röhren mit begrenzten Mengen Chlor arbeitete, konnte er immer nur eine teilweise Verdrängung des Bromes beobachten, woraus er schlofs, dafs die Verdrängung bis zu einem gewissen Gleichgewicht erfolge. Versuche über vollständigen Ersatz von Brom und Jod in ihren Alkalisalzen durch Chlor scheinen demnach noch nicht gemacht zu sein. Gelingt aber dieser Ersatz, so wird dadurch die quantitative Analyse von Jodkalium und Bromkalium augenscheinlich sehr vereinfacht und es lohnte sich deshalb, diesbezügliche Versuche anzustellen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 695.

Versuch 1: 2.6963 g Jodkalium, getrocknet bei 150° , wurden im Porzellantiegel so lange im Chlorstrome schwach erhitzt, bis keine Joddämpfe mehr sichtbar waren. Zum Erhitzen diente ein ganz kleines Sparflämmchen, das 5 cm weit vom Boden des Tiegels entfernt war. Dann wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit einer 2 cm hohen, leuchtenden Flamme erhitzt, deren Spitze 3 cm vom Boden des Tiegels entfernt blieb. Zum besseren Einstellen der Flammhöhen diente ein Cylinder aus Glas mit Centimeteerteilung. Der Inhalt des Tiegels wog jetzt 1.2150 g, nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 2 cm-Flamme erhitzt 1.2116 g. Eine längere Einwirkung des Chlors bei dieser Temperatur änderte das Gewicht nicht mehr. Die Flamme wurde deshalb, immer noch leuchtend, auf 5 cm vergrößert, das Gewicht blieb aber ganz konstant 1.2116 g. Es ist das auch in der That ganz genau die Zahl, welche bei quantitativer Umwandlung des Jodkaliums in Chlorkalium herauskommen muß. Die quantitative Überführung von Jodkalium in Chlorkalium durch Chlor gelingt also leicht schon bei mäßiger Temperatur. Das entstandene Chlorkalium wurde nun nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Chlorstrome mit weit größerer, entleuchteter Flamme erhitzt, so daß der Tiegelboden deutlich glühte. Das Gewicht wurde jetzt um 0.0003 g kleiner gefunden; es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob hier wirklich eine geringe Verflüchtigung von Chlorkalium stattgefunden hat, oder ob etwa eine kleine Änderung an der Waage eingetreten war, denn die Wägung war erst einen Tag später ausgeführt worden.

Versuch 2: 1.5486 g Jodkalium gaben bei ganz gleicher Behandlung 0.6959 g statt der berechneten 0.6958 g Chlorkalium.

Versuch 3: 1.7927 g Bromkalium¹ wurden ganz analog behandelt. Die Einwirkung erfolgte hier sehr viel langsamer, denn nach 1 Stunde war die Gewichtsabnahme erst $\frac{1}{4}$ von der theoretischen. Selbst nachdem noch 1 Stunde lang bis zum Glühen des Tiegelbodens erhitzt worden war, war das Gewicht noch viel zu hoch, nämlich 1.2182 statt 1.1227 g. Jetzt wurde so stark erhitzt, daß das untere Viertel des Tiegels glühte, und doch betrug nach 1 Stunde das Gewicht noch 1.1455 g. Das Glühen wurde deshalb bei möglichst konstant gehaltener Flamme fortgesetzt

¹ Das hier und für die folgenden Versuche zunächst angewendete Bromkalium war von KAHLBAUM eigens für mich als „chlorfrei“ hergestellt. Es liefs bei der qualitativen Prüfung außer etwas Feuchtigkeit keinerlei Verunreinigungen erkennen.

und immer nach je $1\frac{1}{2}$ Stunden langem Glühen das Gewicht ermittelt. Es wurde gefunden:

1.1307, 1.1278, 1.1250, 1.1234, 1.1219, 1210, 1.1180, 1.1152 u. s. w.

Das Gewicht geht also, ganz regelmässig kleiner werdend, durch den theoretischen Wert von 1.1227 ohne Aufenthalt hindurch. Ein weiterer

Versuch 4: ergab ganz genau dasselbe Resultat. Es ist also nicht möglich, durch Einwirkung von Chlor in erhöhter Temperatur Bromkalium quantitativ in Chlorkalium überzuführen, da das Chlorkalium bei der erforderlichen Temperatur schon merklich flüchtig ist.

Jodkalium und Bromkalium verhalten sich also hier hinsichtlich ihrer Umwandelbarkeit in Chlorkalium recht verschieden. Der Grund hierfür dürfte in erster Linie in den Verhältnissen der Molekularvolumina der 3 Salze zu suchen sein. Die Molekularvolumina sind nämlich bei Jodkalium $166.0:3.06=54.2$; bei Bromkalium $119.1:2.681=44.4$ und bei Chlorkalium $74.6:1.995=37.4$. Das Jodkalium schwindet also bei der Überführung in Chlorkalium sehr stark, das Bromkalium aber viel weniger. Deshalb wird das entstehende Chlorkalium die Körner von Jodkalium als vielfach unterbrochene, poröse Schicht umgeben, während der Überzug von Chlorkalium auf den Bromkaliumkryställchen viel dichter ausfallen muss. Dementsprechend wird das Chlor bei dem Jodkalium leicht das ganze Korn durchdringen und die Umwandlung zu einer quantitativen machen, vom Inneren der Bromkaliumkörner aber wird das Chlor durch die schützende Schicht von Chlorkalium fern gehalten.

Es erschien nun noch möglich, die Überführung von Bromkalium durch Chlor in Chlorkalium durch Zusatz von etwas Wasser in zweckmässiger Weise zu erreichen.

Versuch 5: 2.8316 g Bromkalium wurden im Tiegel mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet und $\frac{1}{2}$ Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung eines übergeleiteten, langsamen Chlorstromes ausgesetzt. Dann wurde 2 cm unterhalb des Tiegels eine Asbestpappe angebracht und unter diese ein ganz kleines Sparflämmchen gesetzt. Als das Wasser vollständig verdampft war, wurde der Tiegel der direkten Einwirkung einer 3 cm hohen Flamme ausgesetzt — immer noch im Chlorstrom — die den Boden des Tiegels gerade berührte. Der Tiegelinhalt wog dann

1.9346 g. Diese Operationen wurden dann in ganz derselben Weise noch öfters wiederholt, wobei die folgenden Gewichte ermittelt wurden: 1.7913 g; 1.7769 g; 1.7736 g; 1.7734 g; 1.7735 g und weiterhin konstant bleibend. Die vollständige Überführung des Bromkaliums in Chlorkalium verlangt ein Gewicht von 1.7734 g. Bei Gegenwart von etwas Wasser wird also Bromkalium schon bei mäßiger Temperatur durch einen kontinuierlichen Chlorstrom vollständig in Chlorkalium verwandelt.

Diese Überführung ist jedoch mühsam und sehr zeitraubend, denn man darf immer nur wenige Tropfen Wasser anwenden, weil sonst der Inhalt des Tiegels bis zum Rande des letzteren emporkriecht. Dieser Übelstand läßt sich nun dadurch vermeiden, daß man an Stelle der Tiegel kleine Erlenmeyerkölbchen anwendet.

Versuch 6: 2.4956 g Bromkalium wurden im Erlenmeyerkölbchen von 7 cm Höhe mit 1 ccm Wasser und 1 Tropfen Salzsäure von 10% versetzt. In das Kölbchen wurde mit Hilfe eines Porzellanrohres der bekannten Rose'schen Tiegel ein mäßiger Chlorstrom eingeleitet. Das Kölbchen stand auf einer Asbestpappe, 2 cm unter letzterer war eine zweite Asbestpappe und unter dieser stand ein kleines Sparflämmchen (Mikrobrenner). Die Temperatur stieg dadurch so hoch, daß das frei werdende Brom lebhaft verdampfte und durch den Chlorstrom fortgeführt wurde, ohne daß jedoch die Siedetemperatur erreicht wurde. Nach 1—1½ Stunden wurde das offene Kölbchen auf einfacher Asbestpappe mit ganz kleinem Flämmchen erhitzt, wodurch das Wasser innerhalb 1 bis 2 Stunden verdampfte, ohne daß Stößen eintrat. Dann wurde die Flamme allmählich vergrößert, zum Schlusse so weit, daß die Asbestpappe lebhaft glühte. Die Kölbchen vertragen diese Temperatur sehr gut. Der Salzsäurezusatz verhindert das Alkalisichwerden des Salzes. Der Inhalt des Kölbchens wog jetzt 1.5647 g, bei mehrfacher Wiederholung der Operationen 1.5634 g; 1.5630 g; 1.5630 g. Die Konstanz des Gewichtes wird hier sehr bald erreicht, bei kleineren Salzmen gen oft schon durch die erstmalige Einwirkung. Aus dem Gewicht des erhaltenen Chlorkaliums berechnet sich ein Gehalt des angewendeten Salzes von 99.99% Bromkalium. Die Berechnung geschieht am einfachsten nach der Formel

$$\% \text{ KBr} = a + b \frac{g'}{g},$$

worin $a=267.59$; $b=-267.59$; g' das Gewicht des Chlorkaliums; g das Gewicht des angewendeten Bromkaliums ist.¹

Versuch 7: 2.3529 g Bromkalium gaben ganz gleich behandelt 1.4743 g Chlorkalium, woraus sich in absoluter Übereinstimmung mit dem vorigen Versuch 99.99% KBr berechnen.

Zur Kontrolle dieser Resultate wurden ungewogene Mengen des Bromkaliums aus wässriger Lösung vollständig mit Silbernitrat ausgefällt, ein Teil des Halogensilbers nach dem Trocknen gewogen und im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelt. So wurden die folgenden Resultate gewonnen:

Versuch 8: 2.4828 g Halogensilber gaben 1.8944 g AgCl; hiernach enthielt das angewandte Bromkalium 100.03% KBr.

Versuch 9: 2.81070 g Halogensilber gaben 2.14485 g AgCl, entsprechend 100.00% KBr.

Nach den 4 angeführten Analysen — übrigens den einzigen, welche ich von diesem Salze machte — enthält demnach das KAHLBAUM'sche „chlorfreie“ Bromkalium

99.99; 99.99; 100.03 und 100.00

im Mittel 100.00% Bromkalium, d. h., es ist absolut rein, was ja auch schon die qualitative Analyse ergeben hatte.

Ich analysierte nun nach den verschiedenen Methoden das erst erwähnte, gewöhnliche KAHLBAUM'sche Bromkalium, das bei der qualitativen Prüfung Verunreinigung durch Chlorkalium ergeben hatte.

Die zunächst untersuchten Proben entstammen einer frisch bezogenen Sendung.

Versuch 10: 3.4439 g des Salzes gaben 2.1688 g KCl, entsprechend 99.07% KBr.

Versuch 11: 1.3933 g des Salzes gaben 0.8774 g KCl, entsprechend 99.08% KBr.

Versuch 12: 0.6337 g des Salzes gaben nach dem Füllen mit Silberlösung und nach dem Erhitzen des Niederschlages im Chlorstrom 0.7672 g AgCl, entsprechend einem Gehalt des Salzes an 99.06% KBr.

Versuch 13: 0.7615 g Salz gaben analog 0.9212 g AgCl, woraus sich 99.20% KBr berechnen.

Versuch 14: 0.95515 g aus dem Salze gewonnenen Halogensilbers gaben 0.7312 g AgCl, entsprechend 99.16% KBr.

¹ Vergl. KÜSTER, *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker*, S. 23.
Z. anorg. Chem. XVIII.

Versuch 15: 1.1930 g gaben analog 0.9135 g = 99.10% KBr.
Die 3 verschiedenen, je zweimal angewandten Methoden ergaben also die folgenden 6 Resultate:

99.07 und 99.08; 99.06 und 99.20; 99.16 und 99.10;
Mittel 99.11% KBr.

Für die jetzt noch anzuführenden 5 Versuche wurde ein schon vor längerer Zeit von KAHLBAUM bezogenes Bromkalium verwendet, das bei der qualitativen Analyse aufser Wasser ebenfalls nur noch Chlorkalium als Verunreinigung erkennen liefs.

Versuch 16: 2.8259 g Bromkalium gaben 1.7780 g KCl = 99.23% KBr.

Versuch 17: 2.2490 g Bromkalium gaben 1.4153 g KCl = 99.19% KBr.

Versuch 18: 1.9859 g Bromkalium gaben 1.2496 g KCl = 99.21% KBr.

Versuch 19: 2.0724 g Bromkalium gaben 1.3040 g KCl = 99.21% KBr.

Versuch 20: 2.9181 g Bromkalium gaben 1.8360 g KCl = 99.23% KBr.

Dieses Bromkalium enthielt also im Mittel 99.21% KBr. Keines der 5 Resultate — weitere Analysen führte ich nicht aus — weicht von dem Mittelwert mehr als um 0.02% ab. Diese, sowie die schon weiter oben angeführten Zahlen zeigen demnach, dafs die Analyse des käuflichen, in der Regel nur durch etwas Chlorkalium verunreinigten Bromkaliums durch direkte Umwandlung in Chlorkalium zu den denkbar genauesten analytischen Methoden gehört. Es erklärt sich dies daraus, dafs alles Auflösen, Fällen, Filtrieren, Auswaschen etc. bei dieser Methode umgangen wird.

Schliesslich sei noch bemerkt, dafs die von mir benutzten kleinen Erlenmeyerkölbchen die Operationen, welchen sie bei der Methode unterworfen wurden, wider Erwarten gut überstanden. Sie änderten ihr Gewicht von Analyse zu Analyse manchmal garnicht, meist aber wurden sie um $\frac{1}{10}$ oder $\frac{2}{10}$ mg leichter.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1898.

Referate.

Nordische Referate.

Bearbeitet von W. PALMAER.

Über die Lösungsgeschwindigkeit des Zinkes in sauren Lösungen I, von T. ERICSON. (*Bihang till Vet. Akad. Handl.* Bd. 22, Abt. II, Nr. 4 Stockholm (1897), 42 Seiten. Aus dem Institute von ARRHENIUS.)

Nach einer historisch-kritischen Besprechung der bisher gelieferten Beiträge zu der vorliegenden Frage präzisiert Verf. seine Aufgabe dahin, daß er, unter Verwendung genau derselben Zinksorte, untersuchen möchte 1. das Verhältnis zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Konzentration der Säure; 2. den Einfluß der Temperatur; 3. den Einfluß der Salze und der organischen Körper; 4. den Zusammenhang zwischen Lösungsgeschwindigkeit und elektrisches Leitvermögen. Die Versuche waren folgendermaßen angeordnet. Zur Verwendung kam käuflicher Zinkdraht von 0.55 mm Diameter, der durch 0.79% Pb und 0.13% Fe verunreinigt war; derselbe wurde in genau 5 cm lange Stücke geschnitten, die mittels eines baumwollenen Drahtes an einem Kautschukpfropfe befestigt wurden. Der Pfropfen wurde in eine schmale Flasche gesteckt, die mit Säure gefüllt war; der Wasserstoff entwich durch ein im Pfropfe befestigtes Rohr und wurde in einem mit Wasser gefüllten Meßrohre aufgefangen. Die Flaschen standen in einem Wasserbade von (ziemlich) konstanter Temperatur. Die entwickelten Gasvolumina wurden von Zeit zu Zeit abgelesen. **Die Induktionszeit.** Betreffs des allgemeinen Verlaufes der Reaktion hat Verf. zuerst konstatiert, was schon früher bekannt war, nämlich daß die Lösungsgeschwindigkeit zuerst langsam ansteigt, nach einer gewissen Zeit (der Induktionszeit) ihr Maximum erreicht, um ziemlich lange konstant zu werden, wonach sie, wenn der Zink beinahe verzehrt, auf Null zurückfällt. Verf. findet, daß die Induktionszeit abnimmt, wenn die Konzentration der Säure wächst und ebenso bei Zusatz von Chloriden (zu Chlorwasserstoffsäure), daß dieselbe dagegen bei Gegenwart von organischen Körpern vergrößert wird. Nach dem Verf. liegt die Ursache des Auftretens einer Induktionszeit darin, daß der Wasserstoff nur dann leicht weggeht, wenn die Oberfläche des Zinkes durch die Einwirkung der Säure rauh geworden ist. Die Gegenwart einer Wasserstoffschicht im Anfang wird den Widerstand zwischen zwei eingesenkten Zinkdrähten vermehren, was einige Versuche vom Verf. beweisen. **Die Säurekonzentration.** Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Geschwindigkeit bei 0.1-n.

HCl und 0.1-n. H_2SO_4 etwa gleich groß. Bei H_2SO_4 wächst die Geschwindigkeit fast prop. der Konzentration, bei HCl viel schneller. **Die Temperatur.** Bei 0.1 bis 0.5-norm. H_2SO_4 bewirkt eine Erhöhung der Temperatur von 10° bis 50° eine Steigerung der Geschwindigkeit von 50 bis 150%, indem die Geschwindigkeit bei konz. Säure viel rascher steigt. Bei HCl ist der Temperatureinfluss viel geringer. **Nichtelektrolyte.** Durch Zusatz organischer Körper wird die Geschwindigkeit herabgesetzt, z. B. bei 5-n. C_2H_5OH zu 0.1-n. H_2SO_4 mit 97%. **Salze.** Durch Zusatz von Sulfaten zu Schwefelsäure wird die Lösungsgeschwindigkeit ziemlich wenig geändert, mit Ausnahme von $ZnSO_4$; bei 4-n. $ZnSO_4$ zu 0.1-n. H_2SO_4 wird die Geschwindigkeit um 85% herabgesetzt. Bei Zusatz von Chloriden zu Salzsäure sinkt die Lösungsgeschwindigkeit zuerst, um dann weiter beträchtlich zu steigen mit z. B. 48% bei Zusatz von 4-n. NaCl zu 0.1-n. HCl. Bei $CaCl_2$ und $MgCl_2$ wurde darauf ein zweites Abnehmen konstatiert, was bei KCl, NaCl, NH_4Cl nicht der Fall. **Elektrisches Leitvermögen der Lösung.** Nach Verf. hängt die Lösungsgeschwindigkeit hauptsächlich von zwei Faktoren ab: 1. Die Intensität der Lokalströme zwischen Zink und beigemischten Metallen; 2. die direkte Einwirkung der Säure. Ersterer Faktor hängt von dem gesamten Leitvermögen der Lösung ab, der zweite von der Konzentration der Säure (d. h. der Wasserstoffionen). Mit Hilfe dieser Annahme kann Verf. in gewissen Fällen die komplizierten Erscheinungen aufklären. So z. B. nimmt bei HCl bei steigender Konzentration die Geschwindigkeit rascher zu als bei H_2SO_4 , was damit zusammenhängt, daß die Dissoziation der letzteren Säure rascher abnimmt. Der Einfluß der Nichtelektrolyten wird auf Rechnung verminderter Leitfähigkeit geschrieben. Außerdem nimmt Verf. ein von den gelösten Nichtelektrolyten herrührendes mechanisches Hindernis an, weil die Geschwindigkeit schneller als prop. der Leitfähigkeit abnimmt. Des weiteren nimmt durch Zusatz von Chloriden die Geschwindigkeit zuerst ab, wächst dann wieder, um bei $CaCl_2$ und $MgCl_2$ noch einmal abzunehmen, was damit zusammenhängt, daß die Lösungen letzterer Salze ein Maximum der Leitfähigkeit haben — bei KCl, NaCl, NH_4Cl giebt es ein solches Maximum nicht. Schließlich spricht Verf. die Ansicht aus, daß während der Induktionszeit die Lösung nur durch die Lokalströme bewirkt wird, und dadurch die Oberfläche des Metalls für den direkten Angriff der Säure zugänglich wird. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beitrag zur Feststellung einer physikalisch-chemischen Grundlage der elektromedikamentösen Behandlung mit besonderer Berücksichtigung der Jodsalzlösungen, von M. OKER-BLOM (Dissertation, Helsingfors 1897, 136 Seiten).

Die Abhandlung, die sich mit der Wanderung der Jodionen in Eiweiß-Gelatinegemischen beschäftigt, mag als Beispiel der Verwendung der modernen physikalisch-chemischen Theorien auf medizinische Fragen erwähnt werden.

Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien, von P. J. HOLMQUIST. (*Bull. of the geol. Instit. of Upsala* 3, Nr. 5, 88 Seiten, Inaugural-Dissertation).

Verf. hat zu seinen Schmelzversuchen reine Titansäure, Niobsäure, Tantal säure, Kalk, Ceroxyd und Fluornatrium benutzt und dabei eine Reihe gut krystallisierter Substanzen dargestellt, die teils sowohl in krystallographischer

wie in chemischer Hinsicht den natürlichen, in der Regel komplizierten Perowskit- und Pyrochlormineralien sehr nahe stehen, teils aus einfachen Kalk- und Natronsalzen bestehen, die in der Natur nicht vorkommen aber durch ihre optischen Anomalien den natürlichen Perowskit- und Dysanalytmineralien ähneln. NaNbO_3 wurde durch Zusammenschmelzen von Niobsäure, Soda und Fluornatrium (letzteres als Flufsmittel) erhalten und bildet in Wasser und Säuren unlösliche, reguläre Würfel mit anomaler Doppelbrechung; dieselben wurden für die Analyse mittels Kaliumbisulfat zersetzt. $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ bildet rhombische Nadeln, die bei heller Rotglut schmelzen und durch kochende konz. Schwefelsäure zersetzt werden. Die Schmelze löst leicht Perowskit auf und erstarrt wieder in rhombischen Nadeln, die auch Kalk enthalten. CaTiO_3 — Perowskit — wurde als 0.05—0.07 mm große Würfel und Oktaëder mit denselben optischen Anomalien wie das natürliche Mineral erhalten und zwar durch Fällen einer glutflüssigen Lösung von Calciumkarbonat in Alkalikarbonat mit einer ähnlichen Lösung von Titansäure. In derselben Weise wurden mehrere optisch anomale Calciumsalze von Niob- und Tantsäure dargestellt, z. B. $2\text{CaO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$. Reines Kalkpyrochlor wurde durch Schmelzen von Kalk, Niobsäure und Fluornatrium (Flufsmittel) erhalten. Dasselbe bestand aus farblosen Oktaëdern mit bis zu 5 mm Kantenlänge. Spez. Gew. 4.196—4.341. Brechungs-Index 2.148 bis 2.150 (Na-Licht). Die Analysen führten zur Formel $\text{NaCaNbO}_6\text{Fl}$. Bei Verwendung unreiner Niobsäure wurden braune Oktaëder erhalten, die das Aussehen und die physischen Eigenschaften des natürlichen Pyrochlors zeigten und viel komplizierter zusammengesetzt waren als das Kalkpyrochlor. Durch Ersetzen eines Teiles des Kalkes mit Ceroyd wurde ein Koppit ähnliches, gut kristallisiertes Pyrochlor von komplizierter Zusammensetzung erhalten, durch Zusatz von Uranoxyd wiederum ein Hatchettolit artiges.

Thaumasit von Skottvang, in Gemeinde Gasinge, Regierungsbezirk Nyköping (Schweden), von H. BÄCKSTRÖM. (*Geolog. Fören. Förhandl.* 19, 307—310, Stockholm 1897).

Für das seltene Mineral ist ein neuer Fundort angegeben; die Analyse stimmte ganz genau zur Formel $\text{CaSiO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$.

Über das Vorkommen des Vanads in den Skandinavischen Rutilarten, von B. HASSELBERG. (*Bihang till Vet. Akad. Handl.*, 22, Abt. 1, Nr. 7, 7 Seiten mit einer Tafel, Stockholm 1897).

Verf. benutzte zu seiner Untersuchung des Titanspektrums Rutil, hat aber jetzt, bei Untersuchung des Spektrums des Vanads, gefunden, daß einige bisher als von Ti herrührende verzeichnete Linien dem Spektrum von Va gehören und spektroskopisch die Anwesenheit von Va in einem norwegischen und einem schwedischen Rutil nachgewiesen; letzteres enthielt auch Cr.

Zur chemischen Konstitution des Rutils, von B. HASSELBERG. (*Bihang till Vet. Akad. Handl.*, 23, Abt. 1, Nr. 3, 8 Seiten, Stockholm 1897).

Verf. hat nunmehr (vergl. das vorige Refarat) bei Untersuchung des Rutils von zwölf verschiedenen Fundorten Europas und Amerikas spektroskopisch in 11 Fällen Va nachgewiesen, in mehreren daneben Cr. A. E. NORDENSKJÖLD hat das Resultat durch chemische Analysen bestätigt.

Untersuchung über das Linienspektrum des Schwefels, von E. RANCKEN.
(Dissertation, Helsingfors 1897, 52 Seiten mit 2 Tafeln).

Verf. hat im Institute von HASSELBERG, Stockholm, das Linienspektrum des Schwefels genau untersucht. Um fremde Linien eliminieren zu können, wurde das Spektrum auf zwei sehr verschiedenen Wegen erzeugt und zwar einerseits in einem erwärmten GEISLER'schen Rohre bei einem Drucke von 5--6 mm, andererseits in Luft, wobei der Funken zwischen zwei mit Schwefel bestrichenen Aluminiumelektroden überging. Die Spektren wurden photographiert und die Photogramme genau durchgemessen. Das Resultat ist in einer Tabelle und in 2 Tafeln verzeichnet. Auch Beobachtungen über das Bandspektrum des Schwefels werden mitgeteilt.

Über eine isomorphe Reihe von Formiaten des Calcium, Strontium, Baryum und Blei, von A. PLATHAN. (Dissertation, Helsingfors 1897, 46 Seiten).

Verf. hat im Institute von GROTH Krystalle der genannten Salze durch Verdampfen bei $+10^{\circ}$ und bei $+73^{\circ}$ und durch langsames Abkühlen einer bei 100° gesättigten Lösung dargestellt. An diesen Krystallen wurden die Winkel, die Ätzzfiguren und die optischen Verhältnisse untersucht und dadurch zuerst konstatiert, daß sämtliche Körper isomorph sind, und dem rhombisch-sphenoidischen Systeme angehören, während dieselben früher als rhombisch-holoëdrisch aufgefaßt wurden. Dann wurden die spezifischen Gewichte bestimmt und mit deren Hilfe die Äquivalentvolumina und die topischen Axen (nach MUTHMANN) sowie das Krystallvolumen (nach SCHRAUF) berechnet. Des weiteren wurden die Löslichkeiten bei $+25^{\circ}$ bestimmt und schließlich eine vollständige Reihe von Mischkrystallen zwischen Baryum- und Bleiformiat dargestellt, um die Isomorphie zu bestätigen. Es wurden nicht nur die Mischkrystalle, sondern auch die über denselben stehenden bei $+25^{\circ}$ gesättigten Lösungen analysiert und durch eine Kurve der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Mischkrystalle und der Lösung erläutert. Die experimentellen Ergebnisse werden dann zusammengestellt, um etwaige Regelmäßigkeiten zu Tage zu fördern. Die Äquivalentvolumina der Ca-, Sr-, Ba-, Pb-Salze sind der Reihe nach in abgerundeten Ziffern: 64.5, 65.9, 70.1, 64.0; das Äquivalentvolumen wächst somit bis zum Ba, um für Pb wieder etwa auf den Wert bei Sr zu sinken. Einen ähnlichen Verlauf beobachtet man bei den Sulfaten und Karbonaten der genannten Metalle. Die topische ψ -Axe variiert in derselben Weise. Dagegen wächst das Brechungsvermögen ebenso wie die Molekularrefraktion kontinuierlich von Ca bis Pb.

Die obigen Angaben beziehen sich auf die wasserfreien Formiate. Das Strontiumsalz krystallisiert aber bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Wasser. Um das Anhydrid zu bekommen, ließ Verf. die Lösung bei $+73^{\circ}$ oder höherer Temperatur verdampfen. Er hatte nämlich die Umwandlungstemperatur zu $+71.9^{\circ}$ bestimmt. Versuche, die Sr- und Pb-Salze bei $+25^{\circ}$ zusammen krystallisieren zu lassen, ergaben das interessante Resultat, daß, wenn von den in der Lösung befindlichen Salzmolekülen 79% oder weniger Sr-Salz waren, ein Gemisch der wasserfreien Salze ausfiel, wenn aber 97% oder mehr der gelösten Moleküle Sr-Salz war, ein Gemisch von SrOCHO , $+2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb(OCHO)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ausfiel.

Das Molekularvolumen, von C. M. GULDBERG. (Festschrift der Universität Christiania 1897, 15 Seiten.)

Um die Volumina der Flüssigkeiten erfolgreich vergleichen zu können, muß man die Flüssigkeiten bekanntlich in übereinstimmenden Zuständen betrachten, d. h. die Temperatur (und der Druck) sollen denselben Bruchteil der kritischen Temperatur (und des kritischen Druckes) darstellen. Verf. hat früher (*Zeitschr. phys. Chem.* [1890] 5, 374) nachgewiesen, daß die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck für eine Mehrzahl der Flüssigkeiten etwa $\frac{2}{3}$ der kritischen Temperatur ausmacht, weshalb ein Vergleich der Molekularvolumina beim Siedepunkt ganz plausibel erscheint. Jetzt macht Verf. in einer sehr interessanten Arbeit, die hier leider nur fragmentarisch wiedergegeben werden kann, darauf aufmerksam, daß beim absoluten Nullpunkt sämtliche Körper sich in übereinstimmenden Zuständen befinden, indem hier Druck und Temperatur = 0 sind. Um das Volumen beim absoluten Nullpunkt zu ermitteln kann man auf zwei verschiedenen Wegen extrapolieren. Erstens kann man Beobachtungen der Volumina bei demselben Drucke, aber verschiedener Temperatur benutzen; zweitens aber auch die Volumina bei konstanter Temperatur aber bei stetig wachsendem Drucke. Verf. weist nach, daß man sich auf beiden Wegen demselben Grenzwerte nähert und zwar ist dieser Grenzwert als **das kleinste Volumen** anzusehen, das der Körper überhaupt einnehmen kann; dies Volumen ist sowohl von Temperatur als Druck in dem Sinne unabhängig, daß man, bei gegebener Temperatur, durch starken Druck dem Grenzwerte beliebig nahe kommen kann und wiederum, bei gegebenem Druck, durch starke Abkühlung sich demselben Grenzwerte nähert. (Verf. hat sich über diese Frage schon früher geäußert. — *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 1 (1895).

Um diesen Grenzwert zu ermitteln, giebt Verf. mehrere Wege an, welche zum Teil schon früher von ihm angegeben worden sind. Man kann denselben graphisch extrapolieren. Verf. giebt aber jetzt für die Berechnung mehrere Annäherungsformeln, von denen die erste: $\frac{v_0}{v} = \frac{T^1/T - v^1/v}{T^1/T - 1}$ (I), wo v_0 = Volumen bei abs. Nullpunkt, v und v^1 die Volumina bei den absoluten Temperaturen T und T^1 ; der Druck wird hier konstant vorausgesetzt. Diese Formel wird etwas zu niedrige Werte ergeben. Etwas zu hohe Werte erreicht man dagegen mit Hilfe der Formel $\frac{v^0}{v} = \frac{p/p^1 - v^1/v}{p/p^1 - 1}$ (II), wo v und v^1 die Volumina bei den Drucken p und p^1 bedeuten; hier wird die Temperatur konstant gesetzt. Für die Berechnungen verwendet Verf. u. a. die Beobachtungen von AMAGAT (*Ann. Chim. Phys.* (1893) 29). Es erscheint demnächst von Interesse nachzusehen, wie viel sich die nach I und nach II berechneten Werten einander nähern, deshalb sei ein Fragment der Tabellen wiedergegeben.

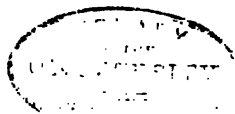
	V	I	II	III	Graphisch.
Methylalkohol	39.00	27.2	31.0	29.8	31.1
Äthylalkohol	57.07	43.5	45.5	45.1	45.8
Propylalkohol	73.13	55.5	59.4	59.5	58.5

Die Ziffern geben an, wie viel Kubikcentimeter ein Grammmolekül der genannten Stoffe ausfüllt. V gilt für 0° C., die übrigen sind die Grenzwerte der Volumina. Unter I und II stehen die nach Formel I und II berechneten Werte, unter III die in einer dritten Weise berechneten. Wie man sieht, nähern sich die

Werte I und II auffallend gut. Die Berechnungen sind für die Stoffe CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Äthyläther, Allylkohol, Aceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, CS_2 , PCl_5 ausgeführt worden.

Dann berechnet Verf. die Volumina derselben Körper beim absoluten Nullpunkt sowohl nach einer früher (Christiania Videnskabselskabs Forhandlingar 1869) von ihm aufgestellten Formel für die Ausdehnung der Flüssigkeiten wie nach einer von DE HEEN gegebenen Formel, und findet wiederum Werte, die zwischen den oben erwähnten Grenzwerten liegen. Nachdem also das vom Verf. aufgestellte Gesetz für die Ausdehnung der Flüssigkeiten Resultate gegeben, die mit anderen Berechnungen übereinstimmen, berechnet Verf. mit Hilfe einer Ausdehnungsformel das Volumen beim absoluten Nullpunkt für eine größere Zahl von Körpern (76 organischen und 13 anorganischen). Das Resultat wird in mehreren Tabellen aufgeführt, aus denen leider ein Auszug kaum gegeben werden kann. Für das Verhältnis zwischen den Volumina bei der kritischen Temperatur und beim absoluten Nullpunkt wird die Zahl 3.75 gefunden (früher vom Verf. 3.55).

Verf. schreibt gegen Ende der Arbeit: „Fragt man, ob die oben berechneten Molekularvolumina eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zeigen, so muß diese Frage verneinend beantwortet werden. Man kann es auch nicht erwarten, da das Volumen des Moleküls ebenso wie die kritische Temperatur, der Siede- und Schmelzpunkt der Flüssigkeit von der Lage der Atome im Moleküle abhängt. Für ein eingehenderes Studium sind die berechneten Werte nicht hinlänglich genau, obwie dieselben wahrscheinlich nicht um mehr als 4% fehlerhaft sind. — Das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt ist nur ein scheinbares Volumen, weil das Atom je nach ihrer Stellung verschieden großen Raum in Anspruch nehmen wird. Ein schlagendes Beispiel bietet der Kohlenstoff, dessen Atomvolumen im Diamant durch die Zahl 3.4 ausgedrückt werden kann, während dasselbe in den hier behandelten Flüssigkeiten etwa 7.2 beträgt.“ (Vergl. über die Verhältnisse bei krystallisierten Körpern die klaren Ausführungen von MUTHMANN. *Zeitschr. Krystallogr.* 22, besonders s. 499 und 500. — Ref.)



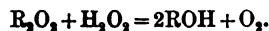
Das Ammoniumhyperoxyd.

Von

P. MELIKOFF und L. PISSARJEWSKY.

Nachdem es uns gelungen ist, die Konstitution der Überuransäuresalze festzustellen, welche zweifellos Verbindungen von Metallperoxyden mit Überuransäure $(R_2O_2)_2UO_4$ und $R_2O_2(UO_4)_2$ darstellen,¹ mußten wir das Vorhandensein von Ammoniumhyperoxyd zugeben. Das Ammoniumsalz der Überuransäure der Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2(UO_4)_2$ zerfällt, gleich anderen löslichen Salzen dieser Übersäure, bei der Einwirkung des Hydrats von Aluminiumoxyd, wobei im Filtrate Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar ist.

In dieser Überzeugung hat uns noch mehr das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Ammoniak bestärkt. Zu der 10%igen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd wurde eine geringe Menge Ammoniaklösung gegossen; diese Mischung wurde in zwei Teile geteilt — ein Teil wurde in die Kälte bei -6° — 7° gesetzt, der andere bei gewöhnlicher Temperatur gelassen. In dem ersten fängt die Reaktion später an, die Sauerstoffentwicklung vollzieht sich bei weitem schwächer, als in dem zweiten. Die Sauerstoffentwicklung aus dieser Mischung von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd, sowie der Vorgang dieser Reaktion im Verhältnisse zur Temperatur, brachten uns auf den Gedanken, daß hier keine besondere Katalyse infolge der Wirkung von NH_3 stattfindet, wie M. TRAUBE meint,² sondern daß die Erscheinung der Wirkung von Alkalien auf Wasserstoffhyperoxyd analog ist, wobei sich eine Verbindung $R_2O_2 + H_2O_2$ bildet, welche sich sofort unter Sauerstoffentwicklung zersetzt:³



¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2902.

² *Ebendasselbst* 22, 1496.

³ FAIRLEY, *Journ. Chem. Soc.* (1877) 1, 126.

Außerdem hat diese Reaktion bei Zersetzung der Mischung NH_3 und H_2O_2 uns gezeigt, daß die Herstellung von Ammoniumhyperoxyd bei niedriger Temperatur und in Abwesenheit von Wasser vollzogen werden muß, da sogar bei -7° immer noch Entwicklung von Sauerstoff zu bemerken ist und daß sie desto energischer vor sich geht, je konzentrierter die Mischung war. Deshalb wählten wir einen anderen Weg, um das Ammoniumhyperoxyd zu bekommen: wir ließen nämlich die ätherische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd auf ätherische Ammoniaklösung einwirken. Zuerst nahmen wir keine besonders konz. Lösungen von H_2O_2 in Äther und gossen die ammoniakalisch-ätherische Lösung in kleinen Portionen zu, wobei jedesmal das Verschwinden des Ammoniakgeruches bemerkbar wurde; die Reaktion wurde bei -20° ausgeführt. Bei dieser Einwirkung entstand eine Emulsion, welche sich auf dem Boden des Gefäßes in Form einer schweren Flüssigkeit absetzte. Nach wiederholtem Auswaschen mit Äther wurde diese Flüssigkeit auf die Temperatur der Verdunstung von fester Kohlensäure abgekühlt, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Die Analyse dieser Masse zeigte, daß sie die Zusammensetzung: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ besaß.¹ Bei der Einwirkung von abgekühlter KOH-Lösung auf diese krystallinische Substanz bemerkten wir eine reiche NH_3 -Entwicklung und beobachteten die Bildung von Kaliumhyperoxyd. Diese Beobachtungen und die Analyse der Substanz haben noch mehr unsere Überzeugung von der Existenz von Ammoniumhyperoxyd bekräftigt, und es blieb uns nur übrig, es im wasserfreien Zustande zu erhalten.

Zur Herstellung von wasserfreiem Ammoniumhyperoxyd verfahren wir folgendermaßen: Zu käuflichem Wasserstoffhyperoxyd setzten wir einige Tropfen NaOH-Lösung zu bis zur alkalischen Reaktion und zogen nachher das Wasserstoffhyperoxyd mit über Natrium destilliertem Äther aus (wenn man diese Vorsichtsmaßregel unterläßt, so bildet sich stets neben dem Ammoniumhyperoxyd auch noch Acetamid). Nachher wurde letzterer in einem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure in einem dunkeln und kühlen Ort stehen gelassen. Nachdem das Wasserstoffhyperoxyd Syrupkonsistenz angenommen hatte, lösten wir es in trockenem Äther und, wenn wir dabei eine Trübung beobachteten, so filtrierten wir die Lösung durch Glas-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 3144.

wolle und ließen sie wieder 2—3 Tage lang über H_2SO_4 stehen. Nachdem wir konzentriertes Wasserstoffhyperoxyd erhalten hatten, in Gestalt einer durchsichtigen, schweren Flüssigkeit, lösten wir es in einer kleinen Menge trockenen Äthers und ließen darauf auf -18 bis -20° abgekühlte, gesättigte ammoniakalisch-ätherische Lösung einwirken, wobei zugleich ein Überschufs von NH_3 zugesetzt wurde. Aus dieser Mischung fiel bei dieser Temperatur eine schwere Flüssigkeit aus, welche in eine Mischung von $CaCl_2$ und Schnee gesetzt, sich etwa auf -40° abgekühlte (diese Temperatur wurde nicht genauer bestimmt). Nach einiger Zeit gefror die Flüssigkeit zu einer starken krystallinischen Masse, welche sich fest an die Wand des Gefäßes anheftete. Als nun die ätherische Lösung entfernt war und die Krystalle einmal mit trockenem Äther durchgewaschen worden waren, brachten wir sie auf eine poröse Thonplatte, welche in ein in die abkühlende Mischung von $CaCl_2$ mit Schnee gestelltes Gefäß gelegt wurde. Die Krystalle wurden auf der Thonplatte mit einem Platinspatel so lange abgeprefst, bis eine trockene, lockere Masse entstand, welche schon nicht mehr nach Äther roch; hierauf wurden die Krystalle in eine abgekühlte Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gelegt und auf die Wage gebracht; nach dem Abwiegen wurden die Krystalle mit Eiswasser begossen und die erhaltene Lösung in eine Maßflasche von 100 ccm Umfang geleitet. Die ganze Operation des Abpressens, Abwiegens und Lösens dauerte nicht lange, kaum 10 Minuten. Hierauf füllten wir die Maßflasche mit Wasser bis zur Marke und nahmen daraus 20 ccm zur Bestimmung von H_2O_2 durch Titration mit Kaliumpermanganat, und 50 ccm zur Bestimmung von Ammoniak. Die Analysen des wasserfreien Ammoniumhyperoxyds ergaben folgende Resultate:

I. Angewandt: 0.2718 g.	Gefunden: $H_2O_2 = 0.18114$ g oder $H_2O_2 = 66.66\%$
	$NH_3 = 0.0918$ g oder $NH_3 = 33.77\%$
II. Angewandt: 0.2532 g.	Gefunden: $H_2O_2 = 0.170$ g oder $H_2O_2 = 67.14\%$
	$NH_3 = 0.0822$ g oder $NH_3 = 32.4\%$

	Gefunden		Berechnet für (NH_4) $_2$ $O_2 + H_2O_2$
	I.	II.	
H_2O_2	66.66 %	67.14 %	66.66 %
NH_3	33.77 „	32.4 „	33.33 „

Das Ammoniumhyperoxyd krystallisiert, wie die Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop bewiesen, welche im Freien bei -15° stattfanden, in der Gestalt kugelliger Körperchen, zwischen welchen isotrope Krystalle kubischer Form leicht zu bemerken waren, folglich gehörten sie zum regulären System. Das Ammoniumhyperoxyd löst sich in Alkohol bei niedriger Temperatur, in Äther löst es sich schwerer, wobei es teilweise in NH_3 und H_2O_2 dissoziiert, jedoch in abgekühltem Ligroin ist es fast unlöslich. In trockenem Zustande bei -40° dissoziiert Ammoniumhyperoxyd teilweise in NH_3 und H_2O_2 , wobei ein schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar wird; so ergab die Analyse der Krystalle, welche gegen eine halbe Stunde bei -40° gelegen hatten, folgende Resultate:

Angewandt: 0.3600 g.

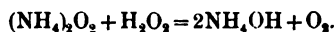
Gefunden: $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.2402 \text{ g}$ oder $\text{H}_2\text{O}_2 = 66.7 \%$
 $\text{NH}_3 = 0.1092 \text{ g}$ oder $\text{NH}_3 = 30.3 \%$

Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$:

$\text{H}_2\text{O}_2 = 66.66 \%$
 $\text{NH}_3 = 33.33 \%$

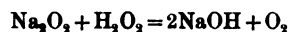
Ammoniumhyperoxyd wirkt auf die Haut ganz ebenso wie Wasserstoffhyperoxyd, indem es weisse Flecken erzeugt. Bei der Einwirkung von KOH entwickelt es NH_3 unter Brausen; absorbiert CO_2 aus der Luft; bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 bildet es H_2O_2 . Das Ammoniumhyperoxyd besitzt eine starke, alkalische Reaktion und riecht in wässriger Lösung stark nach Ammoniak, was auf die Dissoziation in Wasser hindeutet.

Während wasserfreies Ammoniumhyperoxyd bei niedriger Temperatur teilweise in NH_3 und H_2O_2 zerfällt, zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung. Diese Zersetzung vollzieht sich zuerst sehr energisch, später wird sie aber langsamer. Zur Untersuchung dieser Zersetzung nahmen wir 0.2663 wasserfreies Ammoniumhyperoxyd, dabei entwickelten sich 60.9 ccm Sauerstoff, berechnet 59 ccm Sauerstoff; die Reaktion war in 4 Stunden beendet. Der kleine Überschuss von Sauerstoff wird dadurch erklärbar, daß zur Reaktion Krystalle genommen worden waren, welche etwas mehr Wasserstoffhyperoxyd (s. Analyse II) enthielten, als ihnen theoretisch zukommen würde. Wie man aus der angegebenen Analyse ersehen kann, zersetzt sich das Ammoniumhyperoxyd vollständig in NH_4OH und O_2 nach der Gleichung:



Der Überrest von der Zersetzung wurde auf salpetrige Säure untersucht, wobei man nur geringe Spuren derselben durch Metaphenylendiamin entdecken konnte. Um uns vollständig zu überzeugen, ob sich bei der Zersetzung des wasserfreien Ammoniumhyperoxyds nicht etwa salpetrige Säure bildet, haben wir die Zersetzungsreaktion mehrmals durchgeführt; es wurden 0.605 g Ammoniumhyperoxyd genommen und an der Luft liegen gelassen (die Gase wurden dieses Mal nicht bestimmt); hier konnten wir nur Spuren salpetriger Säure mittels des obengenannten Reagens nachweisen, aber die Quantität des gebildeten Nitrites war so unbedeutend, dass von zwei Tropfen $\frac{1}{100}$ -norm. Kaliumpermanganats schon die charakteristische Färbung entstand.

Die Zersetzung von Ammoniumhyperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich demnach ganz ebenso wie die Zersetzung der Metallhyperoxyde mit Wasserstoffhyperoxyd:



und deshalb verhält sich im Ammoniumhyperoxyd das Ammonium wie ein vollkommenes Metall. Der Unterschied ist nur der, dass solch eine Zersetzung für das Ammoniumhyperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, die Metallhyperoxyde hingegen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, bei höherer aber etwas schneller zersetzen.¹

Es ist also nicht notwendig, zur Erklärung der Sauerstoffentwicklung zu einer besonderen katalytischen Ammoniakwirkung zu greifen,² da, wie man ersieht, die Reaktion der Sauerstoffbildung ihre volle Analogie in der Zersetzung der Metallhyperoxydverbindungen mit Wasserstoffhyperoxyd findet.

Wenn das Wasserstoffhyperoxyd, welches zur Herstellung des Ammoniumhyperoxyds gebraucht wird, lange Zeit über H_2SO_4 nicht trocknet, so enthält das bei solchen Bedingungen erhaltene Ammoniumhyperoxyd eine gröfsere oder geringere Menge Wasser, wie aus folgenden Analysen zu ersehen ist

1. Angewandt: 0.2557 g Substanz.

Gefunden: $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.1445$ g, $\text{NH}_3 = 0.0714$ g oder
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 56.51$ %
 $\text{NH}_3 = 27.99$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 15.5$ „

¹ SCHÖNE, *Lieb. Ann.* 193, 267.

² TRAUBE l. c.

2. Angewandt: 0.2746 g Substanz.

Gefunden: $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.1578$ g, $\text{NH}_3 = 0.0762$ g oder
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 57.43$ %
 $\text{NH}_3 = 27.77$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 14.8$ „

3. Angewandt: 0.445 g Substanz.

Gefunden: $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.2516$ g, $\text{NH}_3 = 0.1283$ g oder
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 56.53$ %
 $\text{NH}_3 = 28.83$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 14.64$ „

4. Angewandt: 0.3562 g Substanz.

Gefunden: $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.20825$ g, $\text{NH}_3 = 0.1087$ g oder
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 58.46$ %
 $\text{NH}_3 = 29.11$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 12.44$ „

Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$:

$\text{H}_2\text{O}_2 = 56.66$ %
 $\text{NH}_3 = 28.33$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 15.01$ „

5. Angewandt: 0.300 g Substanz.

Gefunden: $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.1853$ g, $\text{NH}_3 = 0.09$ g oder
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 61.76$ %
 $\text{NH}_3 = 30.0$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 8.24$ „

Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

$\text{H}_2\text{O}_2 = 61.3$ %
 $\text{NH}_3 = 30.6$ „
 $\text{H}_2\text{O} = 8.1$ „

Aus diesen Analysen ist zu ersehen, daß das Verhältnis des Wasserstoffhyperoxyds zum Ammoniak ist: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 1$ und daß folglich die Zusammensetzung des Ammoniumhyperoxyds sich ausdrücken läßt: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$; übrigens kann man diese Zusammensetzung auch durch die Formel: $(\text{NH}_4)\text{HO}_2$ ausdrücken.¹

Wir halten es für nötig zu bemerken, daß die Ausbeute des Ammoniumhyperoxyds im Verhältnisse zur Konzentration der ätherischen Lösung des Wasserstoffhyperoxyds und zur Temperatur steht, je niedriger dieselbe und je konzentrierter die Lösung ist, desto grösser ist die Ausbeute. Da das Ammoniumhyperoxyd in Äther nicht absolut unlöslich ist, so entsteht keine vollständige Aus-

¹ *Amer. Journ. Sc.* 7, 418.

scheidung und im Äther bleibt stets eine geringe Menge desselben gelöst.

Das Ammoniumhyperoxyd vereinigt sich, gleich den Metallhyperoxyden, mit Übersäuren, wobei Salze gebildet werden. Das ammoniakalische Salz der Übertitansäure: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ oder $(\text{NH}_4\text{HO}_2)_2\text{TiO}_3$,¹ welches gelbe, seidenartige Krystalle darstellt, erweist sich als eine ziemlich beständige Verbindung und erhält sich ohne Veränderung einige Tage lang im trockenen Zustande; in wässriger Lösung zersetzt es sich aber schneller unter Entwicklung von TiO_3 . Bei der Herstellung der Übertitansäure nach CLASSEN'S Methode² findet offenbar zuerst die Bildung dieses Ammoniumsalzes statt, welches sich später zersetzt und TiO_3 giebt. Diese Reaktion erklärt, weshalb bei der Einwirkung von H_2O_2 und NH_3 auf die Lösung von TiCl_4 die Entstehung von TiO_3 nicht sofort stattfindet, sondern nur allmählich. Dieses ammoniakalische Salz ist in der Hinsicht interessant, dafs es eine Verbindung von Ammoniumhyperoxyd mit TiO_3 darstellt, welche kein Krystallwasser enthält, dabei aber doch bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Dafs diese Substanz eine Verbindung des Ammoniumhyperoxyds mit Übertitansäure darstellt, ist leicht aus ihrem Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure zu ersehen. Verdünnte H_2SO_4 bildet mit Übertitansäure kein Wasserstoffhyperoxyd, wo hingegen das obengenannte Ammoniumsalz bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 Wasserstoffhyperoxyd bildet, dessen Entstehung durch das in dem Molekül befindliche Ammoniumhyperoxyd bedingt wird.

Während wasserfreies Ammoniumhyperoxyd sich vollständig in Sauerstoff und NH_4OH zersetzt, wobei fast kein NH_4NO_2 gebildet wird, vollzieht sich die Zersetzung in wässrigen Lösungen, wie noch SCHÖNBEIN³ bewies, unter NH_4NO_2 -Bildung, dabei entwickelt sich der Sauerstoff desto energischer, je konzentrierter die Lösung und je höher die Temperatur ist. Die Menge der salpetrigen Säure, welche sich bei dieser Reaktion bildet, steht, wie wir es unten sehen werden, in umgekehrtem Verhältnisse zu der Konzentration der Lösung. Zur Untersuchung dieser Reaktion sind folgende Versuche angestellt worden:

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 955.

² *Ebendasselbst* 21, 370 a.

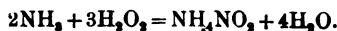
³ *Gmelin-Kraut* 1, 2 und 60.

1. Angewandt nach der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$:
 50 ccm wässriger 2.5 %iger Lösung H_2O_2 ,
 2.7 ccm wässriger 23.5 %iger Lösung NH_3
 es bildeten sich 0.0169 g NH_4NO_2 .
2. Angewandt: 50 ccm H_2O_2 , 2.7 ccm NH_3 , 159 ccm H_2O , folglich war die
 Konzentration 4mal schwächer als im 1. Versuch,
 es bildeten sich 0.0323 g NH_4NO_2 .

Zur Nachprüfung der Resultate dieser Versuche haben wir noch einige Versuche mit schwächerer Lösung und einen mit konzentrierter gemacht:

- 1a. Angewandt nach der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$:
 14.5 ccm H_2O_2 (3.5 %ige Lösung 0.52 g),
 1.2 ccm NH_3 (21.5 %ige Lösung 0.26 g)
 es bildeten sich 0.00544 g NH_4NO_2 .
- 2a. Angewandt 25 ccm H_2O_2 (0.52 g), folglich war die Konzentration
 1.7mal verdünnter als im Versuch 1a,
 1.2 ccm NH_3 (0.26 g)
 es bildeten sich 0.00768 g NH_4NO_2 .
- 3a. Angewandt 25 ccm H_2O_2 (0.52 g), die Konzentration 33mal verdünnter
 als im Versuch 1a.
 1.2 ccm NH_3 (0.20 g),
 498 ccm H_2O es bildeten sich 0.0118 g NH_4NO_2 .
- 4a. Angewandt 25 ccm H_2O_2 , die Konzentration 334mal verdünnter als im
 Versuch 1a.
 1.2 ccm NH_3 ,
 5214 ccm H_2O es bildeten sich 0.0165 g NH_4NO_2 .

Wir sehen also, daß bei der Verdünnung der Lösung die Menge des gebildeten NH_4NO_2 zunimmt. Wenn die Oxydation des Ammoniaks in diesem Falle durch den sich entwickelnden Sauerstoff stattfinden würde, so wäre es sehr natürlich, daß NH_4NO_2 sich in größerer Quantität dort bilden würde, wo sich die Sauerstoffentwicklung energischer vollzieht; doch führen die Versuche zu ganz entgegengesetzten Resultaten: bei der Zersetzung des wasserfreien Ammoniumhyperoxyds bildet sich fast kein NH_4NO_2 , in den wässrigen Lösungen hingegen ist die Menge des gebildeten NH_4NO_2 desto größer, je verdünnter (schwächer) die Lösung war. Solch ein Verhältnis der Menge des gebildeten NH_4NO_2 deutet darauf hin, daß in wässrigen Lösungen das Ammoniumhyperoxyd teilweise nach folgender Gleichung dissoziiert: $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2$ und das sich bildende H_2O_2 oxydiert das Ammoniak nach der Gleichung:



Obgleich bei der Verdünnung der Lösung die Menge von NH_4NO_3 zunimmt, so bemerkt man dabei doch keine bestimmte Regelmäßigkeit, weil diese Reaktion ziemlich kompliziert ist, da H_2O_2 sich selbst im Wasser mit Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Die Temperatur hat auch Einfluss auf die Menge des sich bildenden NH_4NO_3 , was aus folgenden Versuchen zu sehen ist:

1 b. Temperatur = 47° . Angewandt 50 ccm H_2O_2 ,
2.7 ccm NH_3 } s. Versuche 1 und 2.

Gefunden = 380 ccm Sauerstoff.

Zur Verbrennung NH_3 = 23 ccm

403 ccm es bildeten sich 0.043 g NH_4NO_3 .

Berechnet 411 ccm.

2 b. Temperatur = 47° . Angewandt 50 ccm H_2O_2 ,

2.7 ccm NH_3 ,

159 ccm H_2O .

Gefunden = 370 ccm Sauerstoff.

Zur Verbrennung NH_3 = 30 ccm

400 ccm es bildeten sich 0.057 g NH_4NO_3 .

1 c. Temperatur = 47° . Angewandt 14.5 ccm H_2O_2 , 3.5 % Lös. } s. Versuch

1.2 ccm NH_3 } 1 a.

es bildeten sich 0.016 g NH_4NO_3 .

2 c. Temperatur = 47° . Angewandt 25 ccm H_2O_2 , } s. Versuch 2 a.

1.2 ccm NH_3 }

es bildeten sich 0.02 g NH_4NO_3 .

3 c. Temperatur = 47° . Angewandt 25 ccm H_2O_2 (0.52 g),

1.2 ccm NH_3 (0.26 g),

2594 ccm H_2O

es bildeten sich 0.0251 g NH_4NO_3 .

Die Menge des gebildeten NH_4NO_3 ist gröfser, als in den Versuchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit derselben Menge NH_3 und H_2O_2 , wie in diesen Versuchen, gemacht sind.

Die Zersetzungsversuche bei höherer Temperatur weisen darauf hin, dafs die Oxydation von NH_3 wirklich auf Rechnung des H_2O_2 stattfindet, welches sich bei der Dissoziation des Ammoniumhyperoxyds entwickelt, da bei 47° die Dissoziation gröfser sein mufs, als bei gewöhnlicher Temperatur und folglich die Menge des gebildeten NH_4NO_3 auch desto gröfser sein mufs.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1898.

Die Absorption.

III. Abhandlung.

- A. Die Hohlräume, die bei der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 entstehen.
- B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloiden.
- C. Die Umsetzung von krystallinischen Hydraten in amorphen Substanzen (Absorptionsverbindungen).

Von

J. M. VAN BEMMELN.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: A. I. Einleitung S. 98. II. Die Struktur des Hydrogels von SiO_2 S. 100. III. Die Zugspannungen die bei der Entwässerung auftreten S. 102. IV. Das Entstehen der wasserleeren Räume nach dem Umschlag S. 104. V. Die Ausfüllung der wasserleeren Räume mit Wasser bei der Wiederwässerung S. 108. VI. Die Erscheinung der austretenden Luftblasen bei dem Untertauchen unter Wasser S. 108. VII. Die Volumenänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung S. 111. VIII. Das Volumen der Hohlräume und der absorbierten Luft S. 114. IX. Einfluß der Modifikationen des Gels S. 117. X. Die Hysteresis S. 120. XI. Ist die Phasenregel zur Erklärung der Erscheinungen anwendbar? S. 121.

B. Der Verlust des Absorptionsvermögens: I. Das Verschwinden der Hohlräume durch Erhitzung S. 122. II. Der Verlust des Absorptionsvermögens bei anderen Kolloiden S. 124.

C. Umsetzung der krystallinischen Hydrate in amorphe Substanzen S. 126. Zusammenstellung der Resultate S. 128. Tabellen S. 134.

A. Die Hohlräume.

I. Einleitung.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung über den Hydrogel von SiO_2 ¹ schien es mir in der ersten Stelle erwünscht, nachzuspüren, in welchem Stadium der Entwässerung wasserleere Interstitien entstehen, und wie diese sich bei der Wiederwässerung verhalten.

Die Resultate der Beobachtungen reichen wohl nicht aus, um den ganzen Prozeß befriedigend zu erklären, werfen jedoch neues

¹ *Z. anorg. Chem.* (1896) 13, 233—356. Im folgenden citiere ich diese Abhandlung als: I. Abhandlung.

Licht auf die Erscheinung des Umschlages¹ und damit auf die Konstitution des Gels.

Die Probesubstanz.

Die benutzten Gels waren teilweise die früher bereiteten,² teilweise wurden sie neu bereitet. Die letzten ergaben wieder dieselben Kurven³ $A\beta\downarrow$, $A\alpha\beta\downarrow$, $A\alpha\downarrow$, sowie $Z\alpha\uparrow\downarrow$, $Z\beta\uparrow$, $Z\gamma\uparrow\downarrow$, $Z\alpha\beta\downarrow$, mit den Punkten O (Umschlag) O_1 , O_0 , O_2 , O_3 , die auf den Kurven in der vorigen Abhandlung Fig. 1—17 vorkommen. Zur Übersicht wiederhole ich hier die schematische Fig. 1. Auch wurden zwei Probesubstanzen benutzt, die bei der früheren Untersuchung den ganzen Gang der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung schon durchgemacht hatten.⁴

Eine Reihe von Gleichgewichtspunkten wurde auf den Kurven $A\downarrow$, $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ erreicht, und jedesmal untersucht, welche Erscheinungen auftraten, wenn der Gel auf einmal unter Wasser getaucht, oder mit Wasser befeuchtet wurde. Die Beobachtung geschah sowohl vor wie nach der Behandlung mit Wasser, mit dem blossen Auge (BA) wie unter dem Mikroskop (M)⁵ (Vergrößerung 150 oder 300).

Ich unterlasse die Mittheilung der Hunderte von Beobachtungen und teile nur das Gesamtergebnis mit.

¹ I. Abhandlung S. 245, 252—254.

² Siehe das Verzeichnis in I. Abhandlung Tabelle I S. 322.

³ Die Buchstaben und Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in der I. Abhandlung. Siehe darüber S. 241 unten und 242.

⁴ Das Verzeichnis der untersuchten Gels kommt auf Tab. I (S. 134) vor. Ich unterlasse die Mitteilung der vielen auf allen diesen Kurven bestimmten Punkten und gebe diese nur für die Gels Nr. 107, 108, 89 auf Tabelle VII, VIII, IX. Für die übrigen Gels sind bloß die besonderen Punkte in der Tabelle II angegeben.

Nr. 91 zeigt den Einfluss des Alters auf dem Punkte O und auf der Größe von $A\alpha\downarrow$. Nr. 92 desgleichen. Nr. 100, 101, 102 zeigen den Einfluss der langsameren Entwässerung an, im Vergleich mit Nr. 95—99 und mit einander; denn die allmähliche Entwässerung ist angefangen resp. bei den Dampfdrucken 12.2, 11.6, 10.6, 9.1 mm (Quecksilberdruck) und bei den Wassergehalten 6.0, 4.5, 3.0, 2.5 Mol. H_2O . Abweichend haben sich Nr. 93 und Nr. 94 betragen (jeder von einer besonderen Bereitung): Nr. 93 weil der Umschlag hoch und Nr. 94 weil der Umschlag sehr niedrig gewesen ist, ohne dafs ich die Ursache davon noch spüren konnte. Sie bestätigen das über die Labilität in den Erscheinungen angeführte. (Siehe § VI. e. S. 287 der I. Abhandlung).

⁵ Zur Abkürzung schreibe ich im folgenden stets für die Beobachtung mit dem blossen Auge BA und M für die Beobachtung unter dem Mikroskop.

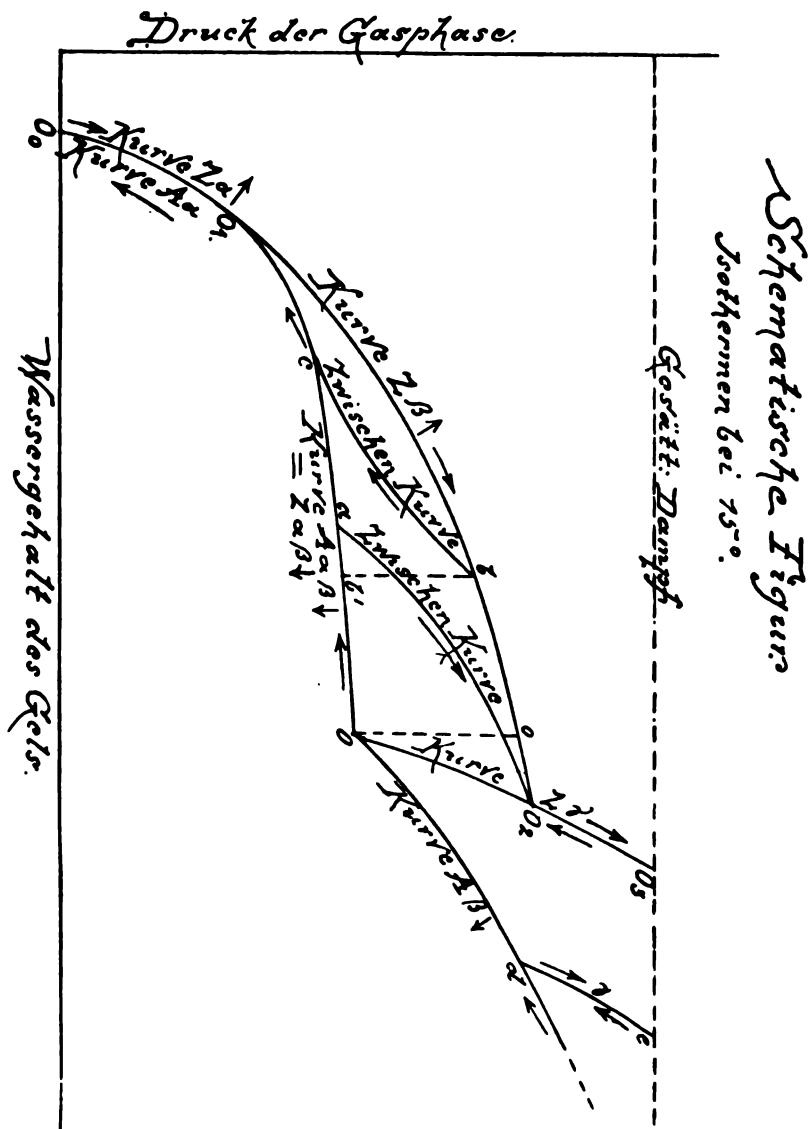


Fig. 1.

II. Die Struktur.

Ist der Hydrogel A_1 aus einer 1%igen Kieselsäure-Lösung ausgeschieden, ausgewaschen mit viel Wasser und auf einem Kolatoriu zu einem Klumpen zusammengeflossen, so hat er ein opalisierend

Vorkommen. Er enthält dann noch 120—90 Mol. Wasser.¹ Wird er entwässert bis 2—1.5 H₂O (dem Punkte O), dann wird er allmählich glasartiger und durchscheinender. Bei dieser Entwässerung, namentlich im letzten Stadium, wird er heller, zuletzt wie ein durchsichtiges Glas.

BÜTSCHLI² hat bei der stärksten Vergrößerung (1000 und mehr) weder bei dem gewässerten, weder bei dem getrockneten Gel eine Struktur beobachtet; doch sah er in einem gewissen Zeitpunkte der Entwässerung (durch Austrocknen an der Luft), plötzlich eine feinwabige Struktur auftreten, die jedoch nach wenigen Minuten unter Verblässen verschwand. Vermutlich hat er den Umschlagspunkt beobachtet, wobei der Gel trübe wird; es wäre allerdings sehr merkwürdig, wenn diese Beobachtung durch neuere bestätigt würde.³ Da er bei verschiedenen Gels (s. II. Abhandlung S. 21) schon eine Struktur beobachtet hat, so hält er für wahrscheinlich, daß die Struktur des Kesselsäuregels sich durch ihre äußerst geringen Abmessungen, und dadurch, daß das Lichtbrechungsvermögen des Gewebes und der Flüssigkeit so wenig verschieden ist, sich der Beobachtung entzieht und nur unter besonderen Umständen sichtbar wird.

Behielt der Gel bei der Entwässerung ein mattes Aussehen, wie besonders Nr. 93 und 104 zeigten, dann war das nur eine Folge der Bereitung, und entsprach keineswegs einer Struktur⁴ des Kolloids.

¹ I. Abhandlung S. 243.

² BÜTSCHLI III, S. 242—244.

³ BÜTSCHLI sagt erst: „Trocknet man den Gel langsam ein, so sieht man die Struktur an vielen Stellen deutlich hervortreten. Bei stärkerer Austrocknung wird sie aber in der Regel wieder undeutlich. Dagegen zeigt der luftgefüllte Gel die Struktur ganz vortrefflich.“ Später sagt er: „Trockene Kieselsäure, lufthaltig, läßt keine Struktur erkennen. Wurde die im Wasser glasig gewordene Substanz unter dem Mikroskop langsam eingetrocknet, so trat in einem gewissen Zeitpunkt plötzlich eine feinwabige Struktur auf, die jedoch nur wenige Minuten sichtbar blieb und gänzlich unter Verblässen verschwand.“ Dasselbe beobachtete er an einem Tröpfchen der ursprünglichen Kieselsäurelösung, die auf dem Objektträger des Mikroskops eintrocknete. Die meist sehr zersprungene Kieselsäure war größtenteils ganz durchsichtig glasig, nur hier und da an den Rändern wabig strukturiert. Hauchte er nun dieses Präparat einige Male an und verfolgte dann die Austrocknung unter dem Mikroskop, so konnte er die beschriebene Erscheinung regelmäßig wahrnehmen. (BÜTSCHLI III S. 242—243.)

⁴ Sie zeigten unter dem Mikroskop ein Wirrwarr von gekreiselten Linien, oder von Drahtgebilden, oder von gekreuzten feinen geraden Linien; diese

III. Die Zugspannungen, die bei der Entwässerung auftreten.

Nachdem der frische Gel bis zu ungefähr $6\text{H}_2\text{O}$ entwässert war, und dann auf einmal unter Wasser untergetaucht, so fing manchmal die Erscheinung des Berstens und Auseinandergesprengtwerden der Gelstücke an. Eine Menge von 0.2 bis 0.5 H_2O wurde dabei aufgenommen, welche Menge graphisch den $A\gamma$ -Kurven entspricht (siehe die schemat. Fig. 1). Erst bei einem Gehalt von $\pm 4\text{H}_2\text{O}$ fing die Erscheinung an. Es entstanden erst nur einzelne Risse, sodann, je nachdem der Gel weiter entwässert war und sich dem Punkte O näherte, wurde das Zerspalten stärker, und ging schliesslich in ein unter Zischen stattfindendes Auseinandersprengen in viele Stücke über. Das erhellt aus der folgenden

Tabelle III.

Dampfdruck mm Quecksilb.	Wassergehalt Mol. H_2O	Aufgenommenes Wasser (*) Mol. H_2O	Eingetaucht	Befeuchtet
12	5.8	0.5	Nichts	Nichts
10 ⁶	4.5	0.2	Ein einzelner Rifs	Nichts
10 ⁶	3.1	0.2	Einige Risse	Einzelne Risse
10	3.0	—	In Stücke geborsten	
9 ¹	2.5	0.4		Gespaltet in gröfsere Stücke
8 ⁷	2.1	0.5	Zersprengt in Stücken	Gespaltet in kleinere Stücke
7 ²	2.0 ³	0.5 ²	Desgleichen	
7	1.9	—	} Desgleichen noch stärker	
6 ⁴	1.7	0.4 ³		
6 ⁰	1.7	0.4 ¹		

(*) Nach der Eintauchung oder Befeuchtung wurden die Stücke mit Fließpapier abgetrocknet und dann gewogen (III. Spalte). Die eingesogene Menge Wasser ergab sich fast derjenigen gleich, welche sonst aus gesättigtem Wasserdampf bei 15° absorbiert wurde.

blieben jedoch nach der Behandlung mit Wasser sichtbar. Nun waren eben diese Gels bei der Bereitung, nach dem Zerreiben mit Wasser und dem Auswaschen, nicht wie die übrigen auf dem Koliertuch einige Tage sich selbst überlassen, wobei die Flocken wieder zu einem Klump zusammenfließen, welcher aufs neue einen Zusammenhang erhält, und nach einiger Zeit wieder durchsichtiger wird. Sie waren dagegen so schnell wie möglich in kleinen Parzellen auf einem gehärteten Fiiter ausgepresst, und sogleich in Behandlung genommen. Die Figuren waren eine Folge der mechanischen Behandlung, welche die dünnen Parzellen erfahren haben, oder sie waren kleine Spaltlinien zufolge einer raschen

Wird der Klumpen mit sehr kleinen Tropfen Wasser vorsichtig und allmählich befeuchtet, dann ist die Erscheinung viel schwächer oder kann ganz verschwinden. Die kleinen und dünnen Parzellen von Nr. 93 erfuhren auch bei dem Untertauchen nur einzelne Spaltungen, die noch dünneren von Nr. 104 gar keine. Wie oben gesagt, waren diese Gels sogleich nach ihrer Bereitung in dünne Parzellen getrennt, ausgepresst und der Entwässerung ausgesetzt.

Es ist also angezeigt, dass diese Spaltungen und Sprengungen nur eine Folge einer ungleichmäßigen Austrocknung sein kann, wodurch Zugspannungen im Gewebe entstanden sind.

Bei diesem Eintauchen kommt keine Luft aus dem Gel frei vor dem Umschlagspunkt, auch wenn dieser niedrig liegt.¹ Daraus folgt, dass das Gewebe bei dem Wasserverlust auf der Kurve $A\beta\downarrow$ sich zusammenzieht, ohne dass leere Räume entstehen, so lange der Punkt O noch nicht erreicht ist. Also muss, bei der Wiederaufnahme von 0.3—0.5 Mol. Wasser (auf einem Punkte von A der $A\gamma$ -Kurve entlang), eine Ausdehnung des Gewebes stattfinden. Die Wirkung ist umkehrbar, denn bei der Zurückkehr zu demselben Dampfdruck wird wieder derselbe Punkt auf der Kurve $A\beta\downarrow$ erreicht. Wenn die Stücke, die nach dieser Wiederwässerung durch Zersprengung entstanden sind, weiter entwässert werden, zeigen sie bei Wiederwässerung (von einem Punkte von $A\alpha\beta$ und von $A\alpha$ aus, selbst von $Z\beta$ aus) aufs neue Spaltung und Zersprengung, oft unter hörbarem Zischen und Krachen. Am Ende werden kleine Stücke erhalten, die sich nicht mehr spalten, wenn sie unter Wasser getaucht werden.²

Dass die Erscheinung des Spaltens und Zersprengens einen Einfluss hat auf den Wassergehalt in nachher erreichten Punkten der Kurven, habe ich nicht bemerken können.

Alles zusammengenommen, kommt die Erscheinung des Zerspaltens der glasigen Konstitution oder Glasstruktur des Gels zu, und ist sie eben ein Beweis dafür. Wie beim Glase (durch Druck,

Eintrocknung. Die Drahtgeflechte an der Oberfläche, welche viele der dünnen und kleinen Parzellen von Nr. 104 zeigten, wären als Abdrucke des Filtergewebes zu betrachten.

¹ Z. B.: Bei einem Gehalt von 1.3 H₂O und einem Druck von 4 mm Nr. 94.

² Z. B.: Bei Nr. 52, Nr. 91 Z und Nr. 103 wurde sogleich über Schwefelsäure entwässert. Bei Untertauchung wurde es unter Krachen zu Gries zersprengt. Die wieder entwässerten Parzellen zeigten nachher die Erscheinung des Zersprengens fast nicht mehr.

Erhitzung oder Abkühlung) bewirkt eine unregelmäßige Zusammenziehung bei der Entwässerung Torsionen im Gelgewebe, welche bei der Wiederwässerung Spaltungen und Zersprengungen hervorbringen. Unregelmäßige Ausdehnungen bei der Wiederwässerung thun dasselbe. Wenn der Gel in dünnen kleinen Scheiben verteilt, bevor die Entwässerung so weit fortgeschritten ist, daß sie schon einige Festigkeit erhalten hat, oder wenn sie in kleine Parzellen gesprengt ist, so wird die Erscheinung abgeschwächt oder hört ganz auf.

Die Ausdehnungen und Zusammenziehungen finden dann auf regelmäßige Weise statt, wie bei dünnen Glasteilen oder beim harten Glase.

Die Bruch- oder Spaltungsflächen zeigen unter M dieselbe Ansicht wie solche bei Glas vorkommen. Dasselbe gilt von den Reihen von kleinen Spalten, die ich so oft an den rippenartigen Spaltungskanten von gesprengten Parzellen beobachtete. Sie bleiben bestehen nach der Wiederwässerung und gehören nicht zu der Struktur des Gewebes.

IV. Der Umschlag und das Entstehen der wasserleeren Räume nach dem Umschlag.

Punkt O (der Umschlag). Diese Erscheinung, die stattfindet, wo eine neue Kurve anfängt ($A\alpha\beta\gamma$), deren Beschreibung auf S. 245 (I. Abhandlung) vorkommt, habe ich jetzt unter M beobachtet. Sie liefs sich am besten betrachten:

1) bei den 4 Jahre alten Gelstücken Nr. 52 Z , 54 Z , die früher den Gang der Entwässerung u. s. w. wiederholt durchgemacht hatten, und bei den Gels Nr. 91 und 106 von derselben Bereitung (der noch anwesende Vorrat war indessen 4 und 5 Jahre alt geworden), weil diese einen hohen Umschlag besaßen, der sich bei kleinen Parzellen schnell und ohne Spaltung vollzog. Sehr geeignet waren auch die dünnen Parzellen von Nr. 93. An einem Tage, wo im Zimmer der Hygrometer (KLINKERFUSS) 66° anwies, und der Thermometer 21° , verlor die mit Wasser gesättigte Parzelle im Laufe einiger Minuten so viel Wasser, daß sie an der Luft die Punkte O und O_1 erreichte, und also der ganze Prozess unter dem M zu verfolgen war,¹

¹ Bei 15° erfuhr Nr. 91 $Z\gamma$ nach einer wiederholten Wiederwässerung und Entwässerung den Umschlag schon bei 9 mm Dampfspannung und näherte sich bei 87 mm dem Punkte O_1 . Nun entspricht ein Hygrometerstand von 66° ungefähr dem Dampfdruck von $\pm 8^\circ$ mm bei 15° . Die Temperatur war aber

2) durch das Erwärmen der mit Wasser gesättigten Parzelle auf 38° in einem Luftbade, wobei dieselbe jede viertel- oder halbe Minute unter *M* betrachtet wurde.

In einem oder an mehreren Punkten tritt beim durchfallenden Licht eine gelbe Farbe auf, die sich über die ganze Masse ausbreitet und schnell intensiver wird. Bald wird die Parzelle undurchsichtig, und verschwindet die Farbe beim auffallenden Lichte; für *B.A* ist sie dann opakweifs (Punkt *O*).¹ Darauf kommt eine rotgelbe Farbe zum Vorschein, die allmählich gelb, dann lichtgelb wird und schliesslich verschwindet; im gleichen Masse wird die Substanz wieder durchsichtiger, am Ende hell (Punkt *O*₁). Dieses Spiel vollzieht sich in einzelnen Minuten und lässt sich beliebig wiederholen.

Wenn die Farbe beim durchfallenden Licht gelb ist, so ist sie mit *B.A* betrachtet, bläulich opalisierend.

Dieselben Farbenerscheinungen hat Dr. SCHREINEMAKERS in meinem Laboratorium beobachtet² bei dem Anfang einer Trennung von einer Flüssigkeit in zwei Schichten; besonders in der Nähe des Mischpunktes, wenn also die Zusammensetzung der zwei Flüssigkeiten noch wenig verschieden war (siehe II. Abh. S. 16). Diese Farben, sowohl bei den Gels, wie im letzten Falle, beweisen,

höher (21°). Die Dampfspannung des Gels nimmt mit der Temperatur etwas stärker zu als die der wasserhaltigen Schwefelsäure (S. 317 I. Abh.). Der Wasserverlust war also bei 21° gröfser als bei 15°; bei 38° noch gröfser und schneller. Ich lasse hier die Bestimmungen der Punkte *O* und *O*₁ folgen.

Kurve *Z*↓ (Tabelle IV).

Nr.	Punkt <i>O</i> (Umschlag)		Punkt <i>O</i> ₁ (wieder hell geworden)	
	Gehalt Mol. H ₂ O	Druck mm	Gehalt Mol. H ₂ O	Druck mm
52	2.25	9.1	1.0—0.9	8.1
91	± 2.3 ⁵	9.1	1.0—0.9	8.5
93	± 2.0	8.7	1.0—0.9	6.5

¹ Wahrscheinlich hat BÜRSCHLI diesen Punkt der Entwässerung erreicht, als er bei stärkster Vergrößerung plötzlich eine wabenförmige Struktur auftreten sah, die jedoch bald gänzlich unter Verblässen verschwand (s. oben S. 101).

² Diese Beobachtung wurde gemacht in zwei Gemischen von Phenol und wasserhaltigem Alkohol, wovon das eine homogen war über 46.4° und sich darunter trübte, das andere ebenso bei 51.9°.

dafs die sich ausscheidenden Teilchen Dimensionen besitzen, die der Gröfse der Lichtwellen entsprechen.

Diese Beobachtungen machen es noch sicherer, als sich schon früher ergeben hatte, dafs der Umschlag in der Spaltung des Gels in zwei Substanzen besteht, die ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen besitzen, welche Differenz bei O wieder ausgeglichen ist.

Hat der Umschlag stattgefunden, so fängt auch die Bildung der wasserleeren Räume an. Wie schon oben mitgeteilt, ist ihre Existenz abgeleitet aus den Luftblasen, die beim Eintauchen unter Wasser entweichen ($B.A$ und M). Die verschiedenen Gels ($A\downarrow$ sowie $Z\downarrow$) wurden dafür bei stetig abnehmenden Drucken entwässert. Die jedesmalige Abnahme des Druckes betrug erst auf $A\alpha\beta\downarrow$ ungefähr 0.2—0.3 mm, auf $A\alpha\downarrow \pm 1$ mm; die jedesmalige Abnahme des Wassergehaltes auf $A\alpha\beta\downarrow \pm 0.4H_2O$, auf $A\alpha\downarrow \pm 0.15H_2O$. In jedem auf A oder Z erreichten Punkte wurden einige Parzellen (M und $B.A$) untersucht — mitunter ein gröfseres Stück. Das allgemeine Ergebnis ist das folgende:

Vor dem Umschlag, so lange der Gel noch hell und durchscheinend war, wurden keine Luftblasen nach Untertauchung unter Wasser beobachtet. Sobald er sich trübte, traten einige auf. Dies wurde durch eine genaue Untersuchung von allen auf S. 134 und 135 erwähnten Gels an vielen Punkten der Entwässerungskurve $A\beta\downarrow$ bestimmt. Diese sämtlichen Gels besaßen sowohl einen niedrigen, als einen hohen Umschlagspunkt (bei einem Wassergehalt zwischen 2.3 und $1.3H_2O$ und einen Dampfdruck zwischen 8.9 und 4.3 mm).

Auch der Gel A_7 (Nr. 89),¹ der jetzt 4 Jahre über eine verdünnte Schwefelsäure von 12.2 mm Dampfspannung gestanden hatte, wurde nach weiterer Entwässerung untersucht. Er hatte sich in der langen Zeit noch weiter modifiziert, denn er gab Zahlen, die niedriger waren als früher der Gel A_7 (derselben Bereitung) Nr. 90,² der beim Anfang der Entwässerung 1 Jahr alt war. Bei diesem Gel war der Umschlag so hoch, dafs er nicht bestimmbar und eigentlich (wie Seite 274—275 in der I. Abhandlung demonstriert ist) im Verschwinden begriffen war, und sich dem Grenzfall näherte, der auf der schematischen Fig. Nr. 4 (Seite 356 I. Abhandlung) gezeichnet ist (die obere Kurve). Dementsprechend war schon bei

¹ Dieser Gel kommt vor auf Tabelle Xc (S. 331 I. Abhandlung) und auf Tabelle XI (S. 332).

² Siehe dessen Kurven A_7 und Z_7 auf Fig. 2 S. 337 der I. Abhand-

einem Gehalt von $\pm 5\text{H}_2\text{O}$ (unter 11.6 mm erhalten), nach der Untertauchung im Wasser, eine kleine Menge Luftblasen zu bemerken; bei dem Gehalt von 3.9, von $2.18\text{H}_2\text{O}$ u. s. w. wurde eine zunehmende Menge beobachtet.

Es fragt sich jetzt, ob die Trübung (die neue Koagulation) schon gleich mit einer Bildung von Hohlräumen anfängt. Aus den Beobachtungen erfolgt, daß sie nach dem Umschlag entstehen; und daß die Zahl der Luftblasen zunimmt, wie auch der Geschwindigkeit, womit sie freikommen: 1. je nachdem die Entwässerung fortgeschritten ist, 2. je nachdem der Umschlag bei höherem Gehalt stattgefunden hat (Tab. II, Spalte 3).¹

lung. Ich gebe hier die neue Zahlenreihe von Nr. 89 mit der früher von Nr. 90 erhaltenen.

Tabelle V.

Druck in mm	Nr. 89 Wassergehalt Mol. H_2O	Nr. 90 Wassergehalt Mol. H_2O
11 ⁶	$\pm 5.$	$\pm 5.$
10 ⁶	1.18	2.9
10	0.65	1.6 ⁵
9 ¹	0.53	0.8
8 ¹	0.43	0.6
6 ²	0.35	0.46
4 ³	0.28	0.38
1.9	0.22 ⁵	0.3
0	0.16	0.16

¹ Es hält schwer, streng zu beweisen, daß gleich nach dem Umschlag in *O* noch gar keine hohle Räume da sind, weil der Umschlag sich langsam vollzieht, und also schon gewisse Partien Wasser verlieren, indem andere noch nicht umgeschlagen sind. Doch steht es aus den zahlreichen Beobachtungen fest, daß die Zahl der Hohlräume erst klein ist und auf $A\alpha\beta\downarrow$ (oder $Z\alpha\beta\downarrow$) schnell wächst mit dem verhältnismäßig großen Wasserverlust, der auf dieser Kurve stattfindet.

Der frische Gel Nr. 94 $A\downarrow$ (wie auch $Z\downarrow$) zeigte einen sehr niederen Umschlag; bei dem Gehalt von $1.5\text{H}_2\text{O}$, $1.44\text{H}_2\text{O}$ (vor dem Umschlag) ergaben die glashellen Körner noch keine Luftblasen. Diese gligten sich, als der Gehalt $1.2\text{H}_2\text{O}$ erreicht war; der Umschlag hatte schon stattgefunden; die Farbe war gelb (*M*). Im Punkte O_0 war die Menge Blasen sehr vermehrt, jedoch geringer als bei den alten und stark modifizierten Gels Nr. 52 und 91, die einen hohen Umschlag besaßen (bei einem Gehalt von ungefähr $2.2-2.3\text{H}_2\text{O}$). Auf der ganzen Strecke zwischen *O* und O_0 war die Luftblasenentwicklung bei Nr. 52 und 91 stärker als bei Nr. 94.

Nach dem Umschlag also, wenn der Gel opak geworden, ist die Zahl noch gering. Die Zunahme dauert bis zu O_0 , wo der Wassergehalt auf $0.25-0.14H_2O$ erniedrigt ist.

V. Die Ausfüllung der wasserleeren Räume mit Wasser bei der Wiederwässerung auf $Z\alpha\uparrow$ und $Z\beta\uparrow$.

Die luftführenden Räume füllen sich dabei unter dem zunehmenden Dampfdrücken mit Wasser aus. Denn je nachdem diese Wiederwässerung fortschreitet, wird die Entwicklung der Luftblasen geringer, wenn der Gel in Wasser untergetaucht wird.¹ Wie höher der Umschlag eingetreten ist, um so später sind sie bei der Wiederwässerung wieder mit Wasser gefüllt.

Tabelle VI.

Folge- nummer des Gels	Kurve A oder Z, oder Beide. Umschlag bei einem Gehalt von Mol. H_2O	Die Erscheinung ist im Verschwinden begriffen bei einem Gehalt von Mol. H_2O	Sie hat schon ganz aufgehört bei einem Gehalt von Mol. H_2O	Wassergehalt im Punkte O_2 Mol. H_2O
89	± 5	5.3	5.6	—
106	2.3	2.3 ^b	2.5	2.5
52, 54	2.2—2.0	1.9	2.0	2.3
93	± 2.0	1.9	2.0	2.3
92	± 2.0	1.8	1.9	2.0
101	1.8	1.5—1.6	1.7	± 1.9
95, 96, 98	1.7—1.6	1.5	unter 1.7	± 1.7
107a	1.5 ^b	1.7	„ 1.8	1.9
103	1.5	1.4	„ 1.7	± 1.6
94	1.3	± 1.3	„ 1.5	1.6

In der Nähe vom Punkte O_2 sind also alle wasserleeren Räume verschwunden.

VI. Die Erscheinung der austretenden Luftblasen bei dem Untertauchen unter Wasser.

Diese Erscheinung liefs sich am besten bei den dünnen und flachen Parzellen von Nr. 104 und Nr. 93 beobachten, die nicht zersprangen oder zerspalteten; oder bei solchen kleinen Sprengstücken der übrigen Gels, die dabei nicht weiter zerklüftet wurden.

¹ Beobachtet bei den verschiedenen Gels, jedesmal nach Zunahme des absorbierten Wassers mit 0.1 bis 0.2 Mol. H_2O unter den entsprechenden Dampfdrücken zwischen O_0 und O_3 .

Das Einsaugen des Wassers läßt sich bei *B.A* und *M* verfolgen. Man sieht den schwarzen Wasserrand vom Umkreis der Parzelle nach innen eindringen, auf solche Weise, daß der Wasserrand die Figur der Parzelle (rund, oval, dreieckig oder vieleckig) annimmt, und sich beim Einsaugen verkleinert bis er in der Mitte verschwindet.

Oft sah ich dabei (*B.A*) eine bläuliche Farbe vorübergehend auftreten, dem Eintreten des Wassers folgend.¹ Es dauert einige Sekunden bevor die Luftblasen herauskommen, meistens erst an den Rändern oder dünnsten Teilen der Parzellen; danach aus vielen Punkten an der oberen und der unteren Oberfläche. Allmählich sind sie ziemlich regelmäsig über die ganze Parzelle zerstreut, wie besonders bei 93 und 104, so daß diese durch die Luftblasen eingehüllt erscheint. Die kleinen Blasen wachsen sichtbar, wie ich oft ganz deutlich beobachtet habe, und entschlüpfen, wenn sie eine gewisse Größe erhalten haben. Dieses Austreten und Wachsen der Luftblasen nimmt die Zeit von einigen Minuten in Anspruch, namentlich wenn der Gel weit entwässert ist. Die Räume, woraus die Blasen hervortreten, sind nicht sichtbar; sie sind von zu geringer Abmessung.

Aus diesen Erscheinungen läßt sich als höchst wahrscheinlich das folgende ableiten:

Das absorbierte Wasser, unter dem starken Kapillardruck, löst zuerst die in den wasserleeren Räumen enthaltene Luft auf. Die schnell vorübergehende blaue Trübung entspricht dann dem ersten Augenblick, wenn die Luft noch nicht ganz gelöst ist. Darauf tritt an der ganzen Oberfläche, besonders an den Rändern, wo Bruchflächen sind, die zuerst gelöste Luft in kleinen Blasen aus, indem sie aus dem für Luft permeablen Gewebe nach außen diffundiert, wo der Druck geringer ist.

Wenn die Luft nicht überall in den kleinsten Blasen, sondern stellenweise in größeren Blasen auftritt, so muß man annehmen, daß in diesem Fall einzelne Teile durchlässiger sind, als andere. Aus dem Wasser, das die Hohlräume nach dem Untertauchen ausgefüllt hat, diffundiert dann die unter starkem Druck gelöste Luft allmählich nach diesen Stellen an der Oberfläche hin, und so vermehren sich an solchen Stellen die Blasen und wachsen an Größe.

¹ Namentlich am Punkte *O* bei den flachen, dünnen Parzellen von Nr. 93, 91. Auch bei Nr. 103, 100, 99, 98, 52 an verschiedenen Punkten der Kurve (Wassergehalt 0.35, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.2, 1.3 H₂O).

Die Abweichungen von dem obigen normalen Gang, die ich oft beobachtet habe, bei nicht dünnflächigen Stücken derjenigen Gels, welche beim Untertauchen unter Wasser auseinander sprangen oder sich spalteten, lassen sich nach meiner Ansicht daraus erklären:

1. dafs diese Stücke sich während der Beobachtung spalteten;
2. dafs sie durch die Spaltungen bei früheren Eintauchungen sichtbare Spalten oder Höhlen erhalten hatten, die enge Kanäle mit kleinen Mundöffnungen bilden. Auch können flache Hohlräume zwischen zwei aufeinander liegenden Spaltflächen entstanden sein.

Im ersten Fall sah ich oft zwischen den gespalteten Stücken oder aus den Spalten (also aus den neuen Bruchflächen) erst kleine, bisweilen gröfsere Blasen entweichen. Oft kam eine ganze Reihe von Blasen.¹ Nachher folgte immer die gewöhnliche Erscheinung.

Eine andere Parzelle desselben Gels, der sich nicht zerspaltete, zeigte nur die gewöhnliche Erscheinung, d. h. die gleichmäfsige Bedeckung mit allmählich austretenden kleinen Luftblasen.²

Im zweiten Fall kommt nicht allein die kleine Menge Luft, die in diesen sichtbaren Spalten oder Kanälen enthalten ist, am ersten heraus, sondern darin sammelt sich die aus dem umringenden Gewebe allmählich austretende Luft. Dadurch kann die Blasenentwicklung an solchen Stellen eine Zeit lang anhalten. Jedoch tritt daneben die normale Blasenentwicklung aus dem Gelgewebe immer auf, welche in diesem Fall selbstverständlich schwächer ist. Eine Menge solcher Fälle habe ich beobachtet.³

¹ Unter anderen beobachtet bei Nr. 92 (Wassergehalt 0.44 H₂O). Eine sehr dünne Längsspalte entstand in der Mitte einer Parzelle, die jedoch an beiden Seiten den Umkreis nicht erreichte. Aus der Mitte dieser Spalte, wo eine ganz kleine Mündung sichtbar war, kam eine Reihe von Blasen heraus. Dasselbe ist beobachtet bei Nr. 92 (Gehalt 0.66 H₂O), ähnliches bei Nr. 95 (Gehalt 0.48 H₂O). Bei einer Parzelle von Nr. 91 (0.8 H₂O) entstand auf einer Spalte eine Blase, die riesengrofs wurde.

² Unter anderen beobachtet bei Nr. 54 mit dem Wassergehalt 0.54 H₂O.

³ Eine Reihe von Luftblasen kamen hervor:

a) Aus gewissen Stellen am Rande einer Spaltungsfläche. Hier ragte entweder eine Bruchfläche in der Mitte einer Parzelle hervor, oder es bestand ein enger Raum zwischen zwei aufeinanderruhenden Flächen eines horizontal gespalteten Stückes (Nr. 93 0.5 H₂O, Nr. 99 0.46 und 0.7 H₂O u. s. w.). Bisweilen habe ich mehrere Reihen von Blasen sich durch das Wasser in diesem Raum bewegen sehen.

b) Aus feinen Rissen, die eine ganz kleine Mündung zeigten, entweder am Rande oder an der Oberfläche; aus diesen Mündungen kamen Blasen, die eine Zeit wuchsen und dann entschlüpften (Nr. 94, 98 u. s. w.).

Die abweichenden Erscheinungen sind also kein Beweis gegen die Annahme, daß die Interstitien oder Hohlräume, die auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ Wasser verlieren und Luft absorbieren, das ganze Gelgewebe erfüllen.

VII. Die Volumenänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung.

Das spez. Gewicht des Gels, in jedem Stadium der Entwässerung oder Wiederwässerung konnte weder in Piknometer, weder mit der Hydrostatischen Wage bestimmt werden, weil der Gel Flüssigkeit einsaugt, und nicht mit einer beschützenden Schicht überzogen werden kann.

Ich habe mich also beschränken müssen auf annähernde Messungen von gewogenen Stücken. Die Stücke wurden so gut wie möglich in parallelepipedischer Form aus großen Klumpen des Gels geschnitten; auch wurden auf einem großen Stück Linien gezeichnet, und diese jedesmal gemessen.

c) Aus sehr kleinen Mündungen, die sich als schwarze Punkte hervorthaten, sobald eine Luftblase anfang heraus zu treten, ohne daß ein Zuleitungskanal zu sehen war.

d) Aus inneren Kanälen, welche an der Oberfläche ausmündeten. Bisweilen war am Anfang des inneren Kanälchens eine innere Höhle sichtbar.

Die sehr kleinen Blasen, die sich mit schwarzer Farbe durch den Kanal bewegen, hatten oft eine cylinder- oder schlangenförmige verlängerte Gestalt, oder kamen in dieser Form aus der Mündung heraus, wonach sie die Kugelform annahmen, und oft durch die neu austretenden Bläschen wuchsen. Zeigte sich eine Höhle am Anfang oder in dem Lauf des Kanals, so war diese Höhle teilweise mit Luft, teilweise mit Wasser gefüllt. Die aus dem Gewebe in die Höhle sich ansammelnde Luftblase wuchs, drängte das Wasser zurück, bewegte sich dann als eine schwarze Linie durch den Kanal und entwich aus der Mündung, wonach das Wasser in die Höhle zurückfloß. Dieses Spiel wiederholte sich eine Zeitlang. (Beobachtet bei verschiedenen Parzellen, von Nr. 94 als der Wassergehalt betrug 0.2 Mol., Nr. 91 0.9 H_2O , Nr. 92 0.34 H_2O , Nr. 98 0.6 H_2O , Nr. 99 0.46 und 0.74 H_2O u. s. w.).

e) Aus einer größeren Höhle in der Mitte einer Parzelle. Beim Gel 52 (Wassergehalt $0.5H_2O$), der noch fast 2 Mol. H_2O beim Untertauchen in Wasser absorbierte, beobachtete ich einmal, daß das Gelgewebe seine Luft größtenteils darin entleerte. Eine geräumige Zeit entwichen daraus Luftblasen mit abnehmender Geschwindigkeit. Nachdem der erste schnelle Strom vorbei war, zählte ich noch nahe an 100 Luftblasen; dennoch folgte noch eine Umhüllung des Stückes mit kleinen Luftblasen. Nur ein Teil der zuerst entwickelten Blasen kann aus der Höhle herkömmlich gewesen sein, die übrigen müssen aus dem Gewebe gekommen sein und in die Höhle sich entleert haben.

Benutzt wurden:

1. Zwei Stücken vom frischen Gel A , (Nr. 107, b und c) mit niedrigem Umschlag (bei 5 mm Dampfdruck und $1.5^5 \text{H}_2\text{O}$ Gehalt).

2. Zwei grofse Stücken vom 5 Jahren alten Gel A (Nr. 106, b und c) mit hohem Umschlag (bei 8.9 mm Dampfdruck und $2.3 \text{H}_2\text{O}$ Gehalt).

Volumenänderungen auf den Kurven: $A\alpha\beta$ und $A\alpha\downarrow$. $Z\alpha\uparrow$ und $Z\beta\uparrow$. Die Versuche sind in den Tabellen XI und XII zusammengestellt. Sie enthalten den Wassergehalt des Gels, das gemessene Volumen, und das spez. Gewicht aus diesem Volumen und der jedesmaligen Wägung abgeleitet. Daneben (4. Spalte) steht das spez. Gewicht, das sich berechnen läfst, wenn man für das Volumen anrechnet: die Summe vom Volumen der wasserfreien Kieselsäure = $\frac{\text{Gewicht SiO}_2}{2.2}$ und dem Volumen des Wassers.

Es stellt sich nun heraus, dafs die Stücke, welche ursprünglich ein Volumen hatten:

Gemäfs der Messung:			Gemäfs der oben genannten Berechnung:			
Nr. 107 b	Nr. 107 c	Nr. 105 b	Nr. 107 b	Nr. 107 c	Nr. 105 b	Nr. 105 c
A_1 frisch	A_1 frisch	A_1 5 Jahre alt	A_1 frisch	A_1 frisch	A_1 5 Jahre alt	A_1 5 Jahre alt
ccm ± 21	± 29	—	20 89	29.26	43.5	62

nach der Entwässerung bis zum Umschlag O eingeschrumpft waren zu:

ccm $\pm 0.5^3$	0.7^3	3.6	0.52^4	0.72^5	3.68	6.64
-----------------	---------	-----	----------	----------	------	------

und dann keine mefzbare Volumenänderung erfuhren, weder bei der Entwässerung zwischen O und O_0 , weder bei der Wiederwässerung zwischen O_1 und O_2 .

Die Übereinstimmung des aus der Wägung und Messung abgeleiteten spez. Gewichts mit dem berechneten (Spalte 3 und 4), vom Anfang der Entwässerung bis zum Umschlag, diese beweist, dafs die Gelsubstanz bei der Entwässerung, bis zum Punkte O , so viel an Volumen verliert als Wasser verdampft. Das Gewebe schrumpft also fortwährend zusammen, ohne porös zu werden.

Die zunehmenden Differenzen dieser Zahlen dagegen bei der Entwässerung nach dem Umschlag, zwischen O und O_0 , welche Differenzen wieder abnehmen bei der Wiederwässerung (von O_0 bis O_2), beweisen: daß das Gewebe zunehmend porös wird, und daß bei der Wiederwässerung die Poren sich wieder mit Wasser anfüllen.

Ein gleiches Ergebnis wurde erhalten bei der Messung von sieben bei 15° entwässerten Stücken (siehe die zwei letzten Spalten in der Tabelle XIII). Auch wurde die Differenz bestimmt, zwischen dem beobachteten¹ Volumen Gelsubstanz in diesen Stücken, nachdem sie in Wasser untergetaucht waren, und dem berechneten Volumen² derselben (siehe die achte Spalte von Tabelle XIII). Da man annehmen darf, daß das in dem bei 15° entwässerten Gel bei Eintauchung absorbiertes Wasser sein Volumen nicht ändert, so muß diese Differenz die Volumenänderung des Gewebes selbst angeben. Wie man sieht, sind die kleinen Differenzen positiv und negativ, und liegen also innerhalb der Versuchsfehler.³

Jedoch diese und die vorher erwähnten Messungen sind nicht genau genug, um auszuweisen, ob das Gelgewebe auf $A\alpha\beta$ und $A\alpha\downarrow$, und auf $Z\alpha$ und $Z\beta\uparrow$ geringe Volumenänderungen erfährt, die das zweite Dezimal des spez. Gewichtes beeinflussen.

Es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, daß das Gewebe bei dieser Entwässerung eine geringe Ausdehnung erfährt, dagegen bei dieser Wiederwässerung eine entsprechende Zusammenziehung. Die Erscheinung der Hysteresis würde dann damit in Zusammenhang stehen, wie auch die Wärmetönung, die bei der Absorption von Flüssigkeiten durch poröse Pulver und also auch durch Kieselsäure beobachtet ist.

RODEWALD⁴ hat neuerdings beobachtet, daß Amylum (Schwefelsäure trocken) sich zusammenzieht, wenn es Wasser, bis zu 31%, absorbiert, und sich wieder ausdehnt, wenn es dieses Wasser ver-

¹ Dieses Volumen wurde beobachtet bei der Bestimmung der in dem entwässerten Gel absorbierten Luft. Siehe die Beschreibung der Versuche S. 114.

² Dieses Volumen wurde berechnet unter der Voraussetzung, daß es der Summe der Volumina der Kieselsäure (SiO_2) und des Wassers gleich war. Die bei 15° entwässerten Gels enthielten noch kleine Mengen Wasser, welche in Rechnung gezogen sind.

³ In den Versuchen II von Nr. 106 und I von Nr. 107, welche zuletzt eingestellt wurden und am genauesten ausfielen, sind die Differenzen am kleinsten.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* (1897) 24, 193.

liert. Aus höchst genauen Bestimmungen leitet er eine Zunahme von 7.3% des Volums ab, wenn das lufttrockene Amylum über Schwefelsäure 16.33% seines Gewichts an Wasser verliert.

VIII. Das Volumen der Hohlräume und der absorbierten Luft.

COHN hat die wasserleeren Räume bestimmt bei Tabaschir, dem Kieselsäurehydrogel aus Bambus (I. Abhandlung S. 292—294) und dafür ein Volumen gefunden, das $\frac{3}{4}$ des Kieselsäure-Volumens betrug.

Ich habe das Volumen der ausgetretenen Luft bestimmt bei den schon oben erwähnten Gels Nr. 107 und 106, und einen dritten Gel Nr. 105, der 6 Monate alt war und den Umschlagspunkt *O* hatte, bei einem Dampfdruck von 7.9 mm und bei einem Wassergehalt von ungefähr $2\frac{1}{4}$ H₂O.

Die Gels werden bei stetig abnehmendem Drucke und zuletzt über Schwefelsäure entwässert. Die zwei letzten hatten den Vorzug, daß die Stücke beim Untertauchen in Wasser nicht zersprangen oder sich spalteten. Alle enthielten wenig oder keine sichtbaren Risse oder Höhlen.

Einige gewogene Klumpen (Tab. XIII, Spalte 1) wurden hintereinander in ein verteiltes Rohr gebracht, das mit Wasser gefüllt und durch Quecksilber abgesperrt war. Die jedesmal entweichende Luft wurde gemessen und dieses Volumen auf 760 mm Druck umgerechnet (Tab. XIII, Spalte 2). Auch wurde gemessen, welches Volumen die Gelsubstanz selbst der eingetragenen Stücke im Wasser einnahm.¹ Schliesslich wurden die mit Wasser durchtränkten Stücke heraus geholt, schnell mit Fließpapier abgewischt und gewogen, woraus die absorbierte Menge Wasser bekannt wurde (Tab. XIII Spalte 3). Wenn das spez. Gewicht der entwässerten Gels genau zu bestimmen wäre, dann würden auch die Hohlräume in *O*₀ genau zu berechnen sein. Jedoch hatte ich nur über angenäherte Zahlen des spez. Gewichts zu verfügen (S. 115 und 116). Auf zwei Wegen habe ich versucht, angenäherte Werte des Volumens der Hohlräume zu erhalten.

¹ Durch Messung der Wassersäule vor und nach dem Einbringen der Gelstücke. Dabei wurde vorausgesetzt, daß das absorbierte Wasser sein Volumen nicht änderte. Die gemessenen Volumina wurden verglichen mit den berechneten Volumina. Die Differenzen kommen auf Spalte 8 der Tabelle vor und sind schon erwähnt auf S. 113.

Erste Methode:

Die Messungen ergaben für das spez. Gewicht der bei 15° entwässerten Gelstücke:

	Nr. 107 A ₁ frisch.	Nr. 105 A ₁ 6 Mon. alt.	Nr. 106 A ₁ 5 Jahre alt.
Spez. Gewicht {	± 1.17 ± 1.19	± 1.05	± 0.9

Nimmt man nun für das spez. Gewicht der bei 15° entwässerten Gelsubstanz im Punkte O₀ selbst die Werte:¹

$$2.00^3 \quad 2.04^3 \quad 2.09^3$$

so erhält man für das Volumen der Hohlräume auf 1 Volumen Gelsubstanz²

$$0.71^1 \quad 0.94 \quad 1.25$$

$$0.68^2$$

¹ Das spez. Gewicht der wasserfreien Kieselsäure SiO₂ ist 2.2, also berechnet sich das spez. Gewicht der Gelsubstanz von Nr. 107 auf

$$\text{spez. Gew. von SiO}_2 \cdot 0.30\text{H}_2\text{O} = \frac{60 + 0.30 \times 18}{\frac{60}{2.2} + 0.30 \times 18} = 2.00^3$$

falls man den wahrscheinlichen Einfluß der kleinen Menge Wasser auf das Volumen vernachlässigt und dasselbe der Summe der Volumina von SiO₂ und H₂O also gleichstellt. Die Gels Nr. 106 und 105 hatten bei 15° entwässert die Zusammensetzung SiO₂ 0.23H₂O und SiO₂ 0.14H₂O. Die Korrektion für das spez. Gewicht des Wassers bei 15° ist nicht berücksichtigt, weil die Genauigkeit der Bestimmungen dafür nicht groß genug war.

² Bezeichnet man mit:

a das spez. Gewicht der Gelsubstanz, so ist das spez. Volumen = $\frac{1}{a}$.

b das spez. Gewicht des Gels mit den Hohlräumen, so ist das spez.

$$\text{Volumen} = \frac{1}{b}.$$

Also ist das spez. Volumen der Hohlräume, wenn man keine Volumenänderung in Rechnung bringt:

$$= \frac{1}{a} - \frac{1}{b}.$$

Also das Verhältnis:

$$\frac{\text{spez. Vol. Höhlen}}{\text{spez. Vol. Gelsubstanz}} = \frac{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}}{\frac{1}{a}} = b - 1.$$

Dieses Verhältnis beträgt für Nr. 107

$$\text{nach Versuch II: } \frac{2.00^3}{1.17} - 1 = 0.71^1,$$

$$\text{nach Versuch III: } \frac{2.00^3}{1.19} - 1 = 0.68^2$$

Zweite Methode:

Aus den Versuchen ist abgeleitet (S. 108), daß in dem entwässerten Gel die Hohlräume wieder mit Wasser angefüllt sind, wenn soviel Wasser absorbiert ist als mit dem Gehalt in O (dem Umschlagspunkt von wo aus die Hohlräume entstanden sind) ungefähr übereinstimmt.

Diese betragen auf 1 Mol. SiO_2

von Nr. 107 A_1 frisch $1.5^s - 0.8 = 1.25$ Mol. H_2O .

„ Nr. 105 A_1 6 Mon. alt $2.0 - 0.23 = 1.77$ Mol. H_2O .

„ Nr. 106 A_1 5 Jahre alt $2.2 - 0.14 = 2.16$ Mol. H_2O .

Stellt man also, daß das Volumen dieses Wassers dem Volumen der Hohlräume entspricht, dann ist damit das spez. Gewicht der entwässerten Kieselsäure (im Punkte O_0 der Kurve) zu berechnen.¹

	A_1 frisch	A_1 1/2 Jahr alt	A_7 5 Jahre alt.
Spez. Gew.	1.18 ^s	1.00 ^s	0.90 ^s

Diese spez. Gewichte sind wenig verschieden von den obigen (S. 115), die aus der Wägung und Messung der Gelstücke abgeleitet sind; sie bestätigen, daß die Volumenänderung des Kolloids durch die Wasserabsorption nicht groß sein kann.

Das Verhältnis der Hohlräume zum Volum der entwässerten Kieselsäure (im Punkt O_0) wird nach obiger Annahme berechnet² auf:

0.68 ^s	1.01	1.30
-------------------	------	------

welche Zahlen auch wieder nahe übereinkommen mit den obigen, die mit Hilfe der aus der Messung der Gelstücke abgeleiteten spez. Gewichte berechnet sind (S. 115).

Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich die Volume der Hohlräume berechnen (Spalte 6).³ Aus den Zahlen der Spalte 2 und 6 läßt sich das Volumen Luft berechnen, welches in 1 Volumen der Hohl-

¹ Stellt man ihr Volumen der Summe der Volumen 1) der ganz wasserfreien Kieselsäure = $\frac{60}{2.2} = 27.27$, 2) der kleinen Menge noch anwesenden Wassers, und 3) der Hohlräume gleich, und vernachlässigt man die kleine Volumenänderung des Kolloids, welche durch die Wasserabsorption hervorgebracht werden kann, so bekommt man:

$$\text{spez. Gewicht von Nr. 107} = \frac{60 + 0.30 \times 18}{27.27 + (0.30 + 1.25)18} = 1.18^s \text{ u. s. w.}$$

$$^2 \text{ Z. B. für } A_1 \text{ frisch (Nr. 107)} = \frac{1.25 \times 18}{27.27 + 0.3 \times 18} = 0.689 \text{ u. s. w.}$$

³ Die Summe der Volumen von Spalte 4 und 5, in jedem Versuch, wird mit dem entsprechenden Faktor (0.689 für Nr. 107 u. s. w.) multipliziert.

räume (nach der zweiten Methode berechnet) absorbiert ist (Spalte 7). Die folgende Tabelle giebt die Übersicht, sowohl wenn die Hohlräume nach der ersten (a) wie nach der zweiten Methode (b) berechnet sind.¹

Luftvolum in einem Vol.-Hohlraum absorbiert:

		a	b
A_1	Frisch	4.2 ⁵	4.2
A_1	6 Monate alt	2.6 ⁵	2.8 ⁵
A_1	5 Jahre alt	2.0 ⁶	2.1 ⁴

Die Luft ist also absorbiert unter $4\frac{1}{4}$, $2\frac{2}{3}$ und 2 Atmosphären Kapillardruck. Bei A_7 (Nr. 89) muß die Verdichtung der Luft unter 2 Atmosphären betragen. Einzelne kleinen Spalten und sichtbaren Höhlen, welche sich in den Gelstücken befinden mögen, können auf dieses Resultat nur einen geringen Einfluß haben. Weil die Luft, die sie enthalten, wenig oder nicht verdichtet ist, so würden sie die wahre Absorptionszahl etwas herabdrücken.

Auch der Einfluß der geringen wahrscheinlichen Ausdehnung der Gelsubstanz (bei der Entwässerung zwischen O und O_0) auf diese Zahlen kann nur von untergeordneter Grösse sein. Es ist also konstatiert, daß die Absorptionskraft (kapillare Anziehung) die Luft mit einem Druck von 4—2 Atmosphären in diesen Gels absorbiert hält.

IX. Einfluß der Modifikationen der Gels.

Die erhaltenen Resultate lehren neues über die Modifikationen des Gels, welche hervorgebracht werden² durch:

- 1) die Konzentration der Flüssigkeit, worin der Gel sich gebildet hat (A_1 , A_3 , A_5 , A_7),
- 2) den langsamen Gang der Entwässerung,³
- 3) die Wirkung der Zeit im (noch nicht entwässerten) Gel.

¹ Diese Hohlräume wurden berechnet durch Multiplikation der Summe der Volumen (Spalte 4 und 5) mit den entsprechenden Faktoren, die gemäß der Wägung und Messung berechnet sind.

² I. Abhandlung Tabelle VI a, b, c, d.

³ Je nachdem die Entwässerung bei einem höheren Dampfdruck anfängt, ist der Gang der Entwässerung langsamer (I. Abhandlung Tabelle VII c. § 277).

Es ergibt sich daraus, wie diese Modifikationen das Porenvolumen und die Absorptionskraft für Gase und Flüssigkeiten abändern.

Die Tabelle XIV macht das übersichtlich.

(Siehe Tabelle auf S. 119.)

Diese Tabelle zeigt, daß der frische Gel, der sich in der meist verdünnten Lösung gebildet hat und schnell entwässert ist, den niedrigsten Umschlag, die höchste α -Kurve, und damit das kleinste Porenvolumen (Spalte 1) erhält; er absorbiert jedoch die meiste Luft (Spalte 2) in diesen Poren. Sein Absorptionsvermögen für Wasser und für Luft ist also am größten.

Je nachdem nun der Gel in einer konzentrierteren Flüssigkeit gebildet ist (A_1 , A_7), oder langsamer entwässert ist, oder durch die Zeit mehr modifiziert ist, liegt der Umschlagspunkt höher¹ (Spalte 4), ist die α -Kurve niedriger (Spalte 6), wird das Porenvolumen größer² (Spalte 1), jedoch die absorbierte Luft weniger verdichtet (Spalte 2). Dementsprechend wird bei der Wiederwässerung mehr Wasser wieder absorbiert, jedoch unter höheren Dampfspannungen.

Fällt der Umschlag höher ein (bei einem größeren Wassergehalt und höherem Dampfdruck Spalte 4), dann erhält das Gewebe bei der weiteren Entwässerung auf $A\alpha\beta$ und α größere Hohlräume (Spalte 1), doch ist ihre Absorptionskraft geringer (Spalte 2). Die Modifikation, die der Gel erfahren, hat zur Folge, daß bei der neuen Koagulation in O ein Gewebe entsteht, worin mehr Wasser schwach gebunden ist, als es der Fall war, wenn der Umschlag ein niedriger ist.³ Man sollte sagen, das neue Gewebe erhält um so größere Zellen, je größer die Modifikation gewesen ist und diese Zellen schliessen um so mehr Wasser ein. Entleeren sie sich bei der weiteren Entwässerung, dann entstehen um so größere Hohlräume.

Die ganze Menge absorbierter Luft in O_0 ist in den weniger

¹ Der Punkt O stieg von ± 1.4 bis ± 5 in den Versuchen mit zunehmender Modifikation.

² Das Volumen stieg von 0.7 bis 3.2 auf 1 Volumen der Gelsubstanz. Die wieder absorbierte Menge Wasser stieg vom 1.5⁵ Mol. H_2O bis ± 5.0 Mol. auf 1 Mol. SiO_2 .

³ D. h. bei einem kleineren Wassergehalt und einer kleineren Dampfspannung eintritt.

Tabelle XIV.

Nr.	1.	2.	3.	4.		5.	6.
	Vol. Höhlen auf 1 Vol. entw. Gelstoff *)	Vol. absorb. Luft auf 1 Vol. Höhlen	Vol. absorb. Luft auf 1 Vol. entw. Gelstoff (*)	im Punkte O Mol. H ₂ O	im Punkte O mm	Wassergehalt und Dampfspannung im Punkte O Mol. H ₂ O	Die A _α -Kurve **) Mol. H ₂ O
107	0.69	4.2 ⁵	2.9 ⁵	1.55	4.9	1.9 ⁵	1.-2. Größe
105	1.01	2.6 ⁵	2.6 ⁷	2.0	7.9	2.5	5.-6. "
106	1.3	2.0 ⁶	2.6 ⁷	2.3	8.9	2.7	7.-8. "
89	3.2	—	—	± 5.0	11.5	5.6	unter der 8. Größe

*) Ohne die Hohlräume.

**) Siehe über „die Größe“ dieser Kurven: I. Abhandlung S. 259—260 und die Fig. 6 S. 341.

Tabelle XV.

Nr.	Poren-Volum auf 1 Vol. des entwässerten Gelstoffes *)	Die Poren waren wieder gefüllt durch Mol. H ₂ O	Absorbiert wurden bei einem Dampfdruck von				12 ⁵ mm Mol. H ₂ O	12 ⁶⁷ mm Mol. H ₂ O
			6 mm Mol. H ₂ O	9 mm Mol. H ₂ O	10 ⁵ mm Mol. H ₂ O	11 ⁶ mm Mol. H ₂ O		
107	0.69	1.77	1.3	1.8 ⁷	—	—	± 2.00	
106	1.3	2.3	0.4 ⁷	1.0	2.4	—	2.7 ⁷	
98	3.2	5.2	0.3 ⁵	0.5	0.9	2.5	5.8	

*) Die Porenvolumen dieser drei Gels stehen also in dem Verhältnis: 1 : 1.8 : 4.5.

oder mehr modifizierten Gels nicht viel verschieden, wie man aus Spalte 3 ersieht:

3 bis 2.7 Vol. Luft auf 1 Vol. Gelstoff (ohne Höhlen).¹

Also, je nachdem das Volumen der Höhlen größer ist, ist das Absorptionsvermögen kleiner (Spalte 2). Bei der Wiederwässerung absorbieren sie zwar mehr Wasser (Spalte 5), jedoch es werden höhere Dampfspannungen erheischt, um die Hohlräume wieder mit Wasser zu füllen. Dies erhellt aus der Tabelle XV, womit die Ergebnisse aller untersuchten Gels in Einklang stehen.

(Siehe Tabelle XV auf S. 119.)

Die Modifikation des Gels besteht also in einer Abschwächung der Absorptionskraft für Flüssigkeiten und Gase, welche sich durch ein früheres Austreten der neuen Koagulation im Punkte O kundgibt. Je mehr der Gel modifiziert ist (z. B. A_7 , viele Jahre alt), um so geringer wird der Unterschied zwischen der Entwässerung vor und nach O (Annäherung zum ersten Grenzfall).²

X. Die Hysteresis.

Die obigen Beobachtungen können die Hysteresis-Erscheinung³ auf die Kurven $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ zwar nicht genügend erklären, werfen jedoch etwas mehr Licht darauf.

Auf $A\alpha\beta\downarrow$ muß das Gewebe eine Modifikation erfahren, welche die Ursache ist, daß diese Kurve nicht rückgängig ist, sondern daß bei der Wiederwässerung ein gleicher Wassergehalt erst unter höheren Dampfspannungen erhalten wird. Diese Modifikation wird unter den höheren Dampfdrücken allmählich wieder aufgehoben, wie die Zwischenkurven \downarrow beweisen. Es ist also in jedem Punkt von $Z\beta\uparrow$ ein Teil des wiederabsorbierten Wassers gebunden, wie es auf $A\alpha\beta\downarrow$ gebunden war, ein anderer Teil wie auf $Z\gamma\downarrow$ (siehe die schemat. Figur). Nennen wir das erste Wasser $\alpha\beta$ -Wasser, das zweite γ -Wasser, so enthält der Gel in zwei Punkten gleichen Gehalts (z. B. die Punkte b und b_1) auf $A\alpha\beta\downarrow$ nur $\alpha\beta$ -Wasser, auf $Z\beta\uparrow$ dagegen

¹ Ein ähnliches Verhältnis bekommt man natürlich, wenn man das Luftvolumen auf 1 g der Substanz berechnet:

1.46 ... 1.3² ... 1.2⁷

² Siehe I. Abhandlung S. 286. Beim neuen Versuch mit Nr. 89 erreichte das wieder absorbierte Wasser auf $Z\uparrow$ schon 5.8 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 .

³ I. Abhandlung S. 267—269.

sowohl $\alpha\beta$ -Wasser, wie γ -Wasser. Wäre dies nicht der Fall, so wäre es möglich, den Dampfdruck von b bis zu dem Dampfdruck von b_1 zu erniedrigen, ohne daß Wasser verdampfen würde.

Im Gegenteil wird dabei eine Zwischenkurve \downarrow durchlaufen. Die Zwischenkurven \downarrow werden weniger schräg (näher sich der senkrechten Richtung), je nachdem sie von einem Punkte ausgehen, der näher an O_2 liegt. Erst in O_2 ist nebst etwas γ -Wasser die ganze Menge $\alpha\beta$ -Wasser aufgenommen, die in O vorhanden war. Von O_2 bis O_3 wird noch mehr γ -Wasser aufgenommen. Da nun die ganze Menge $\alpha\beta$ -Wasser aufgenommen ist, und dazu so viel γ -Wasser, wie wenn von O aus die Wiederwässerung stattgefunden hätte, so ist die Kurve $Z\gamma$ umkehrbar und wird bei Wiederentwässerung der Punkt O aufs neue erreicht, und wiederholt sich der Umschlag.

Nimmt man an 1) daß der Gel sich nach dem Umschlag, auf $A\alpha\beta\downarrow$, etwas ausdehnt, 2) daß das Absorptionsvermögen dementsprechend abnimmt, 3) daß der Gel sich auf $Z\beta\downarrow$ wieder etwas zusammenzieht und das Absorptionsvermögen wieder etwas zunimmt, so würde daraus einigermassen eine Erklärung der Hysteresis abzuleiten sein. Denn es wäre dann anzunehmen, daß diese Änderungen auf $Z\beta$ immer etwas zurück sind, und daß das Absorptionsvermögen erst durch höhere Dampfspannungen allmählich hergestellt wird.¹

XI. Ist die Phasenregel zur Erklärung der Erscheinungen anwendbar?

Es kommt mir vor, daß man die Gleichgewichtslehre, so wie diese aus der Phasenregel von GIBBS durch BAKHUIS ROOZENBOOM entwickelt ist, nicht auf dem heterogenen System, $L_1^{\text{Koll.}}$ und $L_2^{\text{fl.}}$, anwenden darf. Denn es läßt sich nicht ausmachen, welche Phasen (aus den zwei Komponenten SiO_2 und H_2O gebildet) anzunehmen sind: entweder wasserfreie Kieselsäure und Wasser, oder: SiO_2 das Wasser absorbiert hält und Wasser. Im letzteren Falle ist es un-

¹ Wenn also die Wiederwässerung bis o (senkrecht über O in der schematischen Figur) fortgeschritten ist, dann sind wohl die Hohlräume ganz oder fast ganz gefüllt, jedoch nicht ganz mit $\alpha\beta$ -Wasser, sondern für einen kleineren Teil noch mit γ -Wasser. Zwischen o und O_2 wird bei weiterer Wasseraufnahme unter steigender Dampfspannung das Absorptionsvermögen noch weiter hergestellt, so daß in O_2 ebenso viel $\alpha\beta$ -Wasser gebunden ist wie in O und dazu noch γ -Wasser.

bekannt, wie viel Wasser sich in dem Gewebe absorbiert befindet, und wie viel eingeschlossen. Überhaupt sind diese nicht getrennt aufzufassen; sie gehen höchst wahrscheinlich kontinuierlich in einander über. Dazu kommt noch: 1. daß die Substanz L_1^{Koll} sich bei der Entwässerung modifiziert; 2. daß, obgleich die Erscheinungen der Entwässerung nach dem Umschlag in O umkehrbar sind, dabei eine Hysteresis stattfindet; 3. daß die Gleichgewichte sich langsam einstellen. Man kann also auf die Entwässerung entlang der Kurve OO_1 die folgende Hypothese nicht anwenden: „Der Gel bildet im Umschlagspunkt entweder zweierlei Art Micellen (Waben) und also zwei feste Phasen, oder eine feste und eine flüssige Phase. Diese zwei machen mit der Dampfphase drei Phasen aus, welche — der Phasenregel gemäß — ermöglichen, daß der Dampfdruck auf $A\alpha\beta\downarrow$ konstant bleibt, und $A\alpha\beta\downarrow$ also eine Gerade bildet.“

Da überdies die Versuche lehren, daß $A\alpha\beta$ von der geraden Richtung abweicht, so sollte man noch annehmen müssen, daß dies der langsamen Einstellung der Gleichgewichte zuzuschreiben ist. Diese Annahme ist eben so wenig erlaubt wie bei dem Palladiumwasserstoff, welche auch eine nahezu horizontale Strecke der Isotherme zeigt.¹ Die Hypothese ist zu verwerfen und die Phasenregel nicht anwendbar.

B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide.

I. Das Verschwinden der Hohlräume durch Erhitzung.

Die Einwirkung der Hitze auf die Kolloide bringt im allgemeinen eine Abnahme, und schließlic den ganzen Verlust des Absorptionsvermögens herbei.

Ist der Gel bei der Entwässerung porös geworden, wie der Hydrogel von SiO_2 , so wird das Volum dieser Poren oder Hohlräume durch die Einwirkung der Hitze kleiner. Denn, wenn der Gel ge-
glüht wird, so ist die bei der Wiederwässerung absorbierte Menge Wasser nicht allein geringer² (bei gleichem Dampfdruck als vor dem Glühen), sondern es wird auch weniger Luft in den Hohlräumen absorbiert, was sich bei der Untertauchung unter Wasser durch die geringere Menge von entweichenden Luftblasen erkennen läßt. Eine ausführliche Untersuchung lehrte das folgende:

¹ C. HOITSEMA (1895) *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 32.

² I. Abhandlung § VI f. S. 289—292.

Wird der Hydrogel von SiO_2 nach der Entwässerung nur einen Augenblick durch eine BUNSEN'sche Flamme bis Rotglühhitze erhitzt, so daß der absorbierte organische Luftstaub¹ verbrennt und das rückständige Wasser fast ganz ausgetrieben ist, dann ist das Porenvolumen und das Absorptionsvermögen nur wenig abgenommen. Man vergleiche dazu die Zahlen des Wassergehaltes auf Tab. VIII, für A_1 , 5 Jahre alt, und auf Tab. IX für A_7 , 5 Jahre alt, vor und nach dem kurzen Glühen. Auf jedem Punkte, der auf den Kurven A und Z bestimmt war, wurde die Menge Luft, welche sich beim Untertauchen unter Wasser entwickelte, mit dem bloßem Auge und mikroskopisch beobachtet; sie ergab sich nur wenig geringer nach dem Glühen als vorher.

Bei dem kurz ($\frac{1}{2}$ Minute) geglühten Gel von A_1 , 5 Jahre alt, habe ich, nach der Wiederwässerung und Wiederentwässerung, das Trübwerden des Gels in O bei dem Umschlag, und das Wiederaufhellen auf $Z\alpha\beta\downarrow$, so daß der Gel in O_1 wieder ein durchsichtiges Glas geworden war, deutlich beobachtet.

Wird der Gel länger geglüht (5, 10, 20, 30 Minuten) dann nimmt das Absorptionsvermögen für Flüssigkeiten und Gase allmählich ab. Die Luftblasenentwicklung wird geringer, also dementsprechend auch das Porenvolumen. Die Tabellen VII, IX, Xa, Xb machen das übersichtlich; damit sind auch zu vergleichen in der I. Abhandlung für A_1 , Fig. 14 und besonders Fig. 15 a, b, c; für A_3 und A_5 , Fig. 9 und 15d.²

Jedoch ist diese Abnahme etwas unregelmäßig, wenn man die verschiedenen Gels mit einander vergleicht. Nr. 94 von A_1 , frisch, zeigte eine langsamere Abnahme beim fortgesetzten Glühen als Nr. 107. Auch A_7 , Nr. 89, und A_1 , Nr. 67, zeigten eine sehr langsame Abnahme. Dagegen wurden mitunter durch eine einzelne Glühung während 10'—15' die Hohlräume ganz aufgehoben, und das Absorptionsvermögen für Flüssigkeiten und Gase vernichtet. Ich erhielt solches bei A_1 , frisch, Nr. 66, 71, 93; einmal bei einem Stücke von A_1 , Nr. 105, zweimal bei A_7 (Stücke von Nr. 85 und 86). Werden jedoch die Gelstücke, bei welchen nach einem Glühen während einer $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde die Hohlräume noch existierten,

¹ I. Abhandlung § IX S. 296.

² I. Abhandlung S. 350, 351, 344, 352.

in einem Hempelofen stärker geglüht, dann waren bei allen bald die Poren und das Absorptionsvermögen ganz verschwunden.¹

Die Ursache davon, daß dieselbe Glühhitze während derselben Zeit ($\pm 15'$) das eine Mal die Poren verschwinden lässt, das andere Mal nicht, und daß im letzteren Falle beim fortgesetzten Erhitzen die Wirkung nur sehr langsam fortschreitet (s. Tab. X b), habe ich noch nicht verspüren können. Eine neue Untersuchung ist dafür wünschenswert.

Es folgt aus allen diesem, daß die Porosität, welche auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha$ entsteht, im ursächlichen Zusammenhange mit dem Absorptionsvermögen des Gels steht; jedoch fallen sie nicht zusammen. Wohl bedingt das Volumen der Hohlräume den Kapillardruck, worunter die absorbierte Flüssigkeit oder das absorbierte Gas steht, doch wenn die Poren noch nicht entstanden sind (auf $A\alpha\beta\downarrow$) oder wieder mit Flüssigkeit ausgefüllt sind (in O_2 auf $Z\beta\uparrow$), so absorbiert der Gel noch 0.25—0.5 H_2O . Da nun die letzte Menge nach dem Glühen abnimmt, so daß die Kurve $Z\gamma\uparrow$ mehr und mehr vertikal wird (2), so wird dadurch bewiesen, daß das Absorptionsvermögen auch unabhängig von den Hohlräumen abnimmt.

Die Verengung der Hohlräume durch die Erhitzung erklärt, daß beim fortgesetzten Glühen die Kurvenfigur OO_1O_2 allmählich einschrumpft und zuletzt verschwindet. Fig. 15 b I. Abhandlung² macht das anschaulich.

II. Der Verlust des Absorptionsvermögens bei anderen Kolloiden.

Werden andere Kolloiden — die bei 15° größere Mengen Wasser als die Kieselsäure im trockenen Raume (über Schwefelsäure) zurück halten, wie von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , u. s. w. — auf höhere Temperaturen erhitzt, so verlieren sie allmählich Wasser, und dementsprechend an Absorptionsvermögen.

Bei keiner Temperatur entspricht ihr Wassergehalt einer chemischen Formel, wie aus der Tabelle XVI ersichtlich ist.³

¹ Die Wasserabsorption unter gesättigter Dampfspannung betrug nur 0.03—0.08 Mol. H_2O ; die Luftblasenentwicklung war Null.

² I. Abhandlung S. 350.

³ Ich gebe in dieser Tabelle eine Übersicht der früher von mir erhaltenen Zahlen (*Rec. trav. chim. Paysbas.* 7, 69—116.)

Das Kolloid bleibt also bei der Erhitzung eine Absorptionsverbindung mit Wasser im unbestimmten Verhältnis. Der Wasserverlust ist kontinuierlich; nur treten bei gewissen Temperaturintervallen Beschleunigungen oder Vergrößerungen auf. Außerdem findet der Verlust bei jeder konstanten Temperatur mit abnehmender Geschwindigkeit statt, so daß der Gehalt sich nach längerer Aussetzung an dieser Temperatur einer gewissen Gleichgewichtsgrenze nähert. Schließlich ist der Gehalt bei diesen höheren Temperaturen (ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur) verschieden für denselben Gel, wenn dieser durch die Bereitungsweise, die Zeit u. s. w. verschiedene Modifikationen in seinem Bau erfahren hat.

Daß bei der Erhitzung neue Modifikationen stattfinden, beweisen die Erscheinungen, die man bei erhitzten Kolloiden beobachtet, sowie das Unlöslichwerden in Säuren; ebenso eine Wärmeentwicklung (bekannt für kolloidales Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w.), die bei einer gewissen Temperatur plötzlich auftritt, wodurch die Substanz aufglüht.

Eine fortschreitende Modifikation wird auch dadurch bewiesen, daß ihr Absorptionsvermögen für Wasser (bei der Wiederwässerung) abnimmt, je nachdem sie durch die Hitze weiter entwässert sind. Wie höher das Kolloid erhitzt ist, um so kleiner ist die Menge Wasser, die es bei der Wiederwässerung absorbieren kann. Die Tabelle XVII macht das anschaulich für Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Die Modifikationen, durch die Zeit im kolloidalen Fe_2O_3 , SnO_2 u. s. w. hervorgebracht, haben denselben Charakter.

In jeder Hinsicht folgen also die Kolloiden auch auf höhere Temperaturen den Gesetzen der amorphen Stoffen.

C. Umsetzung der krystallinischen Hydrate in amorphen Substanzen (Absorptionsverbindungen).

Die amorphen Substanzen im allgemeinen und darunter die Kolloiden, können sich in krystallinische umsetzen.¹ Auch das Umgekehrte kann stattfinden; denn, wenn krystallinische Hydrate durch die Erhitzung Wasser verlieren, und danach die obigen Eigenschaften aufweisen, so kommt es mir vor, daß sie aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand übergegangen sind. Sie erhalten dann eine Zusammensetzung, die keiner chemischen Formel entspricht. Weil man ihnen früher immer eine chemische Formel anpassen wollte, war man genötigt, eine ganze Reihe von Hydraten in willkürlichen Verhältnissen, oder ein Gemisch davon, anzunehmen.

In einer früheren Untersuchung fand ich, daß die krystallinischen und chemischen Hydrate² $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O} (= \text{Be}\{\text{OH}\}^2)$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (= \text{Al}_2\{\text{OH}\}^6)$ diese Zusammensetzung besitzen und behalten, unabhängig von der Wasserdampfspannung des Mediums, bis zu einer Temperatur von $\pm 200^\circ$ und $\pm 170^\circ$. Unter denselben Umständen ist der Wassergehalt der Gels von BeO und Al_2O_3 von Temperatur und Dampfspannung kontinuierlich abhängig. Werden jedoch die krystallinischen chemischen Hydrate über obige Temperaturen erhitzt, so bilden sie nicht bei bestimmten Temperaturen niedrigere chemische Hydrate, sondern die Entwässerung folgt einem ähnlichen Gang wie die der Gels. Der Wassergehalt wird kontinuierlich von Temperatur und Dampfdruck abhängig, mit gewissen Beschleunigungen und Verzögerungen.³ In Tabelle XVIII ist dies übersichtlich zusammengestellt.

¹ Siehe: Transformation des Colloïdes en substances cristallines. *Recueil* (1888) 7, 63—67.

² Aus einer alkalischen Lösung der Oxyde abgesetzt. *Journ. pr. Chem.* (1882) 26, 227 und *Rec. trav. chim. Paysbas* (1888) 7, 75—87.

³ Die Geschwindigkeit des Wasserverlustes bei einer konstanten Temperatur nimmt mit der Zunahme des Verlustes ab und erreicht eine Minimumgrenze. Der Gehalt ist auch abhängig von der Spannung der Gasphase.

Da bei jeder Temperatur die Grenze nur nach längerer Zeit erreicht wird, steht die Stundenzahl in Tabelle XVIII neben den Gehaltzahlen. Die Gehaltzahlen sind also nur angenäherte Gleichgewichtszahlen, und zwar umsomehr, je nachdem die Stundenzahl eine gröfsere gewesen ist.

Man muß also annehmen, daß die krystallinisch-chemischen Hydrate von BeO und Al_2O_3 bei dieser Erhitzung über $\pm 200^\circ$ und 170° ihre krystallinische Beschaffenheit verlieren und amorph werden. Sie hören auf, eine chemische Verbindung zu sein und können im amorphen Zustande noch weitere Modifikation erfahren. Das erfolgt nicht allein aus dem Gang der Entwässerung, sondern auch aus dem Gang der Wiederwässerung. Sie zeigen dabei dieselbe Eigenschaften, wie die erhitzten Kolloide, indem sie, je nach der Modifikation, die sie erfahren haben, eine verschiedene Menge Wasser absorbieren, welche kein einfaches Verhältnis aufweist, sondern stetig von der Konzentration der Gasphase und der Temperatur abhängig ist. Die folgende Tabelle macht das anschaulich.

Tabelle XIX.

Gehalt an Mol. H_2O .

Temperatur	Kolloïdales BeO .			Krystallin. Hydrat von BeO .		
	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Im trockenen Raum	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Im trockenen Raum
15°	1.47	3.5	1.47	1.0	1.0	1.0
180°	1.0	1.8	1.08	1.0	1.0	1.0
220°	0.54	1.8	0.68	0.5	1.5	0.52
220—280°	0.36	1.6	0.48	0.14	1.2	0.42—0.18
Glühhitze	0.00	1.1	0.04	0.00	0.07	0.00
Krystall. Hydrat von Al_2O_3 nach Glühen				>0.5	3.75	2.02

Man darf also nicht mit HENRY, CARNELLY und WALKER u. a. annehmen, daß bei der Entwässerung von Kolloïden, oder von chemischen Hydraten — nachdem sie wie BeOH_2O und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, über ihre Zersetzungstemperatur erhitzt sind und ihre krystallinische Beschaffenheit verloren haben — ein Gemisch von bestimmten niederen chemischen Hydraten entsteht. Ebensowenig darf man annehmen, daß das Oxyd sich allmählich mehr polymerisiert, und dieses Polymer jedesmal mit einem Mol. H_2O eine chemische Verbindung bildet. Es ist vielmehr annehmbar, daß der amorphe Zustand hervorbringt, daß das restierende Wasser nicht mehr chemisch gebunden, sondern in eine Absorptionsverbindung übergegangen ist.

Je mehr sich der Gel, oder das krystallinische Hydrat, nachdem es amorph geworden ist, durch die Hitze modifiziert, um so mehr

verliert es an Absorptionsvermögen. Für die Hydrogels von SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , BeO , wie für die krystallinischen Hydrate (von Al_2O_3 und BeO), ergab sich, daß sie bei starker Glühhitze das Absorptionsvermögen für Wasser gänzlich einbüßen.

Ich betrachte also solche Verbindungen der Oxyden oder Salze mit Wasser (oder andere Stoffe, wenn sie durch Erhitzung die krystallinische Form verloren haben und dem amorphen Zustande verfallen sind) nicht als chemische, sondern als Absorptionsverbindungen.

Zusammenstellung der Resultate.

Werden die obigen Beobachtungen mit einander im Zusammenhange betrachtet, so lassen sich über die Konstitution des Gels und dessen Änderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung einige Thatsachen hervorheben¹ und die früheren Betrachtungen ausbreiten und verbessern.

I. Die Koagulation oder Gelbildung läßt sich betrachten als eine Trennung der Flüssigkeit in ein Gewebe von SiO_2 , das Wasser absorbiert hält ($L_1^{\text{Koll.}}$), und in Wasser, das im Gewebe eingeschlossen ist ($L_2^{\text{fl.}}$).

II. Vor dem Umschlag (Punkt O) entstehen bei der Entwässerung keine wasserleeren Räume im Gelgewebe. Das Gewebe zieht sich zusammen, und die Volumenabnahme entspricht der verdampften Menge Wasser.

Der größte Teil der Flüssigkeit $L_2^{\text{fl.}}$, die in den Gewebeteilen eingeschlossen ist (zwischen > 120 Mol. H_2O und etwa 25 Mol. bei dem frischen Gel A_1) verdampft bei 15° mit einer Geschwindigkeit, die erst nur wenig von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers

¹ Man betrachte dabei die schematische Figur S. 100.

² Siehe die I. Abhandlung. Diese Verbesserungen betreffen die folgenden Punkte: In der Betrachtung auf S. 307—310 ist die Annahme gemacht: 1) daß die Trübung in O eine Folge davon ist, daß schon beim Umschlag wasserleere Räume entstehen (S. 308 Zeile 14—17) und 2) daß diese leeren Räume in O_1 wieder durch die Zusammenziehung der Kolloidteile auf $A\alpha\beta\downarrow$ zwischen O und O_1 allmählich verschwinden (S. 309 Zeile 17—19 von oben). Es hat sich jetzt ergeben, daß die wasserleeren Räume erst nach dem Umschlag in O entstehen und daß ihre Bildung sich auf $A\alpha\beta\downarrow$ und auf $A\alpha\downarrow$ fortsetzt.

verschieden ist. Indem das Wasser bei stetig abnehmenden Dampfdrucken verdampft, geht der Gel aus dem halbfüssigen Zustand allmählich in einen festeren glasartigen Zustand über.

III. Bei der weiteren Entwässerung verdampft auch das Wasser aus dem Kolloid (L_1^{kon}), doch müssen beide Verdampfungen kontinuierlich in einander übergehen; denn es thut sich keine sprungweise Abnahme des Dampfdruckes hervor.¹

Wenn der Umschlag nicht eintrat, so würde das Wasser bei fortschreitender Dampfdruckabnahme bis auf eine kleine Menge (bei 15°) verschwinden, ohne dafs leere Räume im Gel entstanden.

IV. Von einem Punkte von $A\beta\downarrow$ ausgehend, werden nur kleinere Mengen Wasser durch Aussetzung an höhere Dampfspannungen wieder aufgenommen, und zwar den Kurven $A\gamma\uparrow$ entlang.² Indem die Gels von Eiweifs, Gelatine, Agar u. s. w. nach Eintrocknung wieder ganz in Wasser aufquellen, ist also die Entwässerung der Kieselsäure auf $A\beta\downarrow$ nur für einen geringen Betrag umkehrbar. Da ihr Gelgewebe (vor dem Umschlag) noch keine leeren Räume enthält, so mufs es sich wieder etwas ausdehnen, um die absorbierte Menge Wasser ($0.2-0.4 H_2O$), bei Aussetzung an höhere Drucken, aufzunehmen. Die Spaltungen und Sprengungen, die stattfinden können (und zwar um so mehr je nachdem die Entwässerung sich dem Punkt O nähert), wenn er in Wasser untergetaucht wird, sind einer unregelmäßigen Zusammenziehung des Gewebes bei der Entwässerung auf $A\beta\downarrow$ oder resp. Ausdehnung auf $A\gamma\uparrow$ zuzuschreiben. Denn sie können bei dünnen Parzellen oder bei stark modifizierten Gels ausbleiben.

V. Wenn die Entwässerung bis zu einem gewissen Gehalt unter einem gewissen Dampfdruck fortgeschritten ist, tritt der Umschlag auf. Dieser Punkt variierte bei den Versuchen zwischen etwa 5 bis $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O -Gehalt und 10^6-4^5 mm Dampfdruck, abhängig vom

¹ Es ist immer möglich, dafs, indem das eingeschlossene Wasser verdampft, das Wasser in Kolloid allmählich stärker gebunden wird. Das Kolloidwasser würde also anfänglich, als der Gel noch dem flüssigen Zustand näher steht, schwächer gebunden sein wie nachher, wenn er an Festigkeit zunimmt.

² I. Abhandlung S. 52. Siehe auch die γ -Kurven, von Punkten der Kurve $A\beta\downarrow$ ausgehend, auf Fig. 3 S. 338.



Zustände des Gels, durch Bereitungsweise, Entwässerungsgeschwindigkeit, Alter und Erhitzung hervorgebracht.

Der Umschlag kann wie eine neue Koagulation betrachtet werden, d. h. eine erneute Trennung des Gels in einem neuen Kolloidkörper, und eine Menge Wasser, die nicht so stark gebunden ist wie vor dem Umschlag. So wie bei der ursprünglichen Koagulation oder Gelbildung eine Trübung (Opalisation u. s. w.) stattgefunden hat, tritt wieder eine und zwar stärkere Trübung auf. Der Unterschied im Lichtbrechungsvermögen zwischen Kolloidgewebe und Flüssigkeit ist größer als sie auf dem letzten Teil von $A\beta\downarrow$ war. Diese neue Koagulation bringt eine Änderung im Gewebe und dadurch in der weiteren Entwässerung und Wiederwässerung hervor, denn:

1. wird die Kurve fast horizontal zwischen O und O_1 , d. h. für eine Druckabnahme von einigen $\frac{1}{10}$ mm sinkt der Wassergehalt bedeutend.

2. Indem das Wasser auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ verdampft, ziehen sich die Gewebeteile nicht weiter zusammen, weil sich darin Hohlräume bilden, welche von einer höchst geringen Abmessung sind. Besteht das Gewebe aus wabenförmigen Zellen, so verlieren diese allmählich das noch eingeschlossene und absorbierte Wasser fast ganz. Dabei findet nicht unwahrscheinlich eine geringe Ausdehnung des Gewebes statt. Diese Hohlräume betragen, schliesslich im Punkte O_0 bei einem frischen Gel A_1 , 0.7 Vol. auf 1 Vol. der bei 15° entwässerten Gelsubstanz = 41 % des ganzen Volumens. Darin wird Luft (oder jedes anderes Gas aus dem Gasraum) unter starkem Kapillardruck absorbiert. Dieser Druck betrug bei einem frischem Gel A_1 etwas über 4 Atmosphären.

3. Die weitere Entwässerung von O bis O_0 ist umkehrbar geworden, jedoch mit der Beschränkung, dass eine Hysterese auftritt¹ und dass die Umkehrung zwischen O und O_1 nur unter höheren Dampfspannungen zu erreichen ist. Auch bei Gels, die nach der Entwässerung wieder aufquellen zu dem vorigen Volumen, wenn sie wieder gewässert werden (wie bei Eiweiss, Agar, Gelatine), können unter Umständen² mit Luft gefüllte Hohlräume entstehen, welche bei der Wiederwässerung diese Luft entweichen lassen und sich mit Wasser anfüllen. Die Wirkung jedoch ist ganz umkehrbar.

¹ Siehe I. Abhandlung S. 267.

² Siehe II. Abhandl. S. 32 und 33.

VI. Bei der Kieselsäure, wo die Bildung der Hohlräume erst beim Umschlag anfängt und bei der fortgesetzten Entwässerung stetig zunimmt, ist eine damit zusammengehende Modifikation des Gewebes auf $A\alpha\beta\downarrow$ (oder $Z\alpha\beta\downarrow$) konstatiert. Dieselbe hat den Erfolg, dafs, bei der Wiederwässerung von jedem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ aus, die Kurve nicht rückgängig ist, sondern dafs eine Zwischenkurve \uparrow beschrieben wird. Wenn man die Wiederwässerung vom Punkte O_1 anfängt, wird die Endkurve $Z\beta\uparrow$ durchlaufen.

Umgekehrt bei der Wiederentwässerung, von einem Punkte von $Z\beta\downarrow$ aus, werden Zwischenkurven \downarrow durchlaufen.

Nicht unwahrscheinlich geht diese Abschwächung des Absorptionsvermögens auf jedem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ gepaart mit einer geringen Ausdehnung des Gewebes. Merkwürdig ist es, dafs dabei die in O entstandene Trübung wieder verschwindet und der Gel homogen glasartig wird.

Bei der Wiederwässerung unter höheren Dampfspannungen, von einem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ oder von $A\alpha\downarrow$ aus, füllen sich die Hohlräume wieder mit Wasser an; jedoch ist dabei die Aufnahme von Wasser immer im Rückstand, so dafs eine höhere Dampfspannung als früher nötig ist, um denselben Wassergehalt wieder zu erreichen. Nicht unwahrscheinlich hat dabei wieder eine geringe Zusammenziehung statt, der jedoch auch in jedem Punkt im Rückstande ist. Das Absorptionsvermögen ist also erst bei einem höheren Gehalt unter einer höheren Dampfspannung hergestellt.

Dieses Rückständigsein gilt nur für die Strecke OO_1 und O_1O_2 der Kurven, nicht für die Strecke O_1O_0 .

VII. Die Modifikation, die der Gel erfährt: 1. durch eine Bildung in einer konzentrierteren SiO_2 -Lösung, 2. durch eine langsame Entwässerung, 3. durch die Zeit (in dem nicht entwässerten Gel), bewirkt eine Abschwächung des Absorptionsvermögens. Nicht unwahrscheinlich nimmt das in L_1^{Koll} absorbierte Wasser dadurch ab, und das eingeschlossene Wasser L_2^{fl} zu. Die Abschwächung macht sich weiter dadurch fühlbar, dafs der Umschlag um so früher einfällt, dafs das Volumen der Hohlräume bei der weiteren Entwässerung um so gröfser wird, und dafs die in diesen Hohlräumen enthaltene Flüssigkeit oder Gas um so gröfser, jedoch um so schwächer absorbiert ist, je nachdem die Ursache der Modifikation stärker oder länger eingewirkt hat.

In den Versuchen dementsprechend:

stieg im Punkt *O* der Wassergehalt von 1.4— $>5\text{H}_2\text{O}$, und die Dampfspannung des Gels von 4.5—11 mm,¹

sank die Gröfse der α -Kurve von der 1. bis zu der 8. Gröfse und darunter,

stieg das Porenvolum von 0.7 Vol. — >3 Vol. der Gelsubstanz = 43—80% des ganzen Volums,

sank der Druck des absorbierten Gases von 4— <2 Atm.,

stieg die Menge des in den Hohlräumen absorbierten Wassers (bei der Wiederwässerung) von 1.5 bis ± 5 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 .

VIII. Die Glühhitze bringt den Verlust des Absorptionsvermögens hervor. Das Gewebe zieht sich dabei so weit zusammen, dafs die Hohlräume verschwinden.

IX. Kolloidale Körper, wie die Gels von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 , MgO , BeO u. s. w., zeigen analoge Erscheinungen im Absorptionsvermögen, im Verlust und in der Aufnahme von Flüssigkeiten (H_2O , Alkohol, Schwefelsäure u. s. w.) in den Modifikationen durch die Bereitung, die Zeit und die Erhitzung. Die Abschwächung ihres Absorptionsvermögens durch die Hitze erklärt den kontinuierlich abnehmenden Wassergehalt bei höheren Temperaturen.

X. Kolloidale Körper können in krystallinische übergehen. Hydrogels bilden dann chemische Hydrate nach einfachen konstanten Atomverhältnissen. Umgekehrt können die letzten, z. B. $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, in amorphe übergehen, bei gewissen höheren Temperaturen. Chemische Hydrate ändern sich dann in unbestimmte Verbindungen (Absorptionsverbindungen) um. Diese zeigen dann denselben Charakter wie Kolloiden, beim Verlust und bei der Wiederaufnahme von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Dampfspannung, und von Modifikationen.

XI. Die Gels (Hydro-alkoh.-sulfo-aceto u. s. w.) folgen den Gesetzen der amorphen Substanzen. Sie gehen kontinuierlich vom flüssigen in den festen Zustand über. Sie bilden keine che-

¹ I. Abhandlung Fig. 6 S. 341.

mischen Verbindungen mit Wasser, Alkoholen, Säuren u. s. w., sondern Absorptionsverbindungen, worin Molekularkräfte das Gleichgewicht beherrschen. Dieses ist kontinuierlich abhängig von der Temperatur, von der Konzentration der flüssigen oder gasförmigen Phase, und von dem physikalischen Bau des Gels der sich kontinuierlich modifizieren kann. Die Gels können dabei Hohlräume bekommen, worin sich Kapillaritätserscheinungen abspielen.

Tabelle I.
Verzeichnis der Versuchsstoffe.
Gels von früherer Bereitung.

Folge- Nummer	Bereitung	Alter beim Anfang der Entwässerung u. s. w.	Anfänglicher Wassergehalt auf 1 Mol. SiO ₂
89	A ₇ 2. Bereitung Sept. 1892	5 Jahre unter 12.2 mm Dampfdruck verblieben	23' H ₂ O
92	A ₁ 3. Bereitung April 1894	2 1/2 Jahre	± 9 ⁶ "
52 54	A ₁ 2. Bereitung Sept. 1892	2 1/2 "	± 40 "
91	A ₁ "	4 "	± 70 "
106	A ₁ "	5 "	± 70 "

Neu bereitete Gels.

93	A ₁ Dünne Par- zellen 6. Bereitung	0 ⁽¹⁾	± 60 H ₂ O
94	A ₁ Klümpe 7. Bereitung	0	± 55 "
95—99	A ₁ Klümpe 8. Bereitung	1 Monat	± 40 "
100	A ₁ Gr. Klümpe 8. Bereitung	"	± 120 "
101	A ₁ Klümpe 8. Bereitung	"	± 120 "
102	A ₁ Klümpe 8. Bereitung	"	± 120 "
103	A ₁ Klümpe 8. Bereitung	"	± 120 "
104	A ₁ Kleine dünne Parzellen 9. Bereitung	0	—
105	A ₁ Klümpe 10. Bereitung	6 Monate	± 80 "
107a	A ₁ Klümpe 11. Bereitung	0	± 120 "
107b 107c	A ₁ Gr. Klümpe 11. Bereitung	0	± 120 "

⁽¹⁾ Alter 0 bedeutet: Gleich nach der Bereitung in Untersuchung ge-
 nommen.

Tabelle II.
Besondere Punkte bei der Entwässerung und Wiederwässerung bei 15°.

Folge- Nummer	Anfängl. entwässert		Kurve A ψ		Kurve Z \uparrow		Wassergehalt auf der A α -Kurve			
	bis zu Mol. H ₂ O	bei einem Dampf- druck von mm	Punkt O		Punkt O ₁			Punkt O ₂		
			Wassergehalt	Dampfdr.	Wassergehalt	Dampfdr.				
89	5.5	12 ^a	± 5	10.6	0.7	10	± 5.7	12 ^a	5.8	Unter der
92	2.5	9 ¹	± 2	7.5	0.6 ^a	6	2.1	10	2.4	8. GröÙe
52 u. 54	2.5	9 ¹	2.2 ^b	8.7	0.6	6	2.3 ^b	10 ^a	2.4 ^b	4. "
91	2.5	9 ¹	2.3	8.7	0.6	7	2.4	10 ^a	2.67	7. "
106	2.5	9 ¹	2.3	8.9	0.6	7	2.5	10 ^a	2.77	7.-8. "
93	2.5	9 ¹	± 1.9 ^a	7	0.7	5	2.1	9 ^a	2.3	5. "
94	2.3	9 ¹	1.4	4	0.9	± 4	1.6	87	1.8	2. "
95-99	± 2.4	9 ¹	1.7-1.6	6-5	± 0.8	± 4	1.7-1.8	± 9 ¹	1.9-2	1.-2. "
100	± 3.0	10 ^a	1.8	5.9	—	—	—	—	2.2	2.-3. "
101	± 4.5	11 ^a	± 1.8	6.2	—	—	—	—	2.2	3. "
102	± 6.0	12 ^a	± 1.9	± 8.9	—	—	—	—	—	5.-6. "
103	0.24	0 ^a	—	—	0.8 ^a	4.5	1.8	8.7	—	2. "
104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
105	2.4	9 ¹	± 2.0	7.9	—	—	—	—	2.4	1.-2. GröÙe
107a	2.4	9 ¹	1.5 ^b	4.9	0.9 ^a	4.5	1.9	9 ¹	2.1	1.-2. "
107b)			1.5 ^b	4.9	—	—	—	—	1.9 ^a	1.-2. "
107c)			—	—	—	—	—	—	—	—

(1) Die Gels wurden erst entwässert bis zu dem Wassergehalt und unter dem Dampfdruck bis O₂ entwässert. Sie wurden danach bei einem jedesmal 0.1 mm niedrigeren Dampfdruck bis O₁ entwässert.

(2) Die Wassergehalte auf den A α -Kurve sind unterschieden als 1., 2. u. s. w. GröÙe, je nachdem sie bei gleichem Dampfdruck einen kleineren Wassergehalt im Gleichgewichtszustand enthielten. Siehe die Fig. 6 auf S. 841 und die Erklärung auf S. 259 der I. Abhandlung.

Tabelle VII.

Hydrogel A_1 frisch (Nr. 107).

Die Kurven $A_1 \downarrow$, $Z_1 \uparrow$ und $Z_1 \downarrow$ bei 15°.
Desgleichen nach 5 Minuten Glühhitze.

Gesättigt	Frisch			5 Minuten geglüht	
	$A_1 \downarrow$	$Z_1 \uparrow$	$Z_1 \downarrow$	$Z_1 \uparrow$	$Z_1 \downarrow$
12 ⁷		± 2.1	± 2.1	0.69	0.69
12 ²		1.9 ⁷		0.66	
11 ⁶	↓	↑	↓	↓	↓
10 ⁶	↓			0.65	0.66
10	Anfang	1.9	↓	↑	0.64 ⁵
9 ¹	2.4	1.8 ⁷	1.9	0.60	0.64
8 ⁷	2.3	1.8 ⁵	↓	↑	0.63 ²
8	2.2	1.7 ²	↓	↑	0.62
7 ¹	2.0	1.5 ⁵	↓	0.46	↓
6 ²	1.8	1.3 ¹	1.7 ⁰	↑	0.58
5 ²	1.5 ⁶	1.1	1.5 ⁶	0.27	0.49
	Zwischen 1.55 und 1.5 Umschlag	↑	Zwischen 1.55 und 1.5 Umschlag	↑	↓
4 ⁰	1.2 ²		1.23		
4 ⁶	1.0 ⁵		1.08		↓
4 ²	0.9 ²	0.9 ²	0.93		0.18
3	0.7 ⁵	0.7 ²	0.75		↓
1.9	0.5 ⁵	0.5 ⁵	0.58		0.11
0.8	0.4 ²	0.4	0.4		↓
0.0	0.3	0.3	0.3	0.00	0.03

Die diesen Zahlen entsprechenden Kurven (vor dem Glühen) sind denen auf Fig. 1, 2, 3, 6 (S. 336—339 I. Abhandlung) ähnlich.

Tabelle VIII.

A, 5 Jahre alt (Nr. 106) bei 15°.

Die Kurven A_1 und Z_1 ↑ und ↓				Dieselbe nach kurzem Glühen	
Dampfspannung mm Druck	A_1	Z_1 ↑	Z_1 ↓	1 Minute geglüht	
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Z_1 ↑ Mol. H_2O	Z_1 ↓ Mol. H_2O
12 ⁷ Gesättigt		2.7 ⁷	2.7 ⁷	2.4 ⁴	2.4 ⁴
12 ⁸		2.6	2.6	2.4	↓ 2.3 ³
10 ⁶	↓	2.4 ⁶	2.5 ³	↑	2.3 ³
10	↓	1.99	2.4 ⁶	1.1 ⁶	2.2 ⁸
9 ¹	Anfang 2.5	1.04	2.4	0.6 ⁶	2.2 ⁸
8 ⁹	Umschlag bei ± 2.3H ₂ O	↑	Umschlag bei ± 2.3H ₂ O	↑	Umschlag bei ± 2.2H ₂ O
8 ⁹	1.3	↑	1.3	↑	1.8 ⁶
8 ⁷	1.2	↑	1.2	↑	0.8 ⁴
8 ¹	0.85	0.8 ⁸	0.8 ⁴	↑	0.6 ⁸
7 ³	0.6 ⁸	↑	↓	0.4 ⁴	↓
6 ³	0.5	0.49	0.4 ⁹	0.3 ⁸	0.4 ⁰
5	0.4 ⁶	↑	↓	↑	↓
4 ⁸	0.4	0.39	0.4	↑	↓
3	0.3 ³	↑	↓	↑	0.2 ⁴
2	0.2 ⁷	↑	0.26 ⁷	↑	↓
0.9	0.2 ¹	↑	↓	↑	↓
0.0	0.14	0.14	0.14	0.0 ⁰	0.0 ⁷

Die diesen Zahlen entsprechenden Kurven sind denen auf Fig. 11 (S. 346 I. Abhandlung) ähnlich, nur liegen sie etwas mehr nach links und nach oben.

Tabelle IX.

A_7 , 5 Jahre alt (Nr. 89), unter 12² mm Dampfspannung verblieben.

Die Kurven $A_7\downarrow$, $Z_7\uparrow$, $Z_7\downarrow$.

Dieselben nach $\frac{1}{2}$ und 10 Minuten Glühhitze.

Dampfspannung mm	$A_7\downarrow$	$Z_7\uparrow$	$Z_7\downarrow$	Nach $\frac{1}{2}$ Minute Glühhitze		Nach 10 Min. Glühhitze	Nach dem Glühen im Hempelofen	
				$Z_7\uparrow$	$Z_7\downarrow$			
12.7		5.8	5.8	5.0 ⁵	5.0 ⁵	2.2	0.08	
	Anfang				↓			
12.2	5.5	5.4	5.6	4.8 ⁵	↓			
11.6	5.2	2.5	5.3 ⁴	2.6 ⁵	4.7			
	Umschlag bei $\pm 5H_2O$	↑	Umschlag bei $\pm 5H_2O$	↑	Umschlag bei $\pm 5H_2O$			
10.6	1.1 ³	0.9	1.2	0.7 ⁷	1.0 ⁶			
10	0.6 ⁵	0.6 ⁶	0.64 ⁵	↑	↓			
9	0.5 ³	↑	↓	0.43 ⁵	0.48			
8 ¹	0.4 ³	0.4 ³	0.4 ³	0.37	↓			0.16
6 ²	0.3 ⁵	↑	↓	↑	0.81			↑
4 ³	0.3	0.3	0.3		0.26			
1 ⁹	0.2 ²	↑	↓		↓			
0 ⁰	0.16	0.16	0.16	0.02	0.09 ⁶	0.00		

Die entsprechenden Kurven sind denen für A_7 (Nr. 90) auf Fig. 2 (S. 337 I. Abhandlung) ähnlich, nur liegen sie noch mehr nach links und oben (zu vergleichen die Tabelle V auf S. 107 dieser Abhandlung).

Tabelle Xa.
Geglüht (Nr. 94).

*A*₁, frisch beim Anfang der Entwässerung, nachher 1/2 Jahr aufbewahrt.

Dampfspannung mm	Kurz geglüht		5 Minuten geglüht	20 Minuten geglüht	
	Z↑	Z↓	Z↑	Z↑	Z↓
12 ⁷ (gesättigt)	1.4		1.2	0.95	0.95
	↑	↓	↑	↑	↓
12 ⁸				0.93	
9 ¹				0.92	
8	1.16	1.2 ⁶	1.0	↑	0.91
7 ²				↑	0.88
6 ²				0.71	↓
4 ³				0.43	0.74
3 ⁶				↑	0.33
2 ⁹				↑	0.30
1 ⁹				0.20	0.2
0				0.09	0.09

Tabelle Xb.
Geglüht (Nr. 67).

*A*₁, frisch (gepreßt) beim Anfang der Entwässerung, geglüht und nachher 3 Jahre aufbewahrt.

Dampfspannung mm	10 Minuten geglüht	15 Minuten geglüht	20 Minuten geglüht	30 Minuten geglüht	Im Hempel- ofen 5 Min.
	Z↑	Z↑	Z↑	Z↑	Z↑
12 ⁷	0.9 ⁸	0.82	0.7	0.7	0.03
8	0.89	0.79	0.66	0.65	0.00

Tabelle XI.

Volumänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung.

Entwässerung.

Frischer Hydrogel A ₁ (Nr. 107c).				Frischer Hydrogel A ₁ (Nr. 107b).			
1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
Wassergehalt	Volum gemäfs der Messung	Spez. Gew. gemäfs der Wägung und Messung	Spez. Gew. gemäfs der Berechnung	Wassergehalt	Volum gemäfs der Messung	Spez. Gew. gemäfs der Wägung und Messung	Spez. Gew. gemäfs der Berechnung
Mol. H ₂ O	ccm			Mol. H ₂ O	ccm		
± 122	± 29	± 1	1.01 ⁵	± 121	± 21	± 1	1.01 ⁵
75.7	± 18 ³	1.0 ³	1.02 ³				
45.2	± 11	1.0 ⁴	1.03 ⁹				
23.2	± 4 ⁹	1.0 ⁹	1.08 ⁸	18.0	± 3.4	1.0 ⁵	1.09 ³
11.3	± 3 ⁰	1.1 ⁴	1.14 ²				
2.8	± 1.0 ⁵	1.4 ⁰	1.41 ⁵	2.5	± 0.7	1.4 ⁴	1.44 ⁰
2.2	± 0.8 ⁶	1.5 ¹	1.49	2.08	± 0.6	1.5 ³	1.50
1.7	± 0.7 ⁵	1.5 ³	1.56	Der Umschlag fängt an			
Der Umschlag hat stattgefunden				1.56	± 0.52	1.60	1.59 ²
1.0	± 0.73	1.40	1.72	Der Umschlag hat stattgefunden			
0.39	± 0.73	1.21 ⁶	1.93	0.85	± 0.52	1.37	1.76 ³
0.30	+0.73	1.17 ²	2.00	0.57	± 0.52	1.28 ⁴	1.86 ⁶
				0.34	± 0.52	1.21 ⁰	2.97 ²
				0.30	± 0.52	1.19 ⁶	2.00

Wiederwässerung.

1.03	Keine meßbare Änderung des Volums	1.40 ⁷	1.73 ⁷	0.89	Keine meßbare Änderung des Volums	1.39	1.75 ²
1.3		1.50 ³	1.64 ⁷	1.27		1.51 ³	1.65 ⁰
1.63		1.61 ¹	1.57 ³	1.58		1.61 ⁵	1.58 ⁶
1.96		1.71 ⁶	1.52 ⁴	1.92		1.72 ⁷	1.52 ⁷

Tabelle XII.

Volumänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung.

Hydrogel Nr. 106 b (5 Jahre alt)			Hydrogel Nr. 106 c (5 Jahre alt)	
Wassergehalt Mol. H ₂ O	Volum gemäß der Messung ccm		Wassergehalt Mol. H ₂ O	
Im Umschlag begriffen				
2.42	± 3.8			
Umgeschlagen			Umgeschlagen	
1.76	3.6		1.9	Auf dem Klumpen von 6.6 ⁴ ccm (nach Berechnung) wurden 5 Linien gezogen von 20 ¹ / ₃ , 23, 23, 22 ¹ / ₃ , 12 mm. Diese änderten ihre Länge nicht, indem der Wasserverlust fast 3 g = 3.003 ccm betrug
1.56	Keine meßbare Änderung des Volums	Der ganze Wasserverlust betrug 1.7 ⁰ g = 1.701 ccm	1.5	
1.37			1.3	
0.78			1.1	
0.66			0.7	
0.20 ⁷			0.3	
0.15			0.15	
Wiederwässerung			Wiederwässerung	
0.3	Keine meßbare Änderung des Volums	Die ganze Wasseraufnahme betrug 2.5 g = 2.502 ccm	0.4	Gleiches bei der Wiederwässerung, indem die Wiederaufnahme von Wasser 5.15 g = 5.155 ccm betrug.
0.5 ⁵			0.5 ⁵	
0.7			0.8	
1.0			1.3	
1.74			2.2	
2.6 ⁶			2.7 ³	

Tabelle XIII.

Bestimmung der in den Hohlräumen absorbierten Luft.

Hydrogel A_1 (Nr. 107) frisch. Im Punkte O: Druck = 4.9 mm. Gehalt = $1.5^{\circ}H_2O$.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Menge der bei 15° entwässerten Versuchssubstanz	Absorbierte Luft	Absorbiertes Wasser bei der Untertauchung	Berechnetes Volum der wasserfreien Kieselsäure in der entwässerten Versuchssubstanz	Berechnetes Volum des Wassers in der bei 15° entwässerten Versuchssubstanz	Berechnetes Volum der Hohlräume	Verhältnis zwischen dem Volum der absorbierten Luft und dem Volum der Hohlräume	Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Volum der Gelsubstanz	Gemäß der Messung und Wägung bei 15° entwässerten Gels	Gemäß dem berechneten Volum und der Wägung
	mg	ccm	g = ccm	ccm	g = ccm	g = ccm		ccm		
Versuch I (Nr. 107a)	880	1.24	—	0.346	0.069	0.285	4.3 ⁴	+0.01 ⁵		
	487	0.72	—	0.203	0.040 ²	0.168	4.3 ⁰	+0.04 ³		
	645	0.91	—	0.269	0.053 ⁴	0.222	4.1 ⁰	-0.02 ⁸		
Zusammen:	1962	2.87	—	0.818	0.162 ⁶	0.675	4.2 ⁵	+0.03 ⁰		
Versuch II (Nr. 107b)	622	—	—	0.259	0.051	0.214	—	—	1.19	1.18 ⁸
Versuch III (Nr. 107c)	858	—	—	0.35 ⁴	0.071	0.295	—	—	1.17	

1.01 ⁸										0.91											
Versuch I.		269	0.43	0.173	0.114 ⁸	0.017 ⁸	0.133 ⁴	3.2	+0.05	1.05											
		254	0.34	0.163	0.107 ⁸	0.016 ⁴	0.126	2.6 ⁴	-0.07												
		386	0.47	0.247	0.164	0.024 ⁸	0.191 ⁴	2.4 ⁶	+0.0 ⁶												
		797	1.01	0.510	0.338 ⁷	0.051 ⁴	0.395 ⁸	2.5 ⁶	-0.0 ⁹												
Zusammen:		1705	2.25	1.103	0.724 ⁸	0.110	0.846 ⁷	2.6 ⁵	-0.0 ³												
Versuch II.		312	0.46	0.192	0.132 ⁸	0.020 ¹	0.154 ⁷	2.9 ⁸	-0.1	1.04											
		442	0.59	0.286	0.188 ⁸	0.028 ⁸	0.219 ⁴	2.6 ⁵	-0.0 ²	1.06											
		1552	1.98	1.018	0.659 ⁸	0.100 ¹	0.769 ⁷	2.5 ⁹	-0.1 ⁶												
Zusammen:		2307	3.03	1.496	0.980	0.149	1.144	2.6 ⁴	-0.2 ⁷												
Hydrogel A ₁ (Nr. 106) 5 Jahre alt. Im Punkte O: Druck=8.9 mm. Gehalt=2.3H ₂ O.																					
Versuch I.		665	0.86 ⁸	0.489	0.290	0.027	0.413	2.1 ⁰	-0.1 ¹	0.88 ⁴											
		614	0.90	0.441	0.268	0.025	0.381	2.3 ⁶	-0.1 ⁴												
		1197	1.50	0.896	0.522	0.048 ⁸	0.743	2.0 ²	+0.0 ⁸												
Zusammen:		2476	3.26	1.826	1.080	0.100 ⁵	1.537	2.1 ²	-0.1 ⁷												
Versuch II.		299	0.35	0.200	0.130 ⁸	0.012 ¹	0.185 ⁵	1.9 ⁰	-0.0 ⁹	0.92											
		494	0.61	0.363	0.215 ⁸	0.020 ⁰	0.307	1.9 ⁰	+0.0 ¹⁴	0.90 ⁵											
		495	0.69	0.369	0.216	0.020 ⁰	0.308	2.0	+0.0 ¹⁵	0.90 ⁵											
		1761	2.11	1.271	0.763 ⁸	0.071 ⁵	1.091	1.9 ³	+0.0 ⁵												
Zusammen:		3049	3.76	2.203	1.390 ⁸	0.123 ⁰	1.891 ⁵	19. ⁰	-0.0 ⁵												

Tabelle XVI.

Wassergehalt der Hydrogels von SnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3
nach Erhitzung auf höheren Temperaturen.

Temper.	Kolloidale Zinnsäure	Kolloidale, sogen. Meta- zinnsäure	Kolloidales Eisenoxyd	Kolloidales Chromoxyd
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
15°	1.3—1.0 ^{4*}	0.8	1.6	7.0 ⁵
55°	0.9			
65°				4.9
100°	0.9	0.68—0.60*	1.37—0.96*	4.6—3.83*
145°	0.6		0.65	
150°		0.60	0.57	3.2
160°		0.56		
165°	0.56			
190°			0.50	
200°				2.3
250°	0.5**	0.5	0.3	
300°			0.28	
360°	0.53**	0.33	0.1**	
		Weitere Modifikation beobachtet bei 385° 440° 625°		

* Die zweite Zahl wurde nach längerer Erhitzung erhalten.

** Bestimmt von CARNELLEY und WALKER, *Journ. Chem. Soc.* (1888) S. 59.

Tabelle XVII.

Wassergehalt (Mol. H₂O) der Hydrogels von Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃

nach Erhitzung bei höheren Temperaturen, wenn sie wieder, aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum, Wasser absorbiert haben, und wenn sie nachher dem trocknen Raum ausgesetzt wurden. Bei 15°.

Temperatur	Hydrogel von Al ₂ O ₃ .			Hydrogel von Fe ₂ O ₃ .			Hydrogel von Cr ₂ O ₃ .		
	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Nachher im trocknen Raum	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Nachher im trocknen Raum	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Nachher im trocknen Raum
15°	5.8—4.3*	5.8—4.7*	1.8—1.6*	1.6	3.9	1.6	11.1	± 12 ^s	7.0 ^s
100°	2.3—1.8*	4.4—2.6*	1.8—1.6*	1.32	3.3	1.3	4.8	± 12 ^s	5.1 ^s
160°	1.8	4.2	—	0.31	2.7	—	3.2	11 ^s	3.7 ^s
200°	—	—	—	—	—	—	2.3	8.3	2.5
250°	1.2	3.5	1.7	0.45	2.2	0.45	—	—	—
300°	0.9	3.3	1.3	0.28	2.2	0.28	—	—	—
Glühhitze	0.08 ^s	3.0	0.8	0.0	0.0	0.0	< 0.1	2.5	—
Starke und längere Glühhitze	0.00	1.6	0.1	0.00	0.00	0.00	< 0.1	1.3	0.03

* Diese Zahlen haben Beziehung auf Gels verschiedener Bereitung.

Tabelle XVIII.

Wassergehalt der Hydrate und der Hydrogels von BeO und Al_2O_3 ,
nach Erhitzung auf höheren Temperaturen.

Temperatur	Berylloxyd.		Temperatur	Aluminiumoxyd.	
	Krystallin. Hydrat	Kolloid (Schwefel- säure trocken)		Krystallin. Hydrat	Kolloid (Schwefel- säure trocken)
	Mol. H_2O	Mol. H_2O		Mol. H_2O	Mol. H_2O
15°	1.0	1.47 (6)	15°	3.00	2.6--1.8
50°	1.0	{ 1.42 (2) 1.39 (26)	50°	3.00	
75°	1.0	1.29 (11)	75°	3.00	
100°	1.0	1.18 (15)	100°	3.00	2.2—1.5 ^e
125°	1.0	1.08 (14)	140°	3.00	1.9—1.5
150°	1.0	1.12 (11)	160°	3.00	1.8—1.4
180°	1.0	1.0 (2)	180°	2.7 (11)	
190—200°	1.0	1.0 (2)	200°	2.2 (20)	1.6—1.4
212°	0.95 (2)		225°	{ 1.42 (2 ^{1/2}) 0.6 (38)	
215—220°	{ 0.54 (2) 0.18 (17)	0.56	250°	0.57 (12)	1.2—0.9 ^b
235°	0.16 (2)	0.45	280°	0.53 (7)	
250°	0.14 (2)	0.42	300°	0.5 (4)	1.0—0.9
280°	0.13 (2)	0.36	320°	0.4 ^c (6)	
Glühhitze	0.00	0.00			

Die Zahlen in Klammern geben die Dauer der Erhitzung in Stunden an.

Für das kolloidale Al_2O_3 sind die höchsten und die niedrigsten Zahlen angegeben, erhalten bei drei Stoffen verschiedener Bereitung nach einer Erhitzung während 1—3 Stunden.

Die Magnesia, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, kann eine Temperatur von 300° vertragen ohne Wasser zu verlieren. Nach starker Glühhitze während 3 Stunden in einem Hempelofen, nahm sie, über Wasser gestellt, noch 0.46 H_2O auf; nach 22 Stunden Glühhitze fast nichts mehr. Bei dem krystallinischen Hydrat von Al_2O_3 fängt eine langsame Entwässerung bei 170—200° an; zwischen 200 und 220° findet eine Beschleunigung, von 220—320° eine Verzögerung statt; nach 320° wieder eine Beschleunigung.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, Mai 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1898.

Weitere Trennungen des Aluminiums durch Chlorwasserstoffsäure.

Von

FRANKE STUART HAVENS.¹

Die in einer früheren Mitteilung² aus diesem Laboratorium beschriebenen Methoden zur Trennung des Aluminiums von Ferrioxyd und Beryllium beruhen darauf, daß das wasserhaltige Aluminiumchlorid in einer Mischung gleicher Volumina gesättigter, wässriger und ätherischer Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist, während Ferri- und Berylliumchlorid in diesem Gemisch sich außerordentlich leicht lösen.

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, festzustellen, ob die beschriebene Methode sich auch, mit einigen Modifikationen, anwenden liefs zur Trennung des Aluminiums von anderen Metallen, welche mit ihm zusammen in künstlich hergestellten Legierungen oder in natürlichen Verbindungen vorkommen.

Bei den folgenden Versuchen wurde das Aluminium in Form einer Chloridlösung angewendet. Das Chlorid war, wie bereits früher beschrieben,³ von Eisen durch Fällen mit Chlorwasserstoffsäure befreit worden; zur Entfernung der Alkalien wurde es als Hydroxyd gefällt und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr zeigte. Das so erhaltene Hydroxyd wurde in Salzsäure gelöst und der Gehalt dieser Lösung an AlCl_3 durch Fällen gemessener Volumina mit Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH und HAVENS, *Z. anorg. Chem.* 13, 435. — HAVENS, *Z. anorg. Chem.* 16, 15.

³ L. c.

Trennung des Aluminiums von Zink.

Eine Lösung von reinem Zinkchlorid, hergestellt durch Auflösen von reinem, metallischem Zink in Salzsäure, wird nicht gefällt, wenn man sie mit einem gleichen Volumen Äther versetzt und sodann mit Salzsäuregas sättigt.

Um eine Zinkchloridlösung völlig frei von Spuren von Alkalien, welche durch starke Salzsäure zusammen mit dem Aluminium gefällt würden, herzustellen, wurde reines metallisches Zink in Salzsäure gelöst, die verdünnte Lösung mit Ammonkarbonat gefällt und der Niederschlag von Zinkkarbonat durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in Oxyd verwandelt. Durch Lösen dieses Oxyds in Salzsäure erhielt man reines Chlorid.

Bei den Trennungsversuchen wurde das Aluminium in der folgenden Weise bestimmt: Gewogene Mengen der Lösungen von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid wurden in einem kleinen Becherglase in Salzsäure gelöst. Das Glas wurde dann in einer mit Ab- und Zufuhrrohr versehenen Glasglocke durch fließendes Wasser gekühlt, während in die Lösung der Metalle ein Salzsäurestrom (aus H_2SO_4 und einer Mischung von $NaCl$ und HCl) bis zur völligen Sättigung eingeleitet wurde. Sodann wurde ein der ursprünglichen Lösung gleiches Volumen Äther hinzugefügt und das Ganze nochmals mit Salzsäure gesättigt. Der entstehende krystallinische Niederschlag von Aluminiumchlorid wurde im Filtertiegel über Asbest abfiltriert und mit einer vorher bereiteten Mischung von gleichen Teilen Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Äther gewaschen; sodann eine halbe Stunde bei 150° — 180° C. getrocknet, mit einer Schicht reinen Quecksilberoxyds bedeckt, worauf er zunächst mit kleiner Flamme unter einem Abzug vorsichtig erhitzt, später auf dem Gebläse geglüht und als Oxyd gewogen wurde. Die Resultate zeigen, daß Aluminium in Gegenwart von reinem Zinksalz auf diese Weise mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

(Siehe Tabelle I auf S. 149.)

Nach dem Abdampfen des stark sauren Filtrates kann das Zink nach irgend einer der bekannten Methoden bestimmt werden. Am einfachsten geschieht dies dadurch, daß man es durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure in Nitrat verwandelt und dann durch Glühen in Oxyd überführt. Wie die Versuche 3—5 von Tabelle I zeigen, erhält man so recht zufriedenstellende Resultate. Bei Versuch 3 und 4 wurde das Zinkoxyd in Salpetersäure gelöst und das

Tabelle I.

Nr.	Als Chlorid angewandte Al_2O_3 - Menge g	Gefundenes Al_2O_3 g	Fehler g	Angewandtes ZnO g	Gefundenes ZnO g	Fehler g	Korrigierter Fehler g	Endvolumen ccm
1	0.0582	0.0562	0.0000	0.1110	—	—	—	—
2	0.0580	0.0577	-0.0003	0.1034	—	—	—	—
3	—	—	—	0.1019	0.1016	-0.0003	—	—
4	—	—	—	0.1010	0.1007	-0.0003	—	—
5	—	—	—	0.1100	0.1095	-0.0005	—	—
6	0.0572	0.0572	0.0000	0.1014	0.1027	+0.0013	-0.0007	12
7	0.0563	0.0550	-0.0013	0.1028	0.1038	+0.0010	-0.0008	16
8	0.0577	0.0576	-0.0001	0.1000	0.1014	+0.0014	-0.0006	16
9	0.0559	0.0558	-0.0001	0.1020	0.1035	+0.0015	-0.0005	16
10	0.0563	0.0556	-0.0007	0.2024	0.2046	+0.0022	+0.0002	20
11	0.1111	0.1107	-0.0004	0.2092	0.2116	+0.0024	+0.0004	20

Tabelle II.

Nr.	Als Chlorid angewandte Al_2O_3 - Menge g	Gefundenes Al_2O_3 g	Fehler g	Angewandtes CuO g	Gefundenes CuO g	Fehler g	Angewandtes HgCl_2 g	Angewandtes Bi_2O_3 g
1	0.0576	0.0571	-0.0005	0.0500	—	—	—	—
2	0.0561	0.0557	-0.0004	0.0400	—	—	—	—
3	0.0570	0.0574	+0.0004	—	—	—	0.1000	—
4	0.0548	0.0557	+0.0009	—	—	—	0.1000	—
5	0.0565	0.0571	+0.0006	—	—	—	—	0.1000
6	0.0576	0.0577	+0.0001	—	—	—	—	0.2000
7	—	—	—	0.0487	0.0482	-0.0005	—	—
8	—	—	—	0.0359	0.0359	0.0000	—	—
9	—	—	—	0.0345	0.0340	-0.0005	—	—
10	0.0558	0.0545	-0.0013	0.0319	0.0324	+0.0005	—	—
11	0.0538	0.0536	-0.0002	0.0343	0.0356	+0.0013	—	—
12	0.0566	0.0562	-0.0004	0.0387	0.0349	-0.0038	—	—
13	0.0577	0.0575	-0.0002	0.0651	0.0644	-0.0007	—	—

Nitrat durch Glühen wieder in Oxyd verwandelt. Bei Versuch 5 wurde das Oxyd zunächst in Salzsäure gelöst und das so erhaltene Chlorid durch zweimaliges Abdampfen der Lösung (5 ccm) mit je 2 ccm HNO_3 in Nitrat verwandelt.

In Tabelle I (Nr. 6—11) sind die Resultate der Versuche aufgeführt, in denen Aluminium neben Zink bestimmt wurde. Ersteres wurde, wie bereits beschrieben, als wasserhaltiges Chlorid gefällt und als Oxyd gewogen; letzteres wurde nach dem sorgfältigen Abdampfen¹ in Nitrat übergeführt und gleichfalls als Oxyd bestimmt.

Es ist natürlich absolut notwendig, das Zink völlig in Nitrat überzuführen, weil sich sonst beim Glühen Zinkchlorid verflüchtigen würde. Da bei der Behandlung des Zinkchlorids mit Salpetersäure Königswasser entsteht, so muß diese Operation in einer Porzellschale vorgenommen werden; zur Umwandlung in Oxyd wird das Nitrat dann in einen Platintiegel übergeführt. Es zeigte sich nun, daß das Porzellan durch die längere Einwirkung der starken Säuren angegriffen wird, so daß das zurückbleibende Zinknitrat etwas durch das Material der Schale vorunreinigt ist. Hieraus erklären sich die hohen Fehlerwerte, die in Spalte 6 der Tabelle I aufgeführt sind. Um diese Fehlerquelle zu kompensieren, wurde an den Resultaten eine Korrektur angebracht, deren Wert sich aus einem blinden Versuche mit den auch in den übrigen Fällen verwendeten Reagenz- mengen zu 0.0020 ergab. Die auf diese Weise für das Zink gefundenen Werte stimmen, obgleich etwas zu niedrig, ziemlich gut mit der Theorie überein, ebenso wie die Versuche (Tabelle I Nr. 3—5), in denen das Zinknitrat direkt in das Oxyd verwandelt wurde und nicht erst durch Abdampfen in Porzellangefäßen von einem großen Überschuss stark saurer Flüssigkeit befreit worden war.

Die angeführten Resultate zeigen deutlich, daß es möglich ist, Aluminium und Zink von einander mit hinreichender Genauigkeit durch eine starke wässrig-ätherische Lösung von Chlorwasserstoffsäure zu trennen.

Trennung des Aluminiums von Kupfer, Quecksilber und Wismut.

Die Trennung des Aluminiums von Kupfer, Quecksilber und Wismut unterscheidet sich in keiner Weise von der Trennung des Aluminiums von Zink.

¹ Da die Flüssigkeit wegen des heftigen Entweichens des Äthers und der Salzsäure leicht spritzt, ist es vorteilhaft, einen schwachen Luftstrom über die Oberfläche derselben streichen zu lassen.

Wie aus den Versuchen 1—6 der Tabelle II (siehe Seite 149) hervorgeht, wird Aluminiumchlorid in Gegenwart der reinen Salze dieser Elemente quantitativ gefällt.

Zur Bestimmung des Kupfers in dem sauren Filtrat verwandelt man es durch Abdampfen mit Schwefelsäure zunächst in Sulfat und wägt es dann als Oxyd. Dies Verfahren ist vorteilhafter als die Überführung in Nitrat, wie beim Zink, weil die ganze Operation in Platingefäßen vorgenommen werden kann.

In Tabelle II (Nr. 10—13) sind die Resultate über die quantitative Trennung von Aluminium und Kupfer aufgeführt. Aluminium wurde, wie bereits beschrieben, als wasserhaltiges Chlorid gefällt; das saure Filtrat wurde in einer Platinschale abgedampft, das Kupferchlorid durch einige Tropfen Schwefelsäure in Sulfat verwandelt, der Überschuss der Schwefelsäure durch schwaches Erhitzen vertrieben und schliesslich das Kupfersulfat durch Erhitzen auf Rotglut in Oxyd übergeführt. Die Versuche 7—9 der Tabelle II zeigen, daß die Umwandlung des Kupfersulfats in Oxyd thatsächlich schon beim Erhitzen auf Rotglut auf einem einfachen Bunsenbrenner erfolgt.

Zum Schlusse erlaubt sich der Verfasser Herrn Prof. GOOCH, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt worden ist, für die Anregungen und den freundlichen Rat, seinen Dank auszusprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1898.

Über die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Konstitution der Metallammoniaksalze.¹

Von

FRITZ REITZENSTEIN.

Die Metallammoniaksalze, die uns in jedem Lehrbuche der Chemie so zahlreich und meist in charakteristischer Weise entgegengetreten, haben im Laufe der Zeit bez. der Anschauungen, die die Forscher sich über ihre Konstitution bildeten, die mannigfachsten Wandlungen erfahren, ohne dafs bis in die neueste Zeit eine völlig einwandfreie Theorie über ihre Wesenheit existiert. Denn selbst gegen die geistreiche WERNER'sche Theorie lassen sich einzelne Einwendungen erheben, denen die Berechtigung nicht ganz abgesprochen werden kann.

In Folgendem soll zunächst versucht werden, ein chronologisch geordnetes, zusammengefaßtes Bild über Wandel und Wesen der Metallammoniakverbindungen zu geben. Zwar haben im Laufe der Jahre verschiedene Forscher² in ihren Abhandlungen über Metallammoniaksalze gelegentlich Exkursionen in das Gebiet der veralteten Theorien unternommen, doch geschah dies meist in aller Kürze. So trefflich sich diese Prägnanz bewähren mag, einen allgemeinen Überblick zu geben, so wenig ausreichend erweist sie sich für den, der sich in dieser Wildnis genauer orientieren, der, wie es sich für jede Disziplin empfiehlt, rückwärts blickend vorwärts schauen möchte.

Ein tieferes Eingehen in einzelne dieser Theorien zeigt, durch welche oft bizarre Anschauungen sich die Forschung allmählich

¹ Aus der Habilitationsschrift (Würzburg 1898).

² ROSE, JÜRGENSEN, WERNER, KLASON, KURNAKOW u. s. w. Auch in H. KOPP's: „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“ sind die Metallammoniakverbindungen überaus kurz behandelt.

hat durchringen müssen, bis sie sich in der Klarheit der „BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen“ Betrachtungen befand, die bis in die neueste Zeit unbestritten sich Anerkennung zu verschaffen wußten.

Die ersten Beobachtungen über Metallammoniaksalze gehen bis ins vergangene Jahrhundert zurück (BERGMANN, TASSAERT). Aus den ersten spärlichen Funden blühte bald eine experimentelle Fülle hervor, die sich zumeist noch auf die Kobaltverbindungen beschränkte. In der That bilden die ammoniakalischen Kobaltverbindungen in der Geschichte der Metallammoniakverbindungen überhaupt ein geradezu dominierendes Kapitel, das später häufig genug für die Auffassung anderer Metallammoniakverbindungen (Chrom, Iridium, Rhodium etc.) als Grundlage dienen mußte.

Dem Rahmen dieser Arbeit liegen die Verbindungen des trivalenten Kobalts, die sogenannten Kobaltiakverbindungen, wie überhaupt trivalenter Metalle fern. Sie sollen nur hereingezogen werden, soweit eine Besprechung zum allgemeinen Verständnis notwendig erscheint.

Nicht weniger als die Kobaltverbindungen übten die ammoniakalischen Platinsalze eine aufklärende Rolle aus. Ja sie bilden, was Stabilität und Charakteristik anlangt, vielleicht die wohlausgeprägtesten Verbindungen in diesem ganzen Gebiete, die deshalb auch als typische Modelle für die übrigen gelten könnten. Auf ihre wesentlichen Verschiedenheiten von den anderen Metallammoniaksalzen werden wir später zu sprechen kommen. Für die Erkenntnis der Platinammoniakverbindungen gab die MAGNUS'sche Untersuchung (1828) über die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür den Ausgangspunkt; daran schlossen sich die 1838 durch GROS, 1840—1844 ausführlich durch REISET, 1844 und in den folgenden Jahren durch PEYBONE, 1847 durch RAEWSKY, 1850 durch GERHARDT veröffentlichten Untersuchungen. Die meisten dieser Forschernamen sind dauernd mit den nach ihnen genannten Verbindungen verknüpft.¹

Die Entstehung der Metallammoniakverbindungen ist meist eine überaus einfache. Metallsalze der Sauerstoffsäuren und sehr viele Haloidsalze vereinigen sich mit Ammoniak teils im wasserhaltigen, teils im wasserfreien Zustand, bald unter Anwendung, bald unter Freiwerden bedeutender Wärmemengen. Von diesen Metallammoniak-

¹ H. KOPP: „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“, S. 657.
Z. anorg. Chem. XVIII.

salzen verlieren einzelne ihr Ammoniak schon beim Stehen an der Luft: „Mangansulfat-Ammoniak“,¹ Jodblei-Ammoniak;² andere beim Erhitzen: Zinksulfat-Ammoniak,³ Chlorcalcium-Ammoniak;⁴ andere sind scheinbar unzersetzt flüchtig: wie Zinnchlorid-Ammoniak,⁵ Eisenchlorid-Ammoniak.⁶ Wieder andere sind ungemein beständig: von Nickelchlorür-Ammoniak $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ bemerkt F. ROSE,⁶ daß es 12 Stunden lang einer Temperatur von 120° ausgesetzt werden könne, ohne sein Gewicht zu ändern. Die Stabilität der Platinsalze wurde bereits erwähnt. Wasser zersetzt einen Teil dieser Verbindungen, entweder unter Auflösung des Metallsalzes und Freiwerden von Ammoniak (Chlorcalcium-Ammoniak), oder unter Fällung von Oxyden, Oxyhydraten oder basischen Salzen (kohlen-saures Zinkoxyd-Ammoniak, Eisenchlorür-Ammoniak etc.);⁷ einzelne wie Monopyridinkupferacetat⁸ lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren.

Die erste Theorie, welche der Konstitution der Metallammoniak-salze Ausdruck zu verleihen suchte, war die BERZELIUS'sche Paarungstheorie.⁹ Nach BERZELIUS (1841) sind die Metallammoniakverbindungen gepaarte Verbindungen, aus Ammoniak und einem Paarling bestehend, welcher letztere beim Neutralisieren mit einer Säure nicht abgeschieden wird, und nicht dazu beiträgt, die Sättigungskapazität der Base zu vermehren oder zu vermindern. So ist das Chlorid der ersten REISER'schen Base nach BERZELIUS:



(PtN_2H_4) ist als wirksamer Paarling mit ($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$) verbunden.

Der Ausdruck „gepaarte Verbindungen“, der von BERZELIUS (später von KOLBE — allerdings in einem von der ursprünglichen

¹ ROSE, *Pogg. Ann.* 147.

² *Gmelin-Kraut* 3, 264.

³ Ebendasselbst 3, 38.

⁴ Ebendasselbst 3, 139.

⁵ Ebendasselbst 3, 377.

⁶ F. ROSE: „Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen“.

⁷ *Gmelin-Kraut*, 3, 36, 377.

⁸ F. FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 3416.

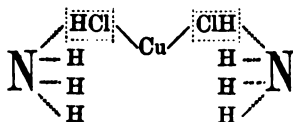
⁹ BERZELIUS, *Jahresber.* 21, 108; *Gmelin-Kraut* 1, 507.

ANM. P. LATSCHINOW wies darauf hin, daß $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei 180° — $4\frac{3}{4}$ Mol. H_2O , das letzte $\frac{1}{4}$ Mol. aber erst über 200° verliere. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ verliert zuerst $4\frac{3}{4}$ Mol. HN_3 bei 320° und das letzte $\frac{1}{4}$ Mol. NH_3 nur bei 360° . (*Journ. russ. physik. Ges.* 1888, 111, 586, 657 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 192 Ref.)

Auffassung verschiedenen Sinne) gebraucht wurde, rührt von GERHARDT her (1839 — corps copulés), der ihn zuerst bei der von MITSCHERLICH entdeckten Sulfobenzolsäure anwandte.¹

BLOMSTRAND äussert sich über die Paarungsformel in seinem heute noch überaus beachtenswerten Buche² folgendermassen: „BERZELIUS' Paarungsformel, der zufolge die Verbindung ein mit Platinamid gepaartes Ammonium enthalten soll, ist schon lange, wie seine ganze Paarungstheorie veraltet und in Vergessenheit geraten. Es ging ihr nicht besser und nicht schlechter, wie so vielen anderen Theorien über diesen Gegenstand — sie figurirt in den grösseren Lehrbüchern der Chemie als interessanter Beitrag zur Geschichte dieser Verbindungen. Und trotzdem haben gerade die BERZELIUS'schen Paarungsformeln vielleicht das meiste zur Erklärung der Platinbasen beigetragen“. BLOMSTRAND lässt BERZELIUS volle Anerkennung zukommen, wenn er seine später zu erörternden Kettenformeln von den alten BERZELIUS'schen Formeln ableitet.³

Vorher hatte übrigens schon GRAHAM⁴ die aus 1 Äquivalent Kupferchlorid und 1 Äquivalent Ammoniak entstehende Verbindung als das Chlorid eines Cuprammoniums aufgefasst, eines Ammoniums, indem $\frac{1}{4}$ des Wasserstoffes durch Kupfer ersetzt sei:



Die GRAHAM'sche Ansicht fand zuerst keine grosse Beachtung und auf die Platinverbindungen keine Anwendung.

GERHARDT⁵ (1850) betrachtete übereinstimmend mit LAURENT die Platinbasen als Ammoniak, in welchem verschiedene Mengen von Wasserstoff durch Platin ersetzt sind, wobei nach LAURENT⁶

¹ LADENBURG: „Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren“ (Braunschweig 1887).

² BLOMSTRAND: „Chemie der Jetztzeit“ (Heidelberg 1869).

³ BERZELIUS: $\text{Pt}(\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl})_2$; BLOMSTRAND: $\text{Pt}(\text{NH}_3, \text{NH}_3\text{Cl})_2$.

⁴ GRAHAM's Lehrbuch, übersetzt von OTTO, (1840) 2, 741. BERZELIUS, Jahresbericht.

⁵ Jahresber. (1850) [3] S. 335.

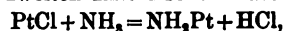
⁶ Ebendasselbst (1849) S. 219.

das Platin mit verschiedenen Atomgewichten in die Verbindung eintreten könne, als

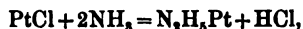
Platinosum Pt=98.7 und Platiniem pt=49.4.

Die Chlortüre der 2 REISET'schen Basen betrachtete GERHARDT als Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Ammoniak, in welchem Wasserstoff durch Platinosum vertreten ist:

Chlorür der zweiten REISET'schen Base



Chlorür der ersten REISET'schen Base



NH_2Pt bezeichnete er als Platosamin,

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Pt}$ als Diplatosamin.

Die gleiche Ansicht bez. der Zusammensetzung dieser Salze hatte WURZ.¹ Nur bezeichnete er die Basis $\text{N}_2\text{H}_5\text{Pt}$ als Platinamin, NH_2Pt als Platiniak. Als der Basis $\text{N}_2\text{H}_5\text{Pt}$ analog zusammengesetzt betrachtete er $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cu}$ — Cupramin, welche Basis er in dem sogenannten Kupfersalmiak annahm. J. REISET hat zuerst dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß man die Metallammoniaksalze auffassen könne als Ammoniumsalze, in denen Wasserstoff teilweise durch Metall und teilweise durch Ammonium substituiert sei. Nach der Zersetzung, die einige der von ihm beschriebenen Platinverbindungen erleiden, hielt er die Existenz eines Platinstickstoffs NPt_2 für wahrscheinlich. Die BERZELIUS'sche Ansicht, diese Verbindungen als copulierte Ammoniaksalze aufzufassen, teilte er nicht. Er hielt es für einfacher, in seinen Salzen eigentümliche Verbindungen anzunehmen, welche sich durch innigste Vereinigung des Ammoniaks mit dem Metalloxyd erzeugt haben, und welchen die Eigenschaften aller übrigen Basen zukommen.²

A. W. HOFMANN (1851) hat die Anwendung der REISET'schen Ansicht besonders in Bezug auf die Platinverbindungen gegeben. In seinen Beiträgen zur Kenntnis der flüchtigen organischen Basen bekennt er freimütig, daß die Theorie dem Versuche etwas voraus-eile, und daß er in seiner Bewunderung für das Ammonium wohl zu weit ginge. Die REISET-HOFMANN'schen Anschauungen erfreuten sich jedoch eines ungemeinen Beifalls und fanden nicht nur Anwendung zur Formulierung der Basen der dem Platin nahestehenden Metalle (Iridium, Palladium), sondern auch der ammoniakalischen

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, 488.

² Ebendasselbst [3] 11, 417 und 52, 262—268.

Kobaltbasen und der ammoniakalischen Metallverbindungen überhaupt. Die experimentelle, und wie wir später sehen werden, auf scharf logischen Schlüssen beruhende Widerlegung dieses Gedankens ist das unbestrittene Verdienst S. M. JÖRGENSEN'S.

Unter den Hauptverfechtern der eben besprochenen Ammoniumtheorie in jener Zeitperiode ist WELTZIEN (1856) zu nennen, der bei etwas modifizierten Anschauungen, einigen hierher gehörenden Verbindungen gegenüber (den von SKOBLIKOFF¹ erhaltenen Iridiumverbindungen und den HUGO MÜLLER'Schen² Palladaminen,) — doch unter Festhaltung des Grundgedankens, — jene Auffassung energisch vertrat.

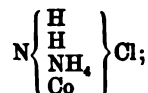
Ein wuchtiger Gegner trat WELTZIEN in AD. CLAUS gegenüber, der die Ansicht über die Konstitution der Ammoniummoleküle der Metalle in seiner Arbeit: „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle“ einer ungünstigen Beurteilung unterzog. CLAUS hielt die Ammoniumtheorie für die Basen der Metalle, namentlich die des Platins (Iridiums und Palladiums), für unzulässig und zog es vor, die älteren Formeln anzuwenden, nach welchen diese Verbindungen als Kombinationen der Metalloxyde mit Ammoniak und einer Sauerstoffsäure oder einem Haloid erscheinen. Dabei stellte er den Satz auf, daß das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine, in Beziehung seiner Basizität passive Rolle übernehmen, und gleich dem Wasser als basisches und nicht basisches fungieren könne. Die Platinbasen sind nach CLAUS als Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden zu betrachten, in welchen die Sättigungskapazität von dem Metalloxyd abhängig ist. Energisch tritt WELTZIEN der Annahme „passiver Moleküle“ entgegen, durch die nichts erklärt und eine völlig unstatthafte Bezeichnung in die Wissenschaft hereingebracht würde. Schon deshalb sei diese Bezeichnung unzulässig, weil, wie aus den Untersuchungen von WURTZ über die Platinverbindungen der zusammengesetzten Ammoniake, und der Arbeit von H. MÜLLER über die Palladamine hervorgehe, auch die gepaarten Ammoniake in die Moleküle einträten, welche dann gleichfalls passiv sein müßten. Die Eigenschaften des Ammoniaks und der gepaarten Ammoniake ließen die Annahme, daß sich dieselben in den Verbindungen passiv verhalten könnten, absolut nicht zu. „Wenn wir daher sehen, daß die Sättigungsverhältnisse der Salze nicht abhängig sind

¹ *Petersb. Akad. Bull.* 11, 25.

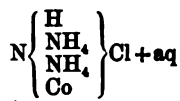
² *Ann. Chem. Phys.* 86, 341 und *Journ. pr. Chem.* 59, 29 u. s. w.

von der Anzahl der eintretenden Ammoniakmoleküle, so ist dies ein deutlicher Beweis, daß sie sich in einer anderen Form in den Verbindungen befinden müssen, und daß sich mehrere Moleküle Ammoniak zu einem Molekül lagern können, welche den Typus „NH₄“ besitzt.“

An der Hand einiger WELTZIEN'schen Formeln wird sich das Gesagte leicht illustrieren lassen. Nach WELTZIEN wäre beispielsweise die bekannte ROSE'sche Verbindung $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

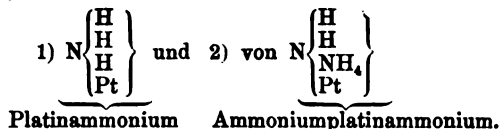


das FREMY'sche Salz: $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



und er nennt es: **Biammoniumkobaltammonium.**

Das Platin bildet nach ihm 2 Ammoniummoleküle; jedes aber eine den Oxydul- und eine den Oxyd-Salzen entsprechende Reihe, ableitend von:



CLAUS¹ trat den WELTZIEN'schen Darlegungen alsbald entgegen, indem er nicht mit Unrecht behauptete, daß den WELTZIEN'schen Formeln auch nicht „eine“ konstatierte Thatsache zu Grunde liege; daß sie nichts anderes seien, als glücklich gelöste Rechenexempel, welche nicht einmal zu einem für den Verfasser günstigen Resultate führten, da einige Formeln gar nicht in die Ammoniumtheorie paßten, und mit anderen konsequent durchgeführten Formeln in Widerspruch ständen.

Die CLAUS'schen Anschauungen gipfelten in folgenden drei Sätzen:

I. „Wenn mehrere Äquivalente Ammoniak (von 2—6) mit einem Äquivalent gewisser Metallchloride sich verbinden, so entstehen neutrale Körper, in welchen die basische Eigenschaft des Ammoniaks vernichtet ist, und zugleich

¹ *Lieb. Ann.* 97, 817.

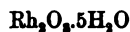
das Ammoniak weder durch die gewöhnlichen Mittel nachgewiesen, noch durch Doppelersetzung eliminiert werden kann.“

Daraus folgert CLAUS, daß sich das Ammoniak hier in einem anderen Zustande befinde, als in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen, und diesen Zustand bezeichnet er im Gegensatz zum „aktiven“, alkalischen in den Ammoniaksalzen, als den „passiven“. Eine Bezeichnungsweise, mit der er, da sie, wie bereits erwähnt, von WELTZLIEN, späterhin auch von H. SCHIFF, negiert wurde, keine weiteren theoretischen Ansichten verknüpft haben wollte.

II. „Wenn das Chlor in diesen Verbindungen durch Sauerstoff ersetzt wird, erhält man kräftige Sauerstoffbasen, deren Sättigungskapazität sich stets nach den in ihnen enthaltenen Sauerstoffäquivalenten, nicht aber nach der Äquivalentzahl der in ihnen vorkommenden Ammoniak richtet.“

III. „Die Zahl der in diese Körper hineintretenden Ammoniakäquivalente ist keine zufällige; sie richtet sich, wie aus einigen Fakten hervorgeht, nach der Zahl der Wasseräquivalente, die in den Hydraten der Metalloxyde, welche mit dem Ammoniak solche Verbindungen eingehen können, enthalten sind.“

Damals bemerkte CLAUS dazu, daß dieser Satz, so wichtig er sei, aus Mangel an der gehörigen Zahl von Fakten noch nicht als ein allgemein gültiger angenommen werden könne. Dieser Satz sollte uns künftig, falls er sich bewähren sollte, der Ursache näher bringen, welche die Metalloxyde bestimmt, in einem Falle sich mit 1—2, in einem anderen sich mit mehreren Äquivalenten zu paaren. Dieser Umstand würde abhängig sein können von einem gesetzmäßigen Verbindungstypus, welcher sich in den Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser und Ammoniak offenbart. Als ein besonders merkwürdiges Beispiel weist dabei CLAUS auf das Rhodiumsesquioxydulhydrat:



und



hin.

Aus der Zusammensetzung der Platinbasen läßt sich nach ihm der Schluß ziehen, daß die Oxyde der Platinmetalle Hydrate mit wechselndem Wassergehalte bilden können, weil ein Äquivalent eines Oxyds sich mit einem oder zwei Äquivalenten Ammoniak zu

Basen vereinigen kann. CLAUS schließt also rückwärts von den Ammoniaksalzen geradezu auf die Hydrate.

Sehr elegant erklärt CLAUS, wie das grüne MAGNUS'sche Salz $\widehat{\text{NH}_3}\text{Pt} + \text{Cl}$ mittels Chlorwasser in die Verbindung $\widehat{\text{NH}_3}\text{Pt} + \text{Cl}_2$ überführt wird. Behandelt man sie mit Ammoniak, so entsteht die Chlorverbindung der ersten REISER'schen Base

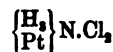


Diese, vorsichtig mit Chlorwasser behandelt, geht in die Chlorverbindung der GROS'schen Base über.

Nach der Ammoniumtheorie müßte aus:

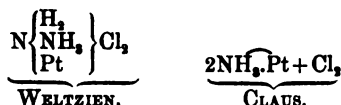


durch Einwirkung von Chlor

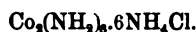


entstehen; ein Chlorammonium, das 2 Äquivalente Chlor enthielte. Eine Erklärung, die nicht im Einklang mit der Ammoniumtheorie steht, da in dieser kein Salmiak der Art aufgestellt worden ist. Fernerhin müßte bei der Ammoniakwirkung das Ammoniak einem schon fertigen Ammonium Wasserstoff entziehen, um selbst zu Ammonium zu werden, — was doch absonderlich genug wäre.

Die CLAUS'sche Paarungsformel besaß vor der WELTZIEN'schen Formel den entschiedenen Vorzug der Einfachheit und Klarheit.

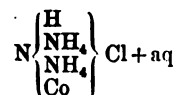


Von weiteren Ansichten über die Metallammoniakverbindungen hätten wir noch die GENTELE'sche zu erwähnen, der zufolge dieselben Verbindungen von Metallamiden mit Ammoniaksalzen wären, z. B.

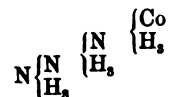


Die Verschiedenheit der Auffassung und Nomenklatur, aufser den bereits abgehandelten, erhellt am besten aus einem Beispiel:

In seiner Abhandlung über die Ammoniummoleküle der Metalle stellte WELTZIEN für das FREMY'sche Chlorür die Formel auf:



und nannte es: Biammoniumkobaltammoniumchlorür. H. SCHIFF (die ausführliche Besprechung folgt) nannte es: „Diamikobaltosonium“. BOEDECKER¹ gab den Namen: „Kobaltanterammonium“ mit der Formel:



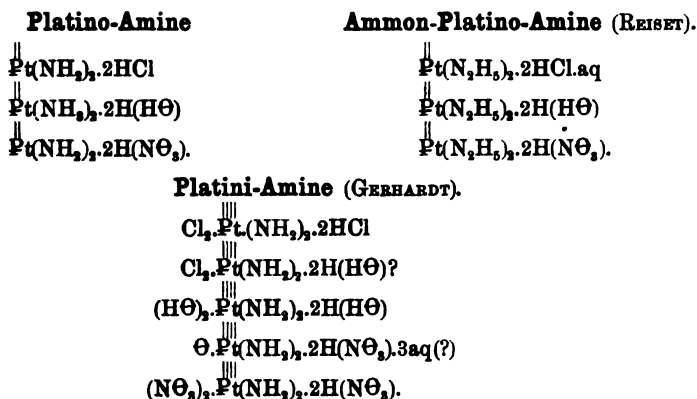
FOSTER charakterisierte die Annahme des Ersatzes von Wasserstoff im Ammonium durch Ammonium als „unwissenschaftliche Spielereien, die keine Berücksichtigung verdienen“.

Die GERHARD'sche Ammoniaktheorie konnte sich nur wenig Anhänger erwerben. Das Chlorid der ersten REISER'schen Base wäre nach ihm:



In einer Abhandlung über die ammoniakalischen Platinverbindungen gab W. ODLING² eine neue Klassifikation. Er unterscheidet „Platino- und Platini-Amine“. Die Körper der ersten Klasse unterscheiden sich von denen der zweiten wie Platinchlorür von Platinchlorid. Diese beiden Klassen zerfallen wieder in zwei Unterabteilungen: „Die Amin- und die Ammon-Amin-Platinverbindungen“; erstere enthalten die Gruppe NH_3 , letztere die einwertige Gruppe $(\text{NH}_2-\text{NH}_2)$. An diese vier Klassen schließt sich noch eine fünfte an, die der „Di-Platinverbindungen“, welche das Nitratchlorid von RAEWSKY, das Nitrat von GERHARDT und das Chlorid von HADOW enthält.

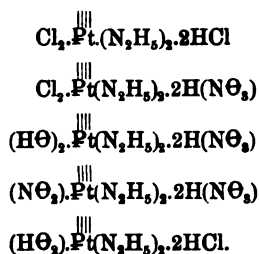
Folgende Zusammenstellung wird die einzelnen Klassen illustrieren:



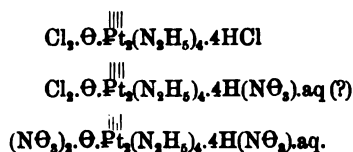
¹ *Lieb. Ann.* 123, 56.

² *Chem. News* 21, 269 und 289.

Ammon-Platini-Amine (GROS).



Ammon-Diplatinamine.



Aus dem bisher Angeführten ist leicht ersichtlich, daß von allen erwähnten Anschauungen und Theorien nur zwei ernstliche Beachtung verdienen: „die CLAUS'sche Ansicht“ und die Ammoniumtheorie“. In einer Abhandlung über die Kenntnis der metallhaltigen Ammoniumderivate unterwirft H. SCHIFF¹ die beiden Anschauungen einer kritischen Besprechung.

Betreffs des Paarungsbegriffes bemerkt er, daß die Annahme gepaarter Verbindungen, nach CLAUS' eigenem Ausspruch, „nichts der Wissenschaft Fremdartiges enthalte“, daß aber schliesslich jede Verbindung eine gepaarte, d. h. eine solche ist, welche die Konstituenten unter wesentlicher Veränderung ihrer Eigenschaften und Funktionen eingegangen sind; aber eben weil jede es ist, sagt der Begriff der Paarung in einem besonderen Falle auch gar nichts aus. Diesem Einwand kommt jedenfalls volle Berechtigung zu. Wie entstehen chemische Verbindungen? Kann die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff nicht auch als Paarung angesprochen werden? Darf schliesslich Chlorammonium nicht als Produkt der Paarung von Ammoniak und Chlorwasserstoff gelten? Der Begriff „Paarung“ identifiziert sich allmählich mit dem Begriffe der „chemischen Verbindung“ überhaupt.

¹ *Lieb. Ann.* 123, 1 u. s. w.

Was die von CLAUS verteidigte Ansicht anlangt, es seien in diesen Verbindungen die Oxyde und Salze mit einem, dem gewöhnlich als Alkali wirkenden Ammoniak gegensätzlichen „passiven“ Ammoniak verbunden, hebt er hervor, daß CLAUS, der mit der Bezeichnung des Ammoniaks als „passives“ angeblich „keinerlei theoretische Ansichten“ verknüpft haben wollte, doch damit die rein theoretische Ansicht verbinde, daß das Ammoniak, unter vollkommener Vernichtung seiner basischen Eigenschaften, in diese Verbindungen eintrete. Im Gegensatz hierzu führt SCHIFF die Ammoniumbasen des Platins, Kobalts, Kupfers u. s. w. an, die viel stärkere Basen, als die Oxyde dieser Metalle seien. Daß wir von diesen Basen wüßten, daß sie ähnlich wie Kali die Epidermis angreifen, daß sie Kohlensäure aus der Luft anziehen u. s. w. u. s. w., alles Eigenschaften, die den Oxyden der Metalle nicht zukämen. Angesichts dieser Verhältnisse lasse sich eine „Passivität“ nicht im entferntesten rechtfertigen.

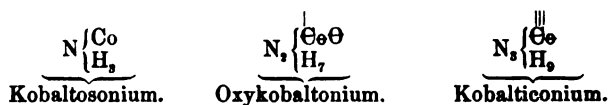
Die ferneren bemerkenswerten Ausführungen SCHIFF's decken sich mit den modernsten Ansichten:

„Der Begriff der Passivität wird sich überhaupt niemals in der Chemie einbürgern können, denn ein jeder Teil einer Verbindung ist von Einfluß auf die Eigenschaften und Funktionen des ganzen Komplexes, und bei dem Eintritt in chemische Prozesse wird nie ein Teil unwirksam sein, sondern die Verbindung wird stets als ein Ganzes auf ein anderes Ganzes einwirken“.

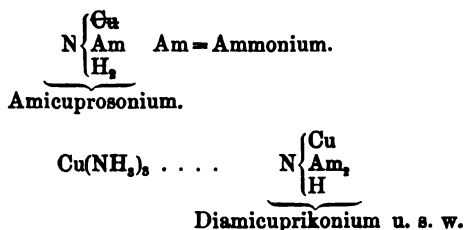
Den CLAUS'schen Formeln selbst wird SCHIFF gerecht; sie sind nach ihm rein empirische Zusammensetzungsformeln; nur nimmt mit ihnen das Forschen über die Art der Zusammensetzung erst seinen Anfang. Bei diesem empirischen Ausdruck möchte nun SCHIFF nicht stehen bleiben, er will die merkwürdigen Eigenschaften dieser Verbindungen auch in der Bezeichnung ausgedrückt wissen. Unter der Negierung, daß rationelle Formeln irgend einen chemischen Vorgang erklären, verlangt er, daß dieselben einzelne Beziehungen zur Veranschaulichung bringen, und dieses Postulat führt ihn zur „Ammoniumtheorie“.

Mit wohlbegründeten Einwürfen wendet er sich gegen die Schwächen der WELTZLEN'schen Auffassung und modifiziert dann die bis dahin übliche Nomenklatur der metallhaltigen Ammoniumderivate.

So bezeichnet er:



Eine Base $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ wäre nach ihm:



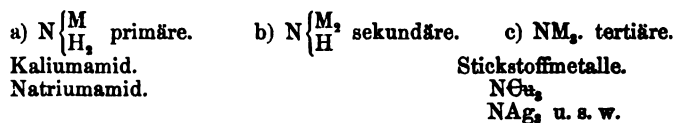
Die ganze Einteilung derartiger Verbindungen ist interessant genug, um hier noch einmal ans Tageslicht befördert zu werden.

Er teilt die metall-haltigen Amidverbindungen folgendermaßen ein:

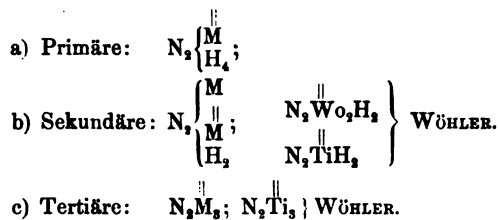
A. In Metallamide.

Ammoniake, worin Wasserstoff durch Metall vertreten ist, mit den Unterabteilungen der

1. Monotypen Metallamide (Monamide).



2. Der ditypen Metallamide (Diamide).



B. In Metallamine.

Ammonium (resp. Ammoniumsalze), worin Wasserstoff durch Metall vertreten ist.

1. Monotype Metallamine (Monamine)

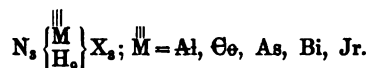
mit den Unterabteilungen der



2. Ditype Metallamine (Diamine).



3. Tritype Metallamine (Triamine).



C. In Amimetallamine.

Metallamine, in welchen Wasserstoff durch Ammonium vertreten ist.

1. Monamine.

- a) Amimetallamine $N \left\{ \begin{matrix} \text{M} \\ \text{Am} \\ | \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{X}; \text{ Am} = \text{NH}_4, \text{ M} = \text{Mn, Ni, Zn, Cd, Sn, Cu, Eu, Ag, Pt, Pd, Jr, Ru, Os.}$
- b) Diamimetallamine $N \left\{ \begin{matrix} \text{M} \\ \text{Am}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{X}; \text{ M} = \text{Ca, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Ag.}$
- c) Triamimetallamine $N \left\{ \begin{matrix} \text{M} \\ \text{Am}_3 \end{matrix} \right\} \text{X}; \text{ M} = \text{Sr, Ca} \dots$

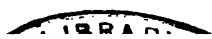
2. Diamine.



3. Triamine.

- a) Amimetallamine $N_3 (\text{MAmH}_3) \text{X}_3$ bei Co und Cr .
- b) Diamimetallamine $N_3 (\text{MAm}_2\text{H}_7) \text{X}_3$ bei Co, Jr, Ho .
- c) Triamimetallamine $N_3 (\text{MAm}_3\text{H}_9) \text{X}_3$ bei Co .

Soweit die SCHIFF'schen Betrachtungen, die so klärend sie für die damaligen Verhältnisse sein mochten, das berechtigte Streben der Forscher nach größerer Vereinfachung nicht hemmten.



Bevor wir den Entwicklungsgang der Metallammoniaksalze weiter verfolgen, möge noch eingeschaltet sein, daß die Verbindungen der sogenannten Platinbasen unter Annahme von Ammoniummolekülen noch von KOLBE und GRIMM, die Verbindungen von Kupferoxyd mit Ammoniak im CLAUS'schen Sinne von SCHWEIZER betrachtet worden sind.

Der bisher gegebene Überblick der Anschauungen über das Wesen der Metallammoniakverbindungen, wie sie die Forschung nach und nach entstehen liefs, dürfte wohl das Gefühl erwecken, daß von der ganzen Formelarchitektur nur die CLAUS'schen Formeln (wie sie L. GMELIN in der 4. Auflage seines Handbuches der Chemie gegeben) Anspruch auf Einfachheit und Klarheit erheben konnten.

Kräftige Förderung in diesem vielumstrittenen Gebiet bewirkten die Ansichten BLOMSTRAND's, die er in seiner „Chemie der Jetztzeit“ niederlegte.

Er suchte den Begriff der gepaarten Radikale so zu erweitern, daß dieselben sowohl den elektrochemischen wie den atomistischen Anschauungen Rechnung tragen. Was gemeinschaftlich das Radikal ausmacht, sollte der gemeinschaftliche Träger des elektrochemischen Gegensatzes sein und die Sättigungskapazität des Radikals von der besonderen elektrochemischen Natur der mehratomigen Elemente abhängen. Der indifferente Stickstoff bildet mit Wasserstoff das positive Ammoniak und dieses teilt nach seiner Annahme in den Metallbasen seine positive Kraft dem ganzen Komplex mit, so daß sich die Verwandtschaft zu den negativen Elementen in hohem Grade steigert. Wiederholt sich aber das Ammoniak im Radikal, so sind dem paarungserregenden Metall „näher“ oder „ferner“ liegende Atome desselben anzunehmen, welche eine Verschiedenheit der Angriffspunkte bedingen.¹

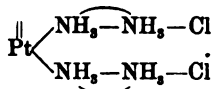
BLOMSTRAND erkannte als besten Ausdruck für die Konstitution der Metallammoniakverbindungen die Annahme von Stickstoffwasserketten in Analogie mit den Kohlenwasserstoffketten.²

¹ *Chemie der Jetztzeit*, S. 280 u. s. w. F. ROSE: Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen.

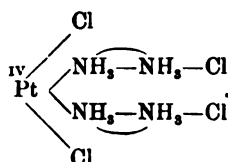
² Auch SALET (WURTZ, *Dictionnaire de Chimie* [Paris 1869] 1, 947) nahm, ohne weiter auf die Konstitution der Kobaltiakverbindungen einzugehen, an, daß die einzelnen Verbindungsreihen sich ebenso durch $n(\text{NH}_2)$ unterscheiden, wie die homologen Körper durch $n(\text{CH}_2)$.

Wie hier der tetravalente Kohlenstoff, so sollte dort der penta-
valente Stickstoff das verknüpfende Element sein.

Ammoniak und Platinchlorür bilden REISER's erste Base oder
GERHARDT's Diplatossamin oder Platodiamin:



Beim Einleiten von Chlor liefert sie die Base von GROS oder
GERHARDT's Diplatinamin (Platindiamin).



In der REISER'schen Base ist das Radikal $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ wirksam,
dessen Bestandteile einander so innig binden, daß sie mit Recht
als gepaart bezeichnet werden können. Mit besonderer Stärke soll
das Platin den Stickstoff binden, und der ungewöhnlich dichte Zu-
sammenhang soll sich sogar auf die an Stickstoff gebundenen Wasser-
stoffatome fortpflanzen. Das gewöhnliche Ammoniak werde viel
leichter durch Chlor zersetzt, als hier das gepaarte, welches als
wesentliches Glied in einen kräftig wirkenden Komplex höherer
Bildung eingetreten sei.

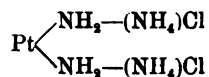
In der GROS'schen Base ist das eine Chloratom durch Silber-
lösung mit bedeutend grösserer Leichtigkeit zu entfernen, wie auch
kochende Natriumkarbonatlösung nur das eine Chloratom angreife.
Mit Recht könnte es deshalb heissen, daß eines von diesen negativen
Atomen entschiedener als das andere zum positiven Radikale ge-
höre, oder mit anderen Worten, man könnte hier, wie in so manchen
anderen Fällen, „nähere“ oder „entferntere“ Radikale annehmen.
Also entweder das an sich 2=atomige, jetzt 4=atomige $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$
als eigentliches Radikal, das in jedem Fall die Grundlage des
Ganzen abgibt, oder das 3=atomige $\text{PtCl}_3.4\text{NH}_3$ und endlich das
2=atomige $\text{PtCl}_2.4\text{NH}_3$.

In diesen Ausführungen schlummert meines Erachtens ein
kleiner Teil der WERNER'schen Anschauungen. Das verschiedene
Verhalten der Chloratome räumlich gedeutet: nach WERNER sind
diese Chloratome in der ersten bezw. zweiten Sphäre — dem Metall-
zentrum also „näher“ bezw. „entfernter“ — wirksam. Die Radikale,

deren Basis $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ vorstellt; die Ausdehnung dieser Ansichten auf die Doppelsalze — in den Doppelhalogeniden Radikale PtCl_4 , in den Doppelcyaniden $\text{Pt}(\text{CN})_4$ u. s. w. — nach BLOMSTRAND alles eine Variation desselben Themas.

Den BLOMSTRAND'schen Anschauungen erwuchs in den wahrhaft klassischen Arbeiten JÖRGENSEN's eine überaus nachdrückliche und kräftige Unterstützung.

Es wurde bereits früher¹ darauf hingewiesen, daß die experimentelle Widerlegung der REISET-HOFMANN'schen Ansicht das Verdienst JÖRGENSEN's sei. Die Schlüsse, die JÖRGENSEN² vor Beginn seiner Arbeit zog, waren durchaus scharf logisch. Er sagte: „Es leuchte ein, daß die Möglichkeit jener Auffassung dadurch bedingt wird, daß sich überhaupt in dem Ammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom verbundene Wasserstoffatome finden, welche substituiert werden können. Wäre es somit möglich, Verbindungen, welche in allen wesentlichen Beziehungen jenen Metallammoniaksalzen entsprechen, und deren Konstitution daher mit denselben analog sein müsse, mittels zusammengesetzter Ammoniake darzustellen, in denen alle drei Wasserstoffe schon substituiert sind, so ist es auch nicht berechtigt, den Metallammoniaksalzen eine Konstitution wie die erwähnte beizulegen.“ Als solches tertiäres Amin wählte JÖRGENSEN „Pyridin“, das sich zu dem angeführten Zwecke besonders eignete, weil es statt der Wasserstoffatome des Ammoniaks einen festen, in sich geschlossenen Atomkomplex enthält und darin einen großen Vorzug vor anderen tertiären Aminen besitzt. Sonst würde man schon aus den Beobachtungen von CAHOURE und GAL,³ daß es eine dem ersten Chlorid von REISET entsprechende Triäthylphosphinverbindung gibt, den Schluß ziehen können, das erstere könne nicht



sein. Denn dagegen könnte eingewendet werden, daß wie REISET's erstes Chlorid Ammonium statt Wasserstoff, so auch die Triäthylphosphinverbindung Tetraäthylphosphonium statt Äthyl enthalten könne.

¹ Siehe S. 157.

² JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* **33**, 489 u. s. w.

³ *Compt. rend.* **70**, 1381.

JÖRGENSEN schloß nun: „Giebt es Pyridinverbindungen, die z. B. $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ u. s. w. entsprechen und die in allen wesentlichen Beziehungen diesen Ammoniakverbindungen analog sind, so ist jene Theorie unhaltbar.“ Und solche Pyridinverbindungen stellte er ohne Schwierigkeiten dar. So erhielt er: $\text{AgNO}_3 \cdot 4\text{Pyr.}$, $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{Pyr.}$ entsprechend dem $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{Cu}(4\text{Pyr.})\text{SO}_4$, $\text{Co}(4\text{Pyr.})\text{S}_2\text{O}_6$ entsprechend den betreffenden Ammoniakverbindungen. Auch das von MILLON und COMMAILLE zuerst dargestellte, später von J. THOMSEN genauer untersuchte Cupridiaminchlorid mit Platinchlorür (gewissermaßen das MAGNUS'sche Salz des Cupriddiamins) hat sein vollständiges Analogon in der Pyridinreihe.

Mit besonderer Gründlichkeit verweilt JÖRGENSEN bei den Platinpyridinsalzen, die gerade wegen der beim Platin auftretenden Isomerieverhältnisse von so weittragender Bedeutung geworden sind.

Das dem ersten Chlorid von REISET entsprechende Pyridinsalz zeigt sich ebenfalls in allen Richtungen mit ersterem analog. Es ist farblos, krystallisiert schön und bildet mit Platinchlorür ein unlösliches Doppelsalz, dem Salze von MAGNUS entsprechend. Wird das Salz $\text{Pt}(4\text{Pyr.})\text{Cl}_2$ erhitzt, so verliert es ganz analog mit dem Platodiaminchlorid 2 Mol. Pyridin und liefert die Verbindung $\text{Pt}(2\text{Pyr.})\text{Cl}_2$, vollständig dem Platosaminchlorid $\text{Pt}(2\text{NH}_3)\text{Cl}_2$, REISET's zweitem Chlorid entsprechend. Isomer mit dem letztgenannten Pyridinsalz ist eine andere Verbindung, die dem gelben Chlorid von PEYRONE entspricht und in Übereinstimmung mit letzterem direkt aus Pyridin und Platinchlorür gebildet wird. Es ist angesichts der PEYRONE'schen Verbindung von Interesse, zu hören, daß MICHELE PEYRONE (1844)¹ in seiner Abhandlung: „Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür“ wörtlich schrieb: „Indessen will ich mich keineswegs unter den Schutz der Isomerie flüchten; diese ist meiner Ansicht nach ein leerer Name, dem keine Bedeutung irgend welcher Art beizumessen ist.“

Über die Analogie dieser Pyridinsalze mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen kann kein Zweifel obwalten. Daher muß denn auch ihre Konstitution eine analoge sein. Da nun aber die Pyridinverbindungen unmöglich als Pyridinsalze, deren Wasserstoff teilweise durch $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}$ ersetzt ist, betrachtet werden können, muß jegliche Berechtigung, die Metallammoniaksalze als Ammonium-

¹ *Ann. Chem. Phys.* 51, 27.
Z. anorg. Chem. XVIII.

salze aufzufassen, deren Wasserstoff teilweise durch Ammonium vertreten ist, fallen. Gleichzeitig wird dadurch auch die von ODLING ausgesprochene Vermutung hinfällig, daß die leichter zersetzbaren Metallammoniaksalze anders zusammengesetzt seien, als die beständigeren; daß z. B. Kupferchloridammoniak $2\text{NH}_3 \cdot \text{CuCl}_2$, während Platinchlorürammoniak (wenigstens das eine der beiden existierenden) $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Pt} \cdot 2\text{HCl}$ sei. Die Existenz der Pyridinsilbernitrate macht auch die kühnen Konstitutionsformeln hinfällig, welche REYCHLER¹ den Verbindungen der Silbersalze mit Ammoniak beilegte, mit denen wir uns an späterer Stelle noch beschäftigen werden.

Von all den bisher vorgebrachten Anschauungen über die Konstitution der Metallammoniaksalze scheinen JÖRGENSEN nur zwei diskutierbar. Die eine, nach welcher sie „molekulare Verbindungen“ sind, und diejenige, welche BLOMSTRAND in der „Chemie der Jetztzeit“ und später entwickelt hat. Von der ersten glaubt JÖRGENSEN vorläufig wenigstens absehen zu können, und zwar aus drei Gründen. Erstens läßt sich der Begriff „molekulare Verbindung“ nicht definieren und entbehrt daher der Berechtigung in der Wissenschaft; zweitens sei diese Auffassung ganz außer stande, die zahlreichen Isomeren zu erklären; drittens endlich läge sie im Streite mit dem ganzen Verhalten der Metallammoniaksalze, welches sie durchgehends als Salze von Ammoniumbasen charakterisiere. In scharfsinniger Weise zergliedert JÖRGENSEN dann die einzelnen Vorzüge der BLOMSTRAND'schen Formeln. „Vor allem zeige sich die Theorie BLOMSTRAND's allen früheren darin überlegen, daß sie im stande sei, eine Frage zu erklären, auf deren Beantwortung die übrigen Verzicht leisten müssen, nämlich die, warum die beständigeren Metallammoniaksalze, obgleich sie nur $\frac{1}{4}$ des Ammoniumwasserstoffes mit Metall substituiert enthielten, dennoch vollständig den Charakter quarternärer Ammoniumsalze hätten. Nicht nur könnten die entsprechenden Oxyhydrate nicht mittels Kali oder Natron, sondern nur aus den Sulfaten mittels Barythydrat, oder aus den Haloidsalzen mittels Silberoxyd und Wasser dargestellt werden und zeigten sich dann als ausnehmend starke Basen, welche Fette verseifen, Kohlensäure aus der Luft anziehen, aus den meisten Metallsalzen die Oxyhydrate abscheiden und aus den Ammoniaksalzen schon in der Kälte das Ammoniak austreiben, — auch die Neutralisationswärme fiele, wie THOMSON² gelehrt habe, genau mit der

¹ REYCHLER: „Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent“ (1885).

² „Thermochem. Untersuchungen“ 1, 399 ff., 428.

der quarternären organischen Ammoniumbasen und mit der der Alkalihydrate zusammen. Bei den Metallpyridinsalzen sei dies nicht auffallend, da sie eben quarternäre Verbindungen seien. Weil aber die Metallammoniaksalze dasselbe Verhalten zeigen und ihnen notwendig eine, derjenigen der Pyridinverbindungen analoge Konstitution beigelegt werden müsse, so erhelle es, daß das, was einer Base den Charakter als Ammoniumbase gebe, nicht darin zu suchen sei, daß alle Wasserstoffatome des Ammoniums substituiert seien, sondern darin, daß ein bestimmtes substituiert sei.“

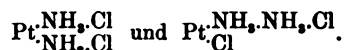
Die weiteren Betrachtungen sind so interessant, daß sie hier im Zusammenhang wohl eine Rekapitulation erfahren dürfen, zumal das ganze Bild über die BLOMSTRAND'sche Anschauung dadurch geklärt wird.

„Wir wissen, daß alle fünf Angriffspunkte des pentavalenten Stickstoffs nicht identisch sind. BLOMSTRAND charakterisierte das Verhältnis folgendermaßen: „Der Stickstoffwasserstoff $\text{H.NH}_3\text{H}$ existiert nicht. Im Körper $\text{H.NH}_3\text{Cl}$ hat NH_4 entschieden die Eigenschaften eines Alkalimetalles Wie überhaupt bei den mehratomigen radikalbildenden Elementen verhalten sich die extraradikalen Angriffspunkte elektrochemisch verschieden, aber beim Stickstoff bei weitem mehr als beim Kohlenstoff. Vollständig übereinstimmend hiermit zeige es sich nun, daß das eine extraradikale Wasserstoffatom sehr leicht durch Metalle substituiert werden kann, und eben dadurch werde die so leicht eintretende Bildung der Metallammoniaksalze verständlich. Wenn jedoch die Affinität des Metalles zu dem elektronegativen Element oder Radikal zu groß werde, so bildeten sich entweder gar keine oder doch sehr leicht zersetzbare Metallammoniaksalze, daher entstünden die beständigeren derselben nur bei wenig positiven Metallen. Dagegen seien Verbindungen, in denen der Ammoniakwasserstoff durch Metall vertreten ist, selten, unbeständig und meistens schon durch Wasser zersetzbar, z. B. in H_4N_2 . Nur das sich in so vielen Beziehungen ganz eigentümlich verhaltende Quecksilber bilde salzartige Verbindungen, wo zweifellos der Ammoniakwasserstoff durch Metall ersetzt sei. Anders stelle sich die Sache bei den Alkoholradikalen. Diese stünden in elektrochemischer Beziehung zwischen den Metallen und dem Wasserstoff: ihre Salze seien neutrale Verbindungen, ihre löslichen Oxyhydrate ebenfalls. Sie vermögen daher sowohl den Ammoniakwasserstoff als den sozusagen metallähnlichen Wasserstoff der Ammoniaksalze zu vertreten. Weil nun die substituierten

Ammoniake noch dazu flüchtig und sehr beständig seien, erhielten wir hier erst, wenn aller Ammoniakwasserstoff substituiert worden, Ammoniumsalze, in welchen auch das vierte Wasserstoffatom substituiert sei und deren Oxyhydrate sich wie die Metallammoniakhydrate verhalten.“

JÖRGENSEN erkannte bereits, dafs in der vom BLOMSTRAND und CLEVE angenommenen Konstitution der Platinbasen sich eine, in gewisser Beziehung weitreichende Willkürlichkeit fände.

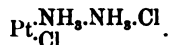
Wir kennen zwei Verbindungen von der Molekularformel $\text{Pt}(\text{2NH}_3)\text{Cl}_2$; nämlich REISET's zweites Chlorid und PEYBONE's gelbes Chlorid, deren Isomerie zuerst von PEYBONE,¹ später und bestimmter von CLEVE² nachgewiesen wurde. Letzterer zeigte auch, dafs BLOMSTRAND's Theorie zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung forderte, nämlich:



CLEVE legte REISET's zweitem Chlorid die Konstitution:



und PEYBONE's Chlorid nachstehende bei:



BLOMSTRAND³ selbst schlofs sich dieser Auffassung an, behielt für REISET's zweites Chlorid den Namen Platosaminchlorid und bezeichnet PEYBONE's Chlorid als Platosemidiaminchlorid. Indessen war ein eigentlicher Beweis dafür, welcher der zwei Verbindungen die eine, welcher die andere Formel zukäme, nicht geführt worden. Erst JÖRGENSEN hat durch eine Reihe schöner Untersuchungen den Nachweis zu führen gesucht. A. WERNER⁴ hat späterhin die Schlussfolgerungen, die JÖRGENSEN aus seinen Untersuchungen zog, verworfen, während wiederum PETER KLASON,⁵ wie wir noch des näheren hören werden, durch seine experimentellen Funde WERNER ins Unrecht setzt.

¹ *Ann. Chem. Phys.* 61, 179.

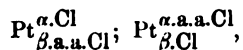
² *Öfers af K. Svenske Vet. Akad. Förhandl.* 1870, 783.

³ Ebendasselbst S. 791.

⁴ A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 3, 304—314.

⁵ P. KLASON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1489—1492.

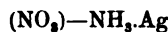
JÖRGENSEN diskutierte auch zwei Formeln, auf Grund zweier verschiedener Valenzen des divalenten Platinatoms:



die er jedoch selbst wieder verwirft.

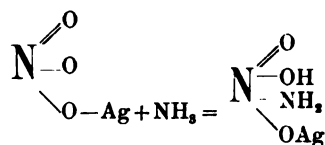
Auch die REYCHLER'schen,¹ etwas gewagten Anschauungen über die Konstitution der Silberammoniakverbindungen wollen wir streifen.

Die Annahme einer Silberammoniumformel:

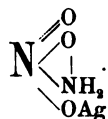


verwirft er auf Grund des Verhaltens zu Äthyljodid, da hierbei keine Aminbase gebildet wird; und bringt als haltbare Hypothesen über die Konstitution des Monammoniaksilbernitrat folgende zur Diskussion:

1. Molekulare Addition von Ammoniak zu Silbernitrat;
2. Amid- und Wasserstoffaufnahme durch Lösung der doppelten Bindung eines Sauerstoffatoms in der Salpetersäure:



Später² gibt er auch noch nachstehende Formel:



Wenn es sich um Ammoniakverbindungen von salpetrigsauren oder salpetersauren Salzen handelt, soll die ammoniakanziehende Kraft in der Nitrogruppe zu suchen sein.

REYCHLER untersucht eine Reihe von Verbindungen auf Gefrierpunkterniedrigung und elektrisches Leitvermögen und zieht aus den erhaltenen Zahlenergebnissen folgende Schlüsse:

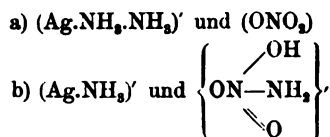
1. Die Aufnahme von 2 Ammoniak pro Äquivalent Silber (oder Kupfer) verursacht keine oder nur eine sehr geringe Änderung der Molekulardepression oder des äquivalenten Leitvermögens. Das Ammoniak ist also mit dem gelösten Salz fest verbunden, und zwar ohne Vermehrung der Anzahl der Ionen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 990 und 2420.

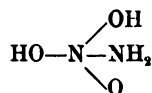
² *Ebendasselbst* 17, 2263 und 28, 554 u. s. w.

2. Ein weiteres Ammoniakmolekül wird nicht fixiert und bringt auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung seinen vollen Einfluß zur Geltung; es vermehrt demnach die Molekulardepression um ca. 20° und erhöht die Leitfähigkeit um ein Geringes. Die ältere Silberammoniumhypothese erklärt nicht die Aufnahme des zweiten Ammoniakmoleküls.

Unter Zuhilfenahme der ARRHENIUS'- und VANT' HOFF'schen Ansichten sind im Diammoniaksilbernitrat die Ionen Ag und NO₃ nicht anzunehmen. Den freien Ionen werden die Eigenschaften des gasförmigen Zustandes nachgerühmt, so daß die Fixierung des Ammoniaks gar nicht mehr zu erklären wäre. Die Ammoniakmoleküle müssen demnach in den Ionen selbst eingeschlossen sein, und es könnten folgende Dissoziationen angenommen werden:



Für a) gelten die erwähnten Schwierigkeiten; die Interpretation von b) erscheint ihm als nicht ausgeschlossen, da die Säure



möglicherweise als einbasisch zu betrachten sei.

Für den speziellen Fall der Metallammoniaksalze werde die dissoziierende Wirkung des Wassers durch die des Ammoniaks unterstützt, so daß in der Attraktionssphäre der basischen Moleküle neben dem dissoziierenden Wasser auch noch eine gewisse Anzahl Ammoniakteilchen anzunehmen sei. Diese letzteren befänden sich also in einem größeren Molekülkomplex eingeschlossen und sind nicht mehr im stande, auf die physikalischen Eigenschaften der Lösungen ihren individuellen Einfluß auszuüben. Die eingeschlossenen Ammoniakteilchen fungieren als wirkliches Lösungsmittel. Und ebenso wie viele Salze beim Auskrystallisieren einen Teil des lösenden (dissoziierenden) Wassers beibehalten, so könnten die Silber- und Kupfersalze, wenn sie sich aus einer Lösung ausscheiden, Krystallisationsammoniak aufnehmen.

Dem REYCHLER'schen Standpunkte, die Verbindungen von Silbernitrat und Ammoniak als amidartige Körper zu betrachten, die

höheren Hydraten der Salpetersäure entsprechen, dürfte beim Heranziehen der Pyridinverbindungen und anderer tertiärer Amine der Boden entzogen werden.

Das wäre in groben Zügen der Stand der Ansichten über das Wesen der Metallammoniakverbindungen bis zum Jahre 1893, in dem A. WERNER mit seinen, für die anorganischen Verbindungen neuen, ungemein scharfsinnigen Gesichtspunkten hervortrat.¹

Er verwirft von vornherein die ganze Einteilung der Metallammoniakverbindungen in beständigere, atomistische und unbeständigere, denen sogenannte Molekülformeln zukommen sollten, und setzt eine neue an ihre Stelle, die an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt. Und zwar teilt er die Metallammoniakverbindungen in 3 Klassen ein. Zur ersten gehören die, welche auf 1 Metallatom 6 Ammoniak, zur zweiten die, welche auf 1 Metallatom 4 Ammoniak enthalten und zur dritten diejenigen, in denen das Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff nicht mehr dasselbe ist, wie im Ammoniak, und führt als Repräsentanten dieser 3 Klassen folgende Verbindungen auf:



Je nach der Wertigkeit der den Metallammoniaksalzen der ersten Klasse zu Grunde liegenden Metallatome gelangt er zu verschiedenen Unterklassen:

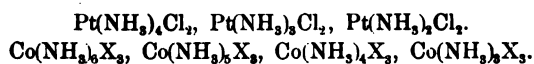


Aus solchen, den allgemeinen Komplex $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$ (Me = Metall enthaltenden Verbindungen leiten sich nun durch Ersatz von Ammoniakmolekülen durch andere sich dem Ammoniak gleich verhaltende Moleküle Verbindungen ab, welche neben dem Ammoniak andere gleichwirkende Atomgruppen enthalten.

„Dabei bleibt die Gesamtzahl solcher zum Metallsalz zugetretenen Moleküle konstant sechs.“

Als solche sich dem Ammoniak analog verhaltende Moleküle bezeichnet er in erster Linie Wasser, Sulfide, Alkohole, Äther etc.

Aus den weiter oben nach der Wertigkeit des Metallatoms geordneten Unterklassen entstehen durch Ammoniakverluste ammoniakärmere Verbindungen, z. B.



¹ A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 3, 267 u. s. w.

² Die Quecksilberverbindungen finden auch in dieser Arbeit keine Berücksichtigung.

Mit diesem Ammoniakverlust ist jedoch eine eigentümliche Änderung verknüpft. Nehmen wir als typisches Beispiel Luteokobaltchlorid; dasselbe geht durch Verlust eines Moleküls Ammoniak in $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ über. Gleichzeitig mit dem Verluste eines Ammoniakmoleküls tritt Funktionswechsel eines Säurerestes ein. D. h. im Luteokobaltchlorid verhalten sich alle 3 Chloratome als Ione, sie werden durch Silbernitrat in der Kälte sofort als Chlorsilber ausgeschieden; im Purpureochlorid ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) ist dies nicht mehr der Fall. Zwei Chloratome verhalten sich noch als Ione, während das dritte sich analog dem Chlor im Chloräthan verhält, also nicht mehr als Ion.

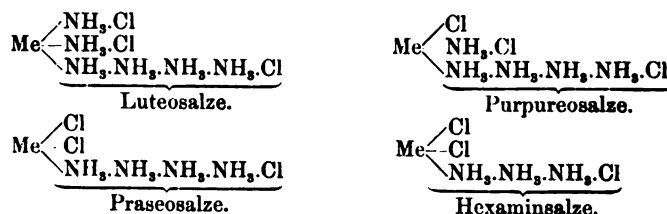
Es soll hier auf das fernere charakteristische Verhalten der als Ione wirkenden Chloratome dem Kaliumplatin-chlorid und -chlorür gegenüber nicht eingegangen werden.

Anlässlich des Funktionswechsels eines Säurerestes liegt die Frage nahe, wodurch derselbe wohl bedingt sein könne.

Man schreibt allgemein die verschiedene Wirkungsweise der Säurereste auf eine direkte oder indirekte Bindung der Metallatome mit dem Säurerest, d. h., das die nicht als Ione wirkenden Säurereste direkt mit dem Metallatom verbunden seien, während die als Ione wirkenden durch das Ammoniak vom Metallatom getrennt seien.

WERNER weist nun auf einen vor der Hand nicht zu erklärenden Widerspruch hin, da dieses Prinzip im Gegensatz zu unseren heutigen Anschauungen über die Konstitution der Salze steht. Wird ein Metallsalz von der Formel MeX_3 in Wasser gelöst, so nehmen wir an, das eine Dissoziation in die Ionen Me und X_3 eintrete. Nach der obigen Auffassung müßten aber solche direkt an das Metallatom gebundene negative Reste in wässriger Lösung keiner Dissoziation fähig sein.

Weiter verfolgt WERNER den Ammoniakverlust an der Hand der BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Formeln:

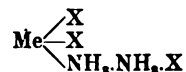


Bei den Purpureo- und Praseosalzen stimmt das Verhalten der Säurereste mit dem von der BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen geforderten

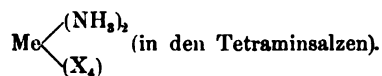
überein, nicht mehr jedoch bei den Hexaminsalzen, bei welchen „überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Ions zeigt“, wie aus dem typischen Verhalten des Hexairidiumchlorids $Jr(NH_3)_6Cl_3$ hervorgeht, in dem kein Chloratom mehr als Ion wirkt.

Diese Thatsache führt WERNER zu dem Schlusse, daß die BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Formeln nicht der richtige Ausdruck für die Konstitution der Metallammoniaksalze sein können, da durch sie das Verhalten der Säurereste nicht zu erklären ist.

Die Hexaminsalze führt er nach Verlust eines weiteren Moleküls Ammoniak nochmals in den Kreis seiner Betrachtungen; es müßte:



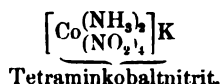
entstehen. Eine derartige Verbindung existiert jedoch nicht, wohl aber zeigt es sich, daß beim Austritt eines weiteren Ammoniakmoleküls zugleich Ersatz desselben durch ein Säureradikal eintritt:



Beim Übergang von der Hexamin- zur Tetraminreihe handelt es sich also nicht nur um einen Ammoniakverlust, sondern um eine wirkliche Substitution der Ammoniakmoleküle durch Säurereste.

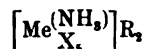
Das Luteoradikal	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]'''$	ist dreiwertig positiv.
„ Purpureoradikal	$[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{X} \end{smallmatrix}]''$	ist zweiwertig positiv.
„ Praseoradikal	$[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix}]'$	ist einwertig positiv.
„ Hexaminsalz	$[\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{X}_3 \end{smallmatrix}]$	ist neutral.

Durch weitere Substitution eines Ammoniaks durch ein negatives Radikal entsteht ein negatives, einwertiges Radikal, das in elektrochemisch entgegengesetztem Sinne das vollständige Analogon des Praseoradikals darstellt, z. B.:

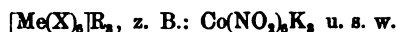


Diesen eigentümlichen Übergang von den basischen Metallammoniakradikalen zu ähnlichen als Säure wirkenden Komplexen vermag die **BLOMSTRAND-JÖRGENSEN**'sche Auffassung ebenfalls nicht zu erklären.

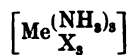
Durch weiteren Ersatz von 1 Ammoniak durch Säurerest in den Tetraminsalzen sollte man zunächst zu einem zweiwertigen Säureradikal, von 2 Ammoniaken zu einem dreiwertigen Säureradikal gelangen. Verbindungen der Formel:



sind nicht bekannt, wohl aber eine ganze Reihe der Formel:



Diese Beziehungen führen **WERNER** zu folgendem wichtigen Schluss:
„Da in den Verbindungen



alle 3 negativen Komplexe direkt mit dem Metallatom verbunden sind (Verhalten der Säurereste!), so müssen notwendigerweise auch die 3 Ammoniakmoleküle direkt mit ihm verbunden sein, und da wir durch Substitution dieser 3 Ammoniake durch negative Reste zu den gut charakterisierten Säureradikalen (MeX_3) gelangen, so müssen auch in diesen sämtliche 6 Säurereste direkt mit dem Metall in Bindung stehen.

Es bedarf hier nur kurz der Erwähnung des Übergangs von den Metallammoniaksalzen zu den Salzen der Metallhalogensäuren, der durch die dem Metallatom innewohnende Eigenschaft, 6 Reste zu binden, interpretiert wird.

Bedeutsam, und besonders auch im Rahmen des experimentellen Teils dieser Arbeit, ist das Kapitel über die Fähigkeit des Wassers, Ammoniak in den Metallammoniaksalzen zu ersetzen. Durch Ersatz sämtlicher Ammoniakmoleküle in den Metallammoniaksalzen gelangen wir zu den Hydraten der Metallsalze. Bei einer Unzahl von Beispielen läßt sich das Wiederkehren von 6 Molekülen Krystallwasser aufführen. Die alte Beziehung, daß viele Metalle auch in entsprechenden Doppelsalzen 6 Radikale direkt gebunden enthalten, bringt den Schluss zur Reife, daß die Eigenschaft der Metallsalze, 6 Wasser-, bzw. 6 Ammoniakmoleküle zu binden, dieselbe dem Metallatom innewohnende Ursache hat.“

Analog zusammengesetzten Hydraten müssen also dieselben Strukturformeln zukommen, wie den Metallammoniaksalzen.



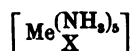
Luteosalz (nach BLOMSTRAND-JÖRGENSEN).

Wenn schon die Annahme einer aus vier Gliedern bestehende Ammoniakette in den Luteosalzen eine Hypothese ist, die nur wenig in Einklang zu bringen ist mit der Beständigkeit derartiger Verbindungen, so ist nach dem WERNER'schen Resumé die sich daraus ergebende Folgerung für die Konstitution der Hydrate so unwahrscheinlich, daß man mit Recht an der Richtigkeit jener Auffassung zweifeln kann.

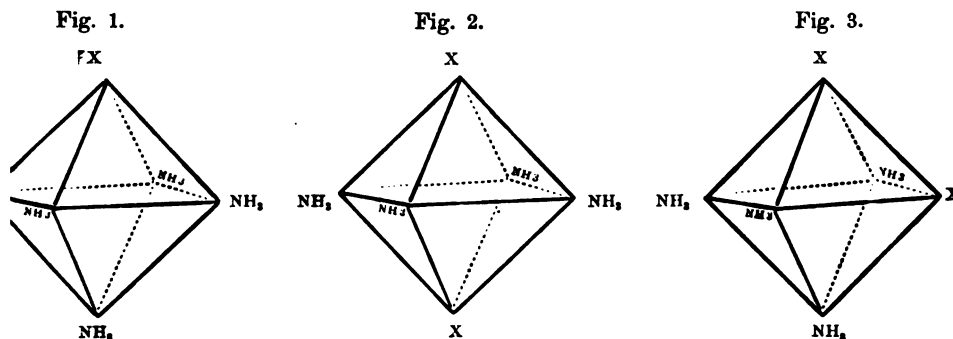
Der WERNER'sche Gedankengang über den Zustand der Metallsalze in wässriger Lösung gipfelt in dem Satz, „daß die erste Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation eines Salzes die Fähigkeit seines Metallatoms sei, sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radikal zu verbinden, daß eine direkte Bindung zwischen dem Metallatom und dem Säurerest nicht eintreten kann“.

Nahe genug liegt dann die Frage, unter welcher räumlichen Gestaltung wir uns derartige Komplexe vorstellen können, und WERNER beantwortete diese Frage mit dem Oktaëder.

Das Metallatom soll als Centrum fungieren, in den Oktaëder-ecken sind die 6 mit ihm verbundenen Moleküle verteilt. Ein Molekül



(Fig. 1) würde sich folgendermaßen repräsentieren:



Substituieren wir in Fig. 1 ein weiteres Ammoniakmolekül durch einen zweiten Säurerest, so kann dies auf zweierlei Weise geschehen; wie dies aus Fig. 2 und 3 ersichtlich ist. Aus der Oktaöderformel geht also hervor, daß 2 isomere Molekülkomplexe



existieren müssen; eine Folgerung, die in der Existenz zweier isomerer Praseosalze ihre Bestätigung findet.

Ohne hier auf weitere Isomerieerscheinungen eingehen zu können, sei noch kurz bemerkt, daß beispielsweise bei einer Verbindung $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ die 3 Säurereste außerhalb einer um das Oktaöder beschriebenen Sphäre gelagert sind.

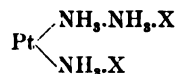
„Metallammoniakverbindungen, welche Komplexe $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$ und $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]$ enthalten, erscheinen als Bruchstücke der Metallammoniaksalze der ersten Klasse, d. i. derjenigen Verbindungen mit dem Radikal $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$. Verbindungen mit dem Komplexe $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$ giebt es nur sehr wenige, aber überaus viele und wohl charakterisierte mit dem Radikal $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]$ leiten sich von 2wertigen Metallen ab.“

Von großer Wichtigkeit sind zwei Sätze, welche die WERNER'sche Anschauung über die Verbindungen $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ präzisieren:

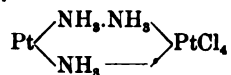
1. „Die Verbindungen der Formel $[\text{MeA}_4]\text{X}_2$ erscheinen als unvollständige Moleküle $[\text{MeA}_6]\text{X}_2$. Sie verhalten sich so, als ob das im Oktaöderzentrum befindliche 2wertige Metallatom nicht mehr alle 6 Gruppen A zu binden vermöge, und sich deshalb 2 derselben unter Zurücklassung des Bruchstückes MA_4 lösen.“
2. „Von Wichtigkeit für die Art und Weise, wie diese Lösung erfolgt, ist die Thatsache, daß beim Übergang der Moleküle $[(\text{MeA}_6)]\text{X}_2$ in Moleküle $[(\text{MeA}_4)]\text{X}_2$ die Funktion der Säurereste keine Änderung erleidet; in den Verbindungen $[(\text{MeA}_4)]\text{X}_2$ verhalten sich beide Säurereste als Jone“.

Aus der großen Zahl von Metallammoniaksalzen der allgemeinen Formel $[(\text{MeA}_4)]\text{X}_2$ griff WERNER die vorzüglich charakterisierten Platinverbindungen zur Begründung und Festigung seiner theoretischen Ansichten heraus.

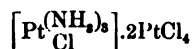
Platmonodiaminsalze, denen die Formel:



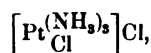
zugeschrieben wird, sollten als Salze 2 wertiger Basen mit Platinchlorür eine Verbindung:



bilden. Das thun sie jedoch nicht, sondern sie zeigen das Verhalten eines einwertigen Salzes und geben das Salz:

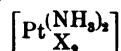


in vollständiger Übereinstimmung mit der Formel:



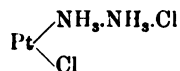
während die frühere Formel sicher nicht der richtige Ausdruck ihrer Konstitution sein kann.

Durch Substitution eines Ammoniakmoleküls durch einen Säurerest entstehen Verbindungen

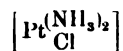


— entsprechend den isomeren Verbindungen: Platosemidiammin- und Platosamminsalze.

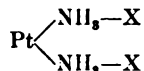
Den Platosemidiamminsalzen kommt nach CLEVE-JÖRGENSEN die Formel



zu, nach welcher sich die 2 Chloratome verschieden verhalten sollten, was jedoch nicht der Fall ist; sie verhalten sich gleich, wie es eine Formel:



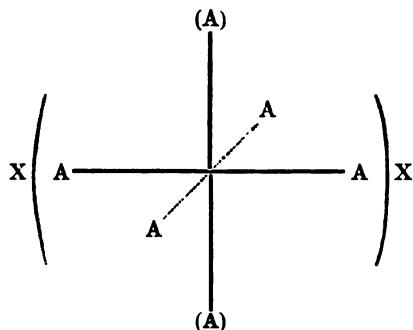
verlangt. Die Konstitution der Platosamminsalze fand in der Formel



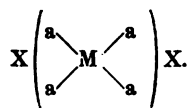
ihren Ausdruck. Platosamminchlorid entsteht aus Platodiamminchlorid $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ durch Erhitzen; unter Verlust zweier Moleküle Ammoniak tritt Funktionswechsel zweier Säurereste ein. Platosamminchlorid bildet mit Platinchlorür kein Doppelsalz mehr. Auf die zur weiteren Begründung auch bei den Semidiamminverbindungen an-

geführten Chlorsulfosäureverbindungen möge der Hinweis auf die einschlägige Stelle genügen.

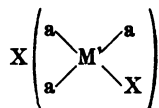
Die Moleküle $[\text{MeA}_4]\text{X}_2$ denkt sich WERNER als unvollständige Moleküle $[\text{MeA}_6]\text{X}_2$, wie die Radikale (MeA_4) als unvollständige Radikale (MeA_6) , und zwar entstehen die ersteren aus dem letzteren, dem als Oktaëder gedachten Radikal (MeA_6) durch Verlust zweier A-Gruppen, ohne daß ein Funktionswechsel der Säurereste eintritt:



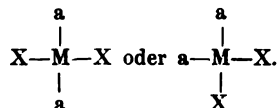
WERNER gibt dafür die plane Formel:



Tritt noch eine a-Gruppe aus, so entsteht:



Bei Austritt einer weiteren a-Gruppe resultiert:



Verbindungen der allgemeinen Formel (MeA_2X_2) müssen nach den WERNER'schen Entwicklungen in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten, eine Forderung, die durch die entsprechenden Platinverbindungen erfüllt wird, für welche beide nach den WERNER'schen Ausführungen nur eine Formel:

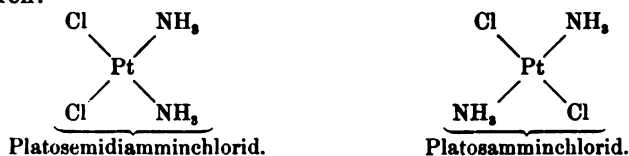


zulässig erscheint.

BLOMSTRAND-CLEVE gaben bekanntermassen folgende Formeln:

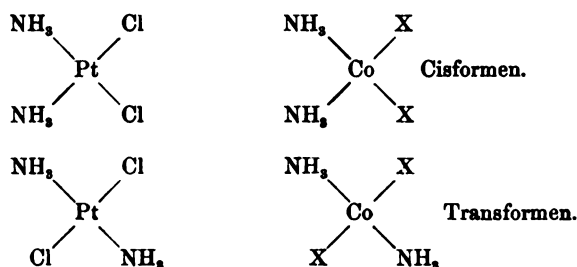


die durch die schönen JÖRGENSEN'schen Untersuchungen eine experimentelle Stütze fanden. WERNER¹ verwirft diese Formeln; für ihn resultieren nach den gegebenen Entwicklungen die geometrischen Isomeren:



An der Hand dieser Formeln diskutiert er die JÖRGENSEN'schen gemischten Pyridinammoniakverbindungen, die in ihren Reaktionen ohne weitere Hypothesen sich glatt seiner Theorie anbequemen.¹

Die geometrische Isomerie führt WERNER² späterhin auf den allgemeinen Fall der Cis- und Trans-Isomeren zurück.



Dabei sollen wie bei den Kohlenstoffverbindungen die Cisformen die unbeständigen, labilen, die Transformen die beständigen, stabilen repräsentieren.

Eines neuen, von WERNER eingeführten Begriffes der Koordinationszahl ist noch zu gedenken. Mit dem Ausdruck „Koordinationszahl“ bezeichnet er die Anzahl der Atomgruppen, mit welcher ein Elementaratom sich direkt zu einem Radikal verbindet. Ein Atom mit der Koordinationszahl 6 hat also die Fähigkeit, sich mit 6 Gruppen direkt zu verbinden. Die Koordinationszahl wechselt

¹ Vergl. S. 172.

² A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 8, 184.

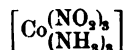
von Element zu Element. Die beiden Begriffe Koordinationszahl und Valenzzahl müssen streng auseinander gehalten werden.

In glücklicher Weise stützte WERNER in Gemeinschaft mit MIOLATI die von ersterem begründete Theorie durch die Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen der Lösungen anorganischer Verbindungen.

Es darf als selbstverständlich hervorgehoben werden, daß JÖRGENSEN natürlich ein Gebiet, das er viele Jahre hindurch mit bewundernswerter Sachkenntnis und Gründlichkeit gepflügt hat, aufs hartnäckigste gegen das herandringende Neue verteidigt. Für JÖRGENSEN fällt, bei aller Anerkennung der geistreichen Spekulation, der „unerbittliche Versuch“ ins Gewicht, der allein Klarheit in die verwickelten Verhältnisse der ausgedehnten Gruppe der Metallammoniakverbindungen bringen könne. Er erhebt gegen WERNER den Vorwurf, den bewährten Boden der Valenz verlassen zu haben; dann wendet er sich gegen den zentralen Punkt der WERNER'schen Theorie, wonach in Verbindungen vom Typus $\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ kein negativer Rest mehr das Verhalten eines Ions zeige und betont, daß sich WERNER nicht nur betreffs des PALMAER'schen Iridiumammoniakchlorids, sondern auch hinsichtlich des ERDMANN'schen Triamminnitrits, die ihm beide als Stützen dienen sollten, getäuscht hätte. Die erstere hatte PALMAER in seiner Originalabhandlung wegen des Verhaltens gegen Chlor und Silbernitrat als ein Doppelsalz von Iridiumchlorid mit einem ammoniakalischen Chlorid etwa $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot \text{IrCl}_3$ angesprochen. Aus dem Triamminnitrit ließen sich keine weitgehenden Folgerungen ziehen, da die Konstitution vieler Nitrite sehr verschieden gedeutet werden könne. Denn schon die Verbindung Dinitrotriamminkobaltchlorid, in der nur noch 2 Nitrogruppen enthalten seien, zeige nach übereinstimmenden Resultaten von PETERSEN und WERNER-MIOLATI eine Leitfähigkeit, wie sie einer Verbindung mit „einem“ elektronegativen Ion zukomme. Ein bei niedriger Temperatur erhaltenes, günstiges Zahlenresultat könne ihn nicht überzeugen.

Gerade das Verhalten des Triamminnitrits läßt WERNER auch JÖRGENSEN gegenüber als zentralen Punkt seiner Theorie gelten und appelliert nur an die Logik JÖRGENSEN's. „Die Leitfähigkeit“, sagt WERNER, „muß wohl als sicherstes Mittel gelten, die Ionenzahl zu bestimmen, und daß nur diejenigen Reste in den Metallammoniaksalzen als Ione fungieren, die mit dem Metallatom in keiner direkten Bindung stehen, dürfte als bewiesenes Grundprinzip gelten“. WERNER

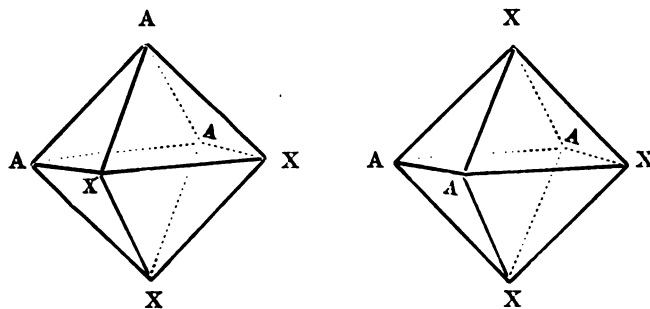
stellte nach JÖRGENSEN's Angaben das Triamminnitrit von GIBBS her und untersuchte es auf seine molekulare Leitfähigkeit (bei $\nu=250$ ergab sich $\mu=6.12$). Nach diesem Resultat kann das Salz unmöglich eine Nitritgruppe als Ion enthalten. Die molekulare Leitfähigkeit für das ERDMANN'sche Nitrit lieferte WERNER und MIOLATI: $\mu=6.71$ ($\nu=250$).¹ Den beiden Verbindungen muß sonach die Formel



zukommen. Mit halbverdünnter Salzsäure entstehen aus beiden Triamminchlorodinitrite, die jedoch vollständig von einander verschieden sind. Das aus dem GIBBS'schen Salz bildet rotbraune, derbe Krystalle, das aus dem ERDMANN'schen gelbbraune, silberglänzende Blättchen. Hier haben wir es einfach mit 2 geometrischen Isomeren der Form

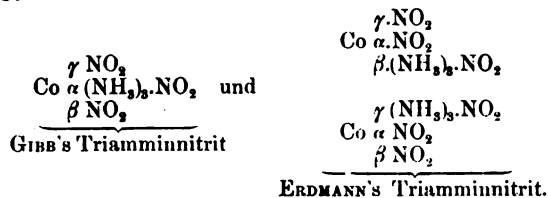


zu thun, denen die Raumformeln:



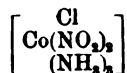
entsprechen.

Nach JÖRGENSEN müßten dieser Verbindung Formeln zukommen wie:



¹ Die minimale Leitfähigkeit des Triamminkobaltnitrits scheint JÖRGENSEN wenig Beweiskraft zu haben, da salpetrigsaure Salze ein anormales Verhalten zeigen (*Z. anorg. Chem.* 11, 416 u. s. w.).

Dem widersprechen die Thatsachen, denn aus beiden isomeren Chloriden



entstehen durch Einwirkung von Ammoniak in gleicher und sehr guter Ausbeute Flavokobaltnitrit, eine Thatsache, die mit den JÖRGENSEN'schen Formeln durchaus unvereinbar sei, die aber den Konfigurationsbeweis für die geometrisch isomeren Reihen der Flavo- und Croceo-Salze in sich schliesse.¹ Nach JÖRGENSEN² reichen die von WERNER gegebenen Unterschiede nicht hin, die Existenz eines zweiten Triamminnitrits zu beweisen, so dafs auch die Schlußfolgerungen, die er aus der vermuteten Isomerie zieht, sowie die zugehörigen Oktaëderformeln auf schwachem Boden ruhen.

Eine kräftige Stütze fand WERNER in neuerer Zeit durch die Arbeiten von K. A. HOFMANN.³ Das von HOFMANN und WIEDE dargestellte Kobalttriammin $\text{C}_2\text{S}_7\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6$ liefert bei der Einwirkung salpetriger Dämpfe $\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3$, das nach den JÖRGENSEN'schen Angaben mit dem ERDMANN'schen Triamminnitrit übereinstimmt. Es ist also ein thatsächlicher Zusammenhang der HOFMANN'schen Verbindung mit den Kobaltammoniakverbindungen bewiesen, und das analytische Verhalten (Nitroprussidnatrium, Jodaethyl) zwingt ihn zur Annahme, dafs kein Ammoniak „eingelagert“ sein könne.

Aus JÖRGENSEN's Versuchen folgert, dafs in den Croceosalzen die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz der Kobaltatome gebunden sein mufs, als in den Flavosalzen, und dafs somit das trivalente⁴ Kobaltatom in der That verschiedene Valenzen habe.

Der Bildungsvorgang der Verbindungen $[\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$ ist nach JÖRGENSEN ganz verschieden von demjenigen der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen: „Verlust eines Ammoniakes bringe keine Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes hervor“. Ebenso negiert er unter Hinweis auf die Verbindung $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_3$

¹ A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 8, 182—186.

² JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 13, 172 u. s. w.

³ K. A. HOFMANN, *Z. anorg. Chem.* 14, 268 u. s. w.

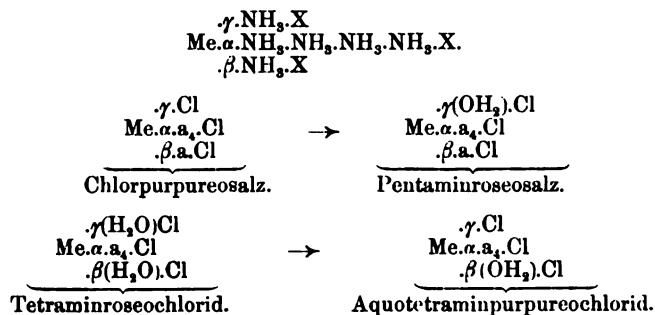
⁴ Der Hinweis auf Verbindungen trivalenter Metalle ist zur Illustrierung der zwischen beiden Forschern bestehenden Streitfragen unumgänglich.

das WERNER'sche Postulat der Nichtexistenzfähigkeit von Verbindungen $\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$. Das WERNER'sche Verlangen, daß beim Austritt eines Ammoniakmoleküls aus $[\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$ Ersatz desselben durch ein Säureradikal eintrete unter Bildung von Komplexen $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$, werde ganz und gar nicht erfüllt. Absolut keine Geltung und Beweiskraft hat für ihn der WERNER'sche Schluss, daß, weil in den Verbindungen $[\text{Me}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$ die drei negativen Reste direkt mit dem Metallatom verbunden seien, es auch die 3 Ammoniake sein müßten, weil die Voraussetzung falsch sei, und er weist besonders wieder auf die Dinitrotriamminkobaltsalze hin (siehe S. 184).

Betreffs der Substitution der Ammoniakgruppen in den Metallammoniaksalzen durch Wasser erfreuen sich die Anschauungen der beiden Forscher einer etwas besseren Übereinstimmung. Unannehmbar bleibt JÖRGENSEN jedoch die ausgedehnte Substitution der Ammoniakmoleküle durch Wasser, da die Zahl 6 keineswegs die Grenze der aufnehmbaren Wassermoleküle sei. Viele Purpureo- und Luteosalze enthielten doch Krystallwasser, das dann doch auf andere Weise erklärt werden müßte. Am meisten schrecken JÖRGENSEN die Vitriole,¹ die vielen vorkommenden wasserärmeren Verbindungen ab, wodurch ihm der ganze Wert der 6-Zahl fraglich wird. Die ganze Grundlage des WERNER'schen Systems erscheint ihm unhaltbar.

Zur Erklärung der Konstitution der Luteosalze faßt er die Möglichkeit der Verschiedenartigkeit der Valenzen der 3-wertigen Metallatome ins Auge.

Die Luteosalze präsentieren sich dann folgendermaßen:



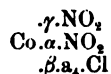
¹ Siehe WERNER's Erklärung: *Z. anorg. Chem.* 3, 287—289 und 309.

Die ausführliche, außerordentlich interessante Begründung muß in der Originalabhandlung nachgelesen werden.

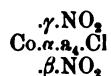
JÖRGENSEN findet eben, daß das an γ und β angelagerte Ammoniak oder Wasser, obwohl die Verbindungen anscheinend symmetrisch gebaut sind, in verschiedener Weise gebunden sein müsse, und er sucht dem geeigneten Ausdruck zu verleihen dadurch, daß er die Valenzen γ und β als verschiedenartig betrachtet, und zwar soll β elektropositiver als γ sein.

Wenden wir uns vom Standpunkt der Verschiedenartigkeit der Valenzen den Croceo- und Flavo-Salzen zu.

Croceosalze sind:

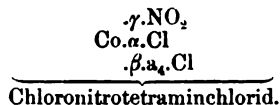


Flavosalze:

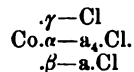


konstituiert.

Das Flavosalz giebt beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure — Praseochlorid. Croceosalze dagegen geben schon durch kalte verdünnte Salzsäure nur das eine NO_2 ab, unter Bildung von:



Das Chloratom sei hier allerdings direkt an das Metallatom gebunden, aber ganz anders wie das z. B. im Chlorpurpureosalz an der γ -Valenz gelagerte:

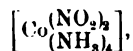


Das trockene Salz scheidet mit einer absolut alkoholischen Lösung von Silbernitrat beide Chloratome gleich leicht als Chlorsilber ab. Wird das Salz mit Wasser in Berührung gebracht, so geht das an Kobalt gebundene Chloratom sofort und nicht wie in den Chlorpurpureosalzen sehr langsam in $(\text{OH}_2)\text{Cl}$ über. Hieraus müßte konsequent folgen, daß auch die Valenzen γ und β verschiedenartig sind, und zwar α weit elektropositiver als β . Auf

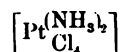
eine andere Anschauung betreffs zweier Konstitutionsformeln, die zu verschiedenen Valenzen γ und β führt, sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Aufrecht erhält JÖRGENSEN die Existenz der viergliedrigen Ammoniakgruppe und bedeutet dabei, das Beispiele, bei denen in solch viergliedrigen Ammoniakgruppen Ammoniak durch Wasser vertreten sei, gar nicht oder fast gar nicht aufgefunden seien. Prinzipiell sei eine solche Substitution mit seiner Auffassung nicht im Widerspruch. JÖRGENSEN geht davon aus, das dem wasserfreien Chlorwasserstoff der Charakter einer Säure abgeht, das dagegen $\text{H.OH}_2\text{Cl}$ eine starke Säure sei. So bilden wasserfreie Metallchloride bei Berührung mit Wasser Verbindungen: $\overset{n}{\text{M}}(\text{OH}_2\text{Cl})_n$, in denen die Chloratome als Ione wirken. Analog mit $\text{H.OH}_2\text{Cl}$ wirke $\text{H.NH}_3\text{Cl}$ in den Metallammoniaksalzen, in denen Chlor durch OH_2Cl , dieses durch NH_3Cl ersetzt werden könne. $\text{NH}_3\text{.X}$ könne wohl durch $\text{OH}_2\text{.X}$ ersetzt werden, woraus keineswegs folgere, das Ammoniak durch Wasser ersetzt werden könne.

WERNER dupliziert nunmehr, das er keineswegs von der Valenz abstrahieren wolle, das seine Angriffe nur auf die zersplitterten Spezialanschauungen der Chemiker gerichtet wären. An der Hand eines sprechenden Zahlenmaterials (molekulare Leitfähigkeit) tritt WERNER der JÖRGENSEN'schen Behauptung entgegen, das die Frage nach der Konstitution der Platinammoniakverbindungen von derjenigen nach der der übrigen Metallammoniaksalze zu trennen sei. Im Gegenteil hält er einen prinzipiellen Unterschied in den Eigenschaften der sich von verschiedenen Metallen ableitenden Metallammoniakverbindungen für ausgeschlossen. So weist er, da JÖRGENSEN auf diesen Umstand ein besonderes Gewicht gelegt hatte, darauf hin, das auch in der Platinreihe voraussichtlich Praesosalze bestehen. Wenn also schon die beiderseitigen Eigenschaften keinen Grund für eine Trennung nach der Konstitutionsfrage bieten, so werde dies noch nachdrücklicher durch die sowohl beim Kobalt als beim Platin auftretenden eigentümlichen Isomerieen. Er greift nun ebenfalls die von JÖRGENSEN ins Feld geführten Croceo- und Flavo-Salze heraus. Aus den Resultaten der molekularen Leitfähigkeit ergibt sich, das man es bei denselben mit komplexen Radikalen



in analoger Weise bei den Platinamminen mit komplexen Radikalen



zu thun habe, und dafs allgemein gesprochen ein Radikal



in 2 isomeren Zuständen existieren kann, während JÖRGENSEN bei der Abtrennung der Platinverbindungen zu der unwahrscheinlichen Hypothese der Verschiedenheit der Valenzen greifen mufs.



wo doch schon die Annahme von Ammoniakketten allein nichts weniger als bewiesen sei. Zudem würde die Isomerie der entsprechenden Platini-Verbindungen ausgedrückt werden durch Formeln:

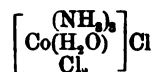


Für den analogen Isomeriefall „zwei“ Erklärungen. Einerseits verschiedene Valenzen (Co), andererseits verschiedene Länge der Ammoniakketten (Pt).

Ein äufserst interessantes Streitobjekt bot von Anfang an das Dichrokokobaltchlorid dar, in welchem nach JÖRGENSEN gemäfs der Formel:



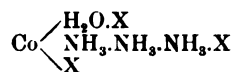
3 Ione enthalten sein sollten, während WERNER und MIOLATI auf Grund der molekularen Leitfähigkeit zur Formel:



gelangen, in der, wie es die Zahlen verlangen, nur noch ein Atom Chlor als Ion fungiert. Die JÖRGENSEN'sche Formel kann schon deshalb nicht richtig sein, weil die Werte für die Leitfähigkeit des Dichrochlorids mit der Zeit zunehmen. Eine scharfe Beantwortung der Frage nach der im Dichrochlorid primär vorhandenen Anzahl von Ionen ergab sich für WERNER aus der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit bei 1°, verglichen mit der sich bei

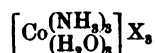
derselben Temperatur für Chlorkalium, Chlorbaryum und Luteokobaltchlorid ergebenden Zahlen. Die JÖRGENSEN'sche Beobachtung, daß aus Dichrochlorid die 3 Chloratome in der Kälte durch Silbernitrat gefällt werden, findet ihre Begründung in der sehr raschen Ionisierung der Chloratome, so daß eben diese Art des Nachweises in diesem Falle nicht zugänglich sei. Erhärtert werde dies durch die PICCINI'schen Beobachtungen, wonach in äthylalkoholischer Lösung auch solche Chloratome ausgefällt werden, die in wässriger Lösung durch Silbernitrat nicht fällbar seien.

Die Übereinstimmung der Eigenschaften der Dichro- mit den Praseo-Salzen führt WERNER zur Annahme, daß zwischen beiden nahe Beziehungen herrschen müssen. Er faßt Dichrochlorid als Aquopraseosalz auf, verwirft die von JÖRGENSEN späterhin aufgestellte Formel:



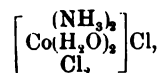
und beharrt für das Dichrosalz nachdrücklich auf der Substitution eines der 4 Ammoniakmoleküle im Praseosalz durch Wasser.

Ausgehend von dem JÖRGENSEN'schen Zugeständnis, daß auch 2 Mol. Ammoniak in den Luteosalzen durch Wasser ersetzt werden können, was ja einen wesentlichen Schritt zur Anerkennung der zwischen Metallammoniaksalzen und Hydraten herrschenden Beziehungen involviert, weist WERNER darauf hin, daß die aus den Dichrosalzen durch Wasseraufnahme entstehenden Triamminroseosalze



durch ihre molekulare Leitfähigkeit den klaren Beweis bringen, daß sie Luteosalze sind, in denen 3 Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt sind. (Auch hier wäre wieder in der JÖRGENSEN'schen viergliederigen Ammoniakette ein Ammoniakmolekül durch Wasser ersetzt.)

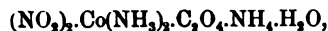
Des weiteren beschreibt er ein Diaquopraseosalz (WEISSBERG)



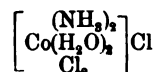
also ein Praseokobaltchlorid, in welchem 2 Mol. Ammoniak durch Wasser ersetzt sind. Alle diese Aquoammoniakmetallsalze bilden

eine Übergangsreihe, die die Metallammoniaksalze mit den Hydraten verknüpft.

JÖRGENSEN beschrieb später ein Ammonium-Dinitro-Diamminkobaltoxalat:



das ihm bei geeigneter Behandlung (konz. Salzsäure) ein grünes Salz lieferte, das identisch mit dem von WERNER und WEISSBERG erhaltenen Diaquochloropraseochlorid



war. Nach der JÖRGENSEN'schen Analyse und der Bemerkung, die er selbst dazu macht, ist an der Analogie mit dem Dichro- und Praseochlorid nicht zu zweifeln. Und er giebt selbst zu, dafs in diesem Falle die WERNER'sche Ansicht, dafs auch in der viergliederigen Ammoniakgruppe sich Ammoniak durch Wasser vertreten lasse, richtig sei.

Das wäre in möglichster Kürze der Stand der zwischen JÖRGENSEN und WERNER betreffs der Metallammoniakverbindungen bestehenden Controverse.

Zu welcher Partei sich der Einzelne hinneigen will, das muß wohl billig dem Urteil des Betreffenden überlassen werden. Mit vollem Recht hat auch WERNER eine JÖRGENSEN'sche Bemerkung zurückgewiesen, die allen denjenigen, die WERNER's Theorie Beifall zollten, eine wenig eingehende Sachkenntnis der Metallammoniaksalze imputiert. Wenn jemand in irgend einer Sache ein Urteil abgiebt, so darf als selbstverständlich vorausgesetzt werden, dafs dies auf Grund einer genauen Orientierung geschieht. Wie dann auch sein Urteil ausfallen möge, dem glänzenden Verdienste JÖRGENSEN's in dem unendlich schwierigen Gebiete der Metallammoniakverbindungen kann dies nicht den geringsten Eintrag thun.

Wir hätten uns nun zunächst mit der weiteren Entwicklung der WERNER'schen Theorie selbst zu befassen.

Was dieser Theorie einen erhöhten Wert und einen eigenartigen Reiz verleiht, ist ihre Anwendbarkeit auf andere anorganische Verbindungen, jene überaus klaren Entwicklungen, die bei der Phosphor-, phosphorigen, unterphosphorigen Säure, Phosphinoxyden — den thatsächlichen Verhältnissen gerecht werden und

genau passend auf die absteigende Schwefelsäurereihe angewandt werden können. Besonders wertvoll auch deshalb, weil wir inmitten so vieler trennender Gesichtspunkte, trotz so heterogener Körper, wie das doch die Metallammoniaksalze und die genannten Sauerstoffverbindungen sind, ein „gemeinsames Band“ ahnen dürfen, das alle chemischen Verbindungen umschlingt.

Eine originelle Brücke zwischen den Hydraten, Sauerstoffsalzen, Chloro-, Bromo- u. s. w. Salzen zu den Ammoniakverbindungen und Doppelsalzen baut WERNER durch seine Theorie der Molekülverbindungen. Er geht dabei von dem Prinzip aus, „dafs auch dann, wenn, nach der Valenzzahl zu schliessen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft erscheine, dieselben doch noch in vielen Fällen die Fähigkeit besitzen, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen.“

Mit der Annahme dieses Prinzips wendet er sich der Beantwortung der Frage zu, welche Zahl die Grenze der einem Atom möglichen Atombindungen angiebt, und durch was die Grenzzahl bedingt wird.

Die Frage nach der Anzahl beispielsweise von Pyridinmolekülen, welche das Metallatom aufzunehmen vermag, legte ich mir auf Grund der WERNER'schen Theorie über die Konstitution der Metallammoniaksalze (1. Mittg.) sofort vor¹ und bemühte mich, sie experimentell ergründen zu können.

Wie beantwortet sich WERNER die wichtige Frage nach der Anzahl der Atome und Radikale, die mit einem Atom in direkter Bindung stehen können? Folgende Überlegung ist für ihn maßgebend:

„Jedes Atom ist ein materieller Punkt mit einem bestimmten Volumen; der Raum um dasselbe in einer ersten Sphäre ist somit beschränkt und infolgedessen können in demselben nur eine ganz bestimmte Anzahl Atome Platz finden. Wenn nun dem Centrumsatom überhaupt die Fähigkeit zukommt, eine gröfsere Anzahl anderer Atome in stabiler Gleichgewichtslage um sich zu gruppieren, so mufs durch die Raumfrage bei einer bestimmten Zahl

¹ *Lieb. Ann.* 282, 271, siehe auch *Z. anorg. Chem.* 11, 257 u. s. w. Letztere Arbeit mufste bereits im Januar 1895 wegen Erkrankung abgeschlossen werden, so dafs bei der später (November 1895) erfolgten Veröffentlichung die WERNER'sche Beantwortung der gleichen Fragen (Bd. 9, 389 u. s. w. Mai 1895) meinerseits unberücksichtigt blieb.

eine Grenze erreicht werden.“ Die Zahl, die diese Grenze an- giebt, nennt WERNER „Koordinationszahl“, und die bei den verschie- densten Elementaratomen auftretende, übereinstimmende Koordi- nationszahl zeigt ihm, dafs dieselbe nicht durch die in den Atomen enthaltene Energiemenge bedingt sein könne. Die Koordinations- zahl ist unabhängig von der Valenzzahl, sie ist nur abhängig von der Gröfse des der Atmosphäre direkt benachbarten Raumes.

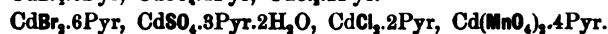
Ich gebe zu, dafs die Koordinationszahl unabhängig von der Valenzzahl ist. Die Valenzzahl ist bei einer Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ für das Kobaltatom „zwei“. Ich gebe ferner zu, dafs die Koordi- nationszahl abhängig ist von der Gröfse des der Atmosphäre direkt benachbarten Raumes. Es sollen also in diesem Raume, unab- hängig von der Valenzzahl, sechs Ammoniakgruppen Raum finden. Warum finden nur vier Pyridingruppen Platz? Das Pyridin, ab- gesehen von dem ähnlichen Verhalten, mufs dem Ammoniak in derartigen Verbindungen gleichgesetzt werden können. Hat doch auch JÖRGENSEN mit seiner Hilfe die alte Ammoniumtheorie un- widerleglich beseitigt. Der Grund kann doch nur in einer ge- wissen Energiesumme liegen, die das Metallatom dem Pyridin gegen- über äufsert und die selbst wieder bedingt sein kann durch die Gröfse des Pyridinkomplexes dem Ammoniak gegenüber. K. A. HOR- MANN¹ bemerkt in seiner Abhandlung über Nitroprussidnatrium ebenfalls in dem von mir früher² geäußerten Sinne, dafs für die Möglichkeit des Eintritts eines gröfseren organischen Basenmole- küls an Stelle von Ammoniak in erster Linie die Raumfrage maß- gebend sein dürfte. In seinem Falle (negativer Erfolg beim Ver- such, Trimethylamin oder Pyridin einzuführen) mache es den Ein- druck, als könnten umfangreichere Moleküle die im Prussidnatrium offene oder nur mit Wasser besetzte Koordinationsstelle am Eisen nicht mehr, wenigstens nicht so leicht wie das Ammoniak ein- nehmen.

$\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{CuBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ sind darstellbar, während aus den entsprechenden Chloriden nur Dipyridinverbindungen ent- stehen. Das Metallatom mufs doch immer derselbe materielle Punkt bleiben, für den seine ihm zur Verfügung stehende Raum- sphäre unveränderlich ist. Wenn nun die Reste selbst, die in

¹ *Z. anorg. Chem.* 12, 146 u. s. w.

² Ebendasselbst 11, 260.

die erste Sphäre eindringen, dieselben bleiben, und es ergeben sich in der Koordinationszahl so große Unterschiede, so muß das doch in diesem Falle auf Konto der Säurereste geschoben werden.



Bei der WERNER'schen Auffassung des Begriffes der Koordinationszahl soll es von nebensächlicher Beziehung sein, ob das betrachtete Atom in bestimmten Einzelfällen zu viel oder zu wenig Energie besitzt, um so viele Atome bestimmter Natur zu ketten, als Platz haben. „Ist mehr Energie vorhanden, so wird sich das gebildete Molekül unter Umständen am Aufbau noch komplexerer Atomkomplexe beteiligen können; ist weniger Energie vorhanden, so wird das betreffende Atom weniger Radikale ketten, als Platz haben, d. h. es werden unvollständige Verbindungstypen (in Bezug auf den Grenztypus) auftreten.“ Meiner Auffassung nach liegt darin ein Widerspruch. Erst führt WERNER die Koordinationszahl auf eine Raumfrage zurück und bemerkt, daß dieselbe nicht bedingt sein könne durch die in den Atomen enthaltenen Energiemengen; trotzdem erklärt er das Entstehen komplexerer Gruppen durch einen „Energieüberschuß“, unvollständige Typen durch einen „Mindergehalt“. Ich möchte gerade für die Koordinationszahl die Energie des Metallatoms nicht missen, unbeschadet der Valenz. Jeder Wirkung muß eine Kraft entsprechen; jedes Atom entspricht einer gewissen Energiemenge, und wenn ein Atom in einer umgebenden Sphäre eine gewisse Anzahl von Radikalen zu bannen vermag, so handelt es sich nicht nur um eine Raumerfüllung, — die betreffenden Atomgruppen müssen auch festgehalten werden. Von der Raumfrage kann die Energiefrage wohl nicht getrennt werden.

Für WERNER ist die Koordinationszahl eine Raumzahl, deren Abhängigkeitsgrenzen von dem bestimmbar Atomvolumen heute unter keinen Umständen schon eingehend diskutiert werden können.¹

¹ Anm.: Aus einer Übersicht der Atomvolumina (RICHTER, *Anorg. Chem.* S. 282) ersehen wir, daß diejenigen von

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
7.7	6.9	7.2	7.0	6.7	7.2

in einigermaßen harmonisierenden Grenzen bleiben. Alle anderen Elemente haben ein ungleich höheres oder geringeres Atomvolumen.

Pt harmoniert mit Zn	Pd	Vd
9.1	9.1	9.2
Rh harmoniert mit Jr	Ru	Os
8.6	8.7	8.4

WERNER unterscheidet zwischen „räumlicher“ und „planer“ Koordinationszahl. Die räumliche ist die Oktaëderraumzahl, die plane giebt die Anzahl der um das Zentrumatom in der Ebene gelagerten, direkt mit demselben verbundenen Gruppen an. Zur räumlichen Koordinationszahl 6 gehört die plane 4; zur räumlichen 4 die plane 3.

Originell ist die Nutzanwendung der vertieften WERNER'schen Anschauungen auf das dunkle Gebiet der Molekülverbindungen¹ und deren Zusammenhang mit den Metallammoniaksalzen, Doppelsalzen und Hydraten.

Was man in der Chemie nicht definieren konnte, sah man als Molekülverbindung an, ein Begriff, in den sich alles Mögliche hineinargumentieren liefs, ohne damit auch nur die geringste Klärung zu erzielen. Mit den Molekülverbindungen hatte es so ziemlich dieselbe Bewandtnis, wie mit dem tierischen Instinkt.

Im DAMMER'schen Handbuch² finden wir über Molekülverbindungen folgende Ausführungen: „Wasser und viele Salze müssen als in sich vollkommen gesättigte Verbindungen aufgefaßt werden, bei denen keine freien Valenzen³ zur Verkettung anderer Atome mehr verfügbar sind: trotzdem haben wir in den krystallwasserhaltigen Salzen offenbare chemische Verbindungen vor uns, die nach den Regeln der multiplen Proportionen zusammengesetzt sind. Der Bindung von Krystallwasser ist die Erscheinung vergleichbar, daß viele Salze als Doppelsalze ebenfalls in stöchiometrischen Verhältnissen zusammenkrystallisieren. Solche durch Addition gesättigter Verbindungen entstandene Molekülkomplexe nennt man „Molekülverbindungen“. Man nimmt vom Stande der Valenzlehre an, daß die Komponenten dieser Aggregate bis zu einem gewissen Grade

Daß zwischen chemischer Energie und Atomvolumen ein enger Zusammenhang besteht, unterliegt keinem Zweifel. Indirekt muß auch ein Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und chemischer Energie bestehen.

¹ In seiner I. Abhandlung über die Konstitution der Metallammoniakverbindungen charakterisierte WERNER die Auffassung derselben als Molekülverbindungen als „Ersatz eines unklaren Begriffes durch ein schönes Wort.“ (*Z. anorg. Chem.* 3, 270.)

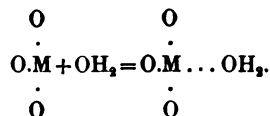
² Bd. 1, 149 (1892) (siehe NAUMANN).

³ Nach BRÜHL kommt dem Wasser die Formel $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{H}}}$ mit 4-wertigem, ungesättigtem Sauerstoff zu. „Von allen Stoffen zeige keiner die Kriterien des „Ungesättigtseins“ in dem Maße, wie gerade das Wasser.“ (Siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2866—2868.)

ihre Selbständigkeit im neuen Komplex gewahrt haben und dafs die Verknüpfung nicht durch von Atom zu Atom gehende Kraftlinien geschieht, sondern dafs eine von den ursprünglichen Molekülen aus wirkende Gesamtanziehung den Verband herstellt. Diese Anschauung trägt allerdings der Thatsache Rechnung, dafs die sogenannten Molekülverbindungen im allgemeinen von auffallend geringer Stabilität sind; andererseits mufs aber dagegen erinnert werden, dafs sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den gewöhnlichen und den Molekülverbindungen trotz alles Suchens (!) weder in ihrem physikalischen, noch chemischen Verhalten hat auffinden lassen, und dafs streng genommen zur Zeit aus den dargelegten Erscheinungen sich kein anderer Schlufs ziehen läfst, als dafs es unzweifelhaft chemische Verbindungen giebt, die in das Strukturschema von der konstanten Valenz sich nicht einordnen lassen“.

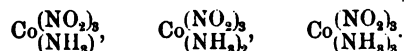
Bei der Entwicklung seiner Ansichten über die Natur der Molekülverbindungen geht WERNER zunächst von den aus der Vereinigung von Elementen entstehenden Molekülen aus, die er Verbindungen „erster Ordnung“¹ nennt. Durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung entstehen solche zweiter Ordnung; es erfolgt also die successive Bildung immer komplexerer Verbindungstypen.

In den Oxyden erscheinen nach der Valenzlehre sowohl der Sauerstoff wie die anderen Elementaratome völlig abgesättigt; nach den von WERNER entwickelten Gesichtspunkten sind sie noch weiterer Atomverbindungen fähig im Sinne der nachstehenden Formel:



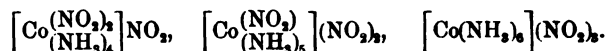
Rückerinnernd an die Metallammoniaksalze teilt WERNER die Molekülverbindungen in 2 Klassen ein: in Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen.

Anlagerungsverbindungen:



¹ Diese Bezeichnung erinnert an die schon von DALTON für Atome gegebene. Die Atome der Elemente nannte er einfache oder Atome erster Ordnung. Durch Vereinigung eines Atoms eines Elementes A mit einem Atom eines Elementes B sollte ein Atom zweiter Ordnung entstehen u. s. w.

Einlagerungsverbindungen:

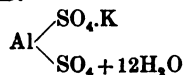


Bei den Einlagerungsverbindungen wird durch das Einschleiben von Ammoniakmolekülen zwischen den negativen und positiven Rest gleich die Ionisierbarkeit der negativen Säureradikale erklärt. Betreffs der zahlreichen Beispiele der von WERNER gegebenen Anlagerungs- und Einlagerungsformen sei auf die Arbeit selbst verwiesen; die vorstehenden genügen zur Illustrierung der Begriffe. Nicht alle Moleküle, die anlagerungsfähig sind, sind zum weiteren Aufbau komplexerer Moleküle geeignet. Im hervorragenden Grade kommt dem Wasser die Eigenschaft zu. Alle Hydrate mit 6 Molekülen Krystallwasser sind vollständige Einlagerungstypen.

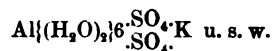


Für das Vorkommen des siebenten und fünften Moleküls Wasser, für welche WERNER schon früher eine Erklärung in der Bindung durch den Schwefelsäurerest gegeben hatte, bringt er neue Stützpunkte.¹

Auch die Alaune, z. B.



finden eine befriedigende Erklärung in der neuestens durch übereinstimmende Untersuchungen gestützten Thatsache, daß im Wasser im flüssigen Zustande zum großen Teil Doppelmoleküle angenommen werden müssen. Dann sei es ja auch plausibel, daß in den Hydraten auch einmal Doppelmoleküle $(\text{H}_2\text{O})_2$ sich beteiligen könnten:



Von neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Metallammoniakverbindungen hätten wir noch die von K. A. HOFMANN, N. KUERNAKOW und PETER KLASON zu besprechen.

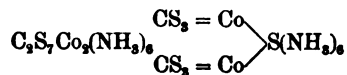
HOFMANN und WIEDE² haben eine Reihe höchst interessanter Metallammoniakderivate der Trithiokohlensäure dargestellt, die sich dem Rahmen der WERNER'schen Theorie sehr wohl einfügen.

¹ W. R. WHITNEY hat die Chromsulfatverbindungen im Lichte der WERNER'schen Theorie betrachtet und dabei nachgewiesen, daß die eigentümlichen Beziehungen, welche diese Theorie verlangt, wirklich vorhanden sind. (*Zeitschr. phys. Chem.* 20, 40 u. s. w.)

² *Z. anorg. Chem.* 14, 265 u. s. w.

HOFMANN kommt auf Grund seiner Resultate zu dem Schlusse:

1. „dafs das von ihm und WIEDE erhaltene Kobalttriammin

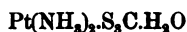


kein Ammoniak zwischen die Kobaltschwefelbindungen eingelagert enthält, was nur mit WERNER's Theorie vereinbar sei“;

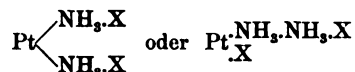
2. „dafs die Kobaltverbindungen der Trithiokohlensäure nur 3 Moleküle Ammoniak aufnehmen, was bei 3 wertigem Kobalt die Koordinationszahl 6 als nicht überschreitbare Grenze der Anlagerungsfähigkeit bestätigt“;
3. „dafs auch die Trithiokarbonate von Kupfer, Zink, Platin weniger ammoniakreiche Verbindungen liefern, als die Sauerstoffsalze oder Haloide dieser Metalle (ebenso Nickel und Eisen)“.

Der Übergang des HOFMANN'schen Kobalttriamminsalszes zum ERDMANN'schen Triammninitrit mittels salpetriger Säure wurde schon hervorgehoben.

Die von HOFMANN erhaltene Verbindung:



konnte den BLOMSTRAND'schen Formeln gemäß als:

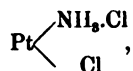


fungieren; in beiden Fällen also „eingelagertes“ Ammoniak enthalten. Das analytische Verhalten (Ausbleiben der Nitroprussid- und Jodäthylreaktion) dokumentiert, dafs keine Einlagerung von Ammoniak zwischen die Metallschwefelbindung eingetreten ist. Die BLOMSTRAND'schen Formeln sind demnach ausgeschlossen.

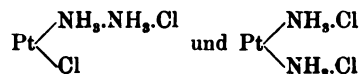
PETER KLASON¹ giebt bei seiner Untersuchung über die Konstitution der Platinverbindungen in Kürze ein Bild der widerstreitenden Ansichten über die Metallammoniakverbindungen und bemerkt, dafs es, um zu einer fester als bis jetzt begründeten Anschauung über die Metallammoniakverbindungen zu gelangen, vor allem nötig sei, für ein hierher gehörendes typisches Metall, z. B. Platin, den sicheren Beweis zu liefern, ob in seinen höheren Ammoniakverbindungen wirklich Stickstoff an Stickstoff gebunden sei oder nicht.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1477.

Nach JÖRGENSEN gebe es ein Platinammoniakchlorür:



zwei Platinammoniakchlorüre:

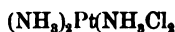


und ein Platintriammoniakchlorür:



KLASON weist experimentell nach, dafs es mindestens zwei Platintriammoniakchlorüre gebe, und dafs in den Monoammoniak Ammoniak zwei verschiedene Stellungen einnehmen könne. Somit müsse die JÖRGENSEN'sche Auffassung zum mindesten für die Platinverbindungen nicht richtig sein.

KLASON gelangt bei den Tetraammoniak auf strukturchemischer Entwicklungsbasis zu einer Kombination der GRAHAM-HOFMANN'schen und CLAUS'schen Anschauungen. CLAUS selbst hat diese Auffassung, die zu der Strukturformel



REISER's erstes Chlorid

führt, verworfen. KLASON's Untersuchungen haben ihn, um einige der bekanntesten Beispiele herauszugreifen, zu folgenden Formeln geführt:



REISER's zweites Chlorid.



PEYRONE's Chlorür.

KLASON erzielte von den durch JÖRGENSEN gewonnenen, abweichende Resultate bei der Einwirkung von Pyridin auf Ammoniakplatinchlorür, bezw. von Ammoniak auf Pyridinplatinchlorür, die selbstverständlich die von WERNER¹ aus den JÖRGENSEN'schen That- sachen gezogenen Folgerungen beeinträchtigen. Bei geeigneter Arbeitsweise erhielt KLASON durch Einwirkung von Pyridin auf Ammoniakplatinchlorür in der Kälte ein Salz:



¹ Siehe S. 172.

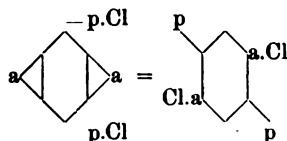
das sich in der Löslichkeit sowohl, wie in zahlreichen Reaktionen von dem aus Pyridinplatinchlorür mit Ammoniak zu gewinnenden Körper



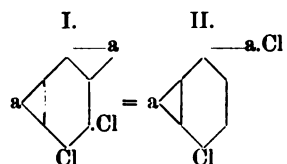
(identisch mit der JÖRGENSEN'schen Verbindung)

wesentlich unterscheidet. Die erste Verbindung lagert sich bei 100° in die zweite Form um.

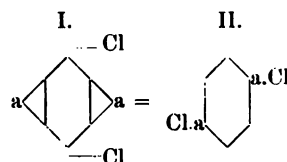
Gegen die geometrische Isomerie der beiden Platinammoniakchlorüre (Ammoniakplatinchlorür und Ammoniakplatochloraminchlorür) spreche ihr grundverschiedenes Verhalten gegen Alkylsulfhydrate. Wenn man ein Chloratom gegen Thioäthyl ersetze, so werde in PEYRONE's Chlorid das zweite Chloratom ionisiert, in REISER's zweitem Chlorid aber nicht. Wenn beide Chloratome gegen Thioäthyl ersetzt würden, blieben im ersten Fall höchstens ein Molekül Ammoniak zurück, im zweiten blieben alle beide Ammoniakmoleküle in dem Derivat stehen. Eine Möglichkeit der geometrischen Isomerie sieht jedoch KLASON bei Annahme der doppelten hexagonalen Pyramide oder des Rhomboëders. Man hätte dann 6 unter sich ähnliche und zwei davon verschiedene Angriffspunkte. Danach liefse sich die oben besprochene Umlagerung von Ammoniakplatinpyridinchlorür in Pyridinplatinammoniakchlorür darstellen als:



Übereinstimmend damit könnte Ammoniakplatinchlorüraminchlorür in zwei tautomeren Formen existieren:



und ebenso Ammoniakplatinchlorür:



Dabei solle I die kristallisierte Form darstellen, die in Lösung teilweise in II übergehe. So könne auch eine geometrische Erklärung

nung gefunden werden für die von WERNER und MIOLATI ermittelte Steigerung des Leitvermögens.

KLASON selbst legt auf diese Erklärungsversuche, die nur zur Anleitung von Experimentaluntersuchungen dienen können, kein besonderes Gewicht.

A. COSSA¹ vermag die WERNER'sche Theorie, so verführerisch sie sich ihm entgegenstellt, zur Erklärung der Konstitution der Platoso- und Platinisemiamminverbindungen nicht anzunehmen. Er hält noch an der BLOMSTRAND'schen Theorie fest, wenn er auch nicht verkennt, daß sie die Konstitution der Platinammoniakverbindungen nicht vollständig erklärt.

Wir hätten uns nun den KURNAKOW'schen Abhandlungen über die zusammengesetzten Metallbasen, über welche er eine kritische Übersicht über ihre zeitgemäße Konstitution giebt, zuzuwenden. Er bietet sehr ausführliches Litteraturmaterial und zieht besonders auch physikalisch-chemische Betrachtungen in den Kreis seiner Untersuchung.

In den gegenwärtig bekannten Haloidsalzen der allgemeinen Formel $MX_m \cdot nNH_3$ könne der absolute Wert für n von 1—8 (auf 1 Metallatom) schwanken. Der Wert $n = 8$ werde erreicht in den Verbindungen:

$CaCl_2 \cdot 2NH_3$ (ROSE, *Pogg. Ann.* 20, 154).

$SrCl_2 \cdot 2NH_3$ (ROSE, Ebendasselbst).

$BaCl_2 \cdot 2NH_3$ (JOANNIS, *Compt. rend.* 112, 337).

Er hält es nicht für unwahrscheinlich, daß das Ammoniak nicht nur auf Kosten des Metalls, sondern auch durch Vermittelung der Haloide und anderer Säuregruppen in den Verbindungen zurückgehalten werde. Es sei sogar ziemlich wahrscheinlich, daß bei Anwendung niedriger Temperatur und hohen Druckes auch für die Elemente der 6.—8. Gruppe des periodischen Systems ammoniakreichere Verbindungen erhalten würden. Diese Voraussetzung rechtfertigt die Existenz der sogen. Krystallwasser- und Alkoholverbindungen

$PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ (REISET),

$RuCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ (CLAUN),

$PtBr_2 \cdot 4Pyr \cdot 5H_2O$,

$PtSO_4 \cdot 4Pyr \cdot 9H_2O$ (HEDIN),

$PdCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ (FEHLING),

$PtCl_2 \cdot 4Pyr \cdot 3H_2O$ (JÖRGENSEN, HEDIN),

$PtCl_2 \cdot (NH_2CS \cdot OC_2H_5)_4 + C_2H_5OH$ (KURNAKOW),

und sie zeige, daß in diesen Salzen die Fähigkeit, weiterhin Verbindungen einzugehen, noch lange nicht erschöpft sei.

¹ *Z. anorg. Chem.* 14, 367 u. s. w. *Atti R. Acc. Scienze Torino* Bd. 32.

Aus der von LAURIE¹ gemachten Beobachtung, daß die Menge der bei der Bildung der Haloidsalze freiwerdenden Wärme einer periodischen Abhängigkeit unterliegt, folgert er, daß auch die Fähigkeit zur Bildung der Metallammoniaksalze in Abhängigkeit von der Stellung im periodischen System sein müsse.²

LACHOWICZ³ hatte bereits die verschiedene Verbindungsfähigkeit der Salze mit der Wärmemenge, die bei der Bildung dieser Salze entwickelt wird, in Vergleich gebracht. Er kam für „die Salze ein und derselben Säure“ zu folgendem Schluss:

„Je weniger Wärme sie bei der Bildung entbinden, desto größer ist ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden“;
für die Salze ein und desselben Metalles:

„Je mehr Wärme sie bei ihrer Bildung entbinden, desto größer ist ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden“.

LACHOWICZ zeigte, daß die Salze der schweren Metalle in eine Reihe mit steigender oder abnehmender Verbindungsfähigkeit geordnet werden können, die sich namentlich in der Weise offenbart, daß die Basen, je stärker sie sind, mit desto mehreren Salzen Verbindungen bilden, und umgekehrt mit abnehmender Basizität auch die Anzahl der in die Verbindung tretenden Salze geringer wird.

	Amine der Fetreihe	Piperidin Pyridin Chinolin	Anilin	Toluidine	Methylanilin	Dimethyl- anilin	β -Naphthyl- amin	α -Naphthyl- amin	Diphenyl- amin
Zn(NO ₃) ₂	+	+							
ZnSO ₄	+	+	+						
ZnCl ₂	+	+	+	+					
Pt(NO ₃) ₂	+	+	+	+	schwer				
Cu(NO ₃) ₂	+	+	+	+	+	schwer			
CuSO ₄	+	+	+	+	+		+		
HgCl ₂	+	+	+	+	+	schwer	+		
CuCl ₂	+	+	+	+	+	schwer	+	schwer	
AgNO ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	

¹ *Phil. Mag.* [5] 15, 42.

² Die Frage, ob sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben auf Grund der Stellung, die die Elemente im periodischen System einnehmen, liefs ich in meiner II. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* 11, 260) offen.

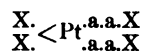
³ *W. M. f. Chem.* 10, 884 und *Journ. pr. Chem.* 39, 99 u. s. w.

⁴ HgCl₂.2C₁₀H₇N wurde von LEEDS dargestellt (*Jahresber.* 1882, 504).

Ich fügte vorstehend die LACHOWICZ'sche Tabelle an, die einerseits die Salze enthält, die damals in dieser Richtung untersucht waren, andererseits die Basen, mit welchen sie sich unter denselben Bedingungen verbinden. Die Basen, welche sich mit den angegebenen Salzen verbinden, sind mit dem Zeichen + versehen:¹

Die von JÖRGENSEN bei den gemischten Pyridinammoniakplatinverbindungen gegebene Erklärung (kreuzweises Auftreten s. d.) erscheint auch KURNAKOW gekünstelt und wenig wahrscheinlich. Seiner Ansicht nach sprechen die von JÖRGENSEN erhaltenen Resultate „gegen“ die kettenförmige Lagerung der Ammoniakmoleküle in diesen Verbindungen.

Bei der Kritik der BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Formeln bemerkt er, daß der Verbindung $PtX_4.6NH_3$, für welche GERDES² die Formel:



vorschlägt, zwei bewegliche Säurereste entsprechen müßten, während nach WERNER und MIOLATI's Beobachtungen alle vier Chloratome in $PtCl_4.6NH_3$ Ione seien. Andererseits führe die Zusammensetzung der Chlorplatinate $[PtCl_2.6NH_3].PtCl_6$ zur Annahme, daß in der Verbindung von GERDES-DRECHSEL „zwei der Chloratome“ von den übrigen verschieden seien, da bei der Gleichartigkeit aller vier Chloratome ein $[Pt.6NH_3]_2PtCl_6$ zusammengesetztes Chlorplatinat zu erwarten wäre.

Die Schwächen der Ammoniumtheorie beruhen auch für ihn 1. in der Erklärung der Isomerieerscheinungen; 2. in der kettenförmigen Bindung der Ammoniakmoleküle unter einander (BLOMSTRAND) und 3. in der unbestimmten Angabe bez. der Menge Ammoniak, die vom Metallsalz zurückgehalten werden könne.

Auch die FLAWITZKY'sche Theorie der chemischen Formen bespricht er eingehend, indem er resumiert, daß diese theoretischen Anschauungen die nahen genetischen Beziehungen zwischen den beiden äußeren Gruppen der zusammengesetzten Salze — der Derivate der zusammengesetzten Basen und der Doppelsalze — unter Feststellung des inneren Zusammenhanges zwischen den einzelnen konstituierenden Teilen der Verbindung in Abhängigkeit von der

¹ Nach LACHOWICZ eigenem Zugeständnis kann die Art seiner angewandten Methode nicht zu richtigen Schlüssen führen.

² *Journ. pr. Chem.* 26, 257.

gemeinsamen Ursache, dem höheren Typus der Haloide oder Sauerstoffrestes konstatieren.

Er verweist dann auf die Ansichten von MENDELEJEFF, WURTZ, L. MEYER, HORSTMANN, MICHAELIS und WERNER, die wegen der Festigkeit, mit der das Ammoniak zurückgehalten werde, und der nach der Vereinigung folgenden, stufenweisen Änderung der Funktionen des Metalles, in den Eigenschaften des Metalles selbst die Ursache zur Bildung zusammengesetzter Salze suchten.

So wurde von WURTZ,¹ HORSTMANN,² MICHAELIS,³ zur Erklärung der Konstitution der Platindoppelsalze die 8-Wertigkeit des Platins diskutiert, die auch LOTHAR MEYER teilte.

Im Gegensatz zu diesen, diese Frage nur kurz erörternden Autoren, hat MENDELEJEFF⁴ die Vorstellung vom höchsten Typus der Metalle in den zusammengesetzten Platinsalzen konsequent durchgeführt. Es ist nach MENDELEJEFF im höchsten Grade bemerkenswert, daß die festesten und am meisten charakteristischen Hydrate und Metallammoniaksalze von den Metallen der 6. bis 8. Gruppe des periodischen Systems gebildet werden, die hohe Oxydationsstufen mit vorwaltend saurem Charakter zu geben fähig seien. Demgemäß ließen sich in den niederen Oxydationsstufen dieser Metalle das Vorhandensein freier Affinitäten voraussetzen, die geeignet wären, Wasser, Ammoniak und ähnliche Moleküle zu binden.

Die von MOND und NASINI für $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ in wässriger Lösung erhaltenen Größen für Atomrefraktion des Nickels zeigten keinen Unterschied, ein Ergebnis, das wegen der raschen Zersetzbarkeit dieser Verbindungen durch Wasser, nicht auffallend sei. Geeigneter für derartige Refraktionsbestimmungen mußten die gegen Wasser und Säuren ziemlich beständigen Platinverbindungen sein. KURNAKOW führte diese Untersuchung aus und fand, daß beim Eintritt von Ammoniak, Chlorkalium und anderen Körpern in das Molekül des zusammengesetzten Salzes die Atomrefraktion des Platins nicht dieselbe bleibe. Er erhielt folgende Werte, in:

¹ *La théorie atomique*, S. 185.

² *Theoretische Chemie* 1885, 340—342.

³ *Lehrb. der anorg. Chem.* (4. Abt.) 2, 1177.

⁴ *Grundl. der Chemie*, S. 720—723.

PtCl ₂ .4NH ₃ . . .	11.9—16.7.
PtCl ₂ (NO ₃) ₂ .4NH ₃	16.1—21.0.
PtCl ₄ .K ₂ . . .	24.7.
PtCl ₆ .Na ₃ . . .	37.7.

Bei Annahme der höchsten Valenz der Metalle in den Metallammoniaksalzen wird KURNAKOW zu der Frage gedrängt: „Durch welche Affinitäten bindet das Metallatom die Moleküle Ammoniak, Wasser, Alkalihaloide und andere!“ „Sind die Affinitäten denen gleich, welche die Vereinigung der Metalle mit den Haloiden und anderen Säuregruppen veranlassen?“ Er räumt ein, daß eine kategorische Antwort auf diese Frage ebensowenig zu geben sei, wie auf die durch welcherlei Affinitäten das Chlor von Natrium im Chlornatrium und Quecksilber im Natriumamalgam zurückgehalten werde. Jedenfalls seien die Affinitäten des Metallatoms gegen basische (metallische) und saure Körper (Metalloide) verschieden.

KURNAKOW wendet sich schließlicly der Besprechung der WERNER'schen Theorie zu, der gleichfalls die Idee von der unmittelbaren Vereinigung der Ammoniakmoleküle mit dem Metallatom zu Grunde liege. An der WERNER'schen Theorie vermißt er eine befriedigende Erklärung über die Ursache von der Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften der Wasser oder Ammoniak und der anderen, eine zusammengesetzte Verbindung bildenden Gruppen.

Ogleich WERNER die höhere Valenz des Stickstoffs und Sauerstoffs in Abrede stellte, gebe er keine bestimmten Angaben auf welche Weise das Wasser und Ammoniak in den zusammengesetzten Radikalen z. B. im Radikal der Roseosalze

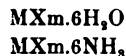


zurückgehalten werde.¹ Ein Hauptverdienst der WERNER'schen Theorie liegt auch nach KURNAKOW darin, daß WERNER die bei den Metallammoniaksalzen auftretenden Isomerieerscheinungen auf stereochemischem Wege erklärt. Als weniger glücklich bezeichnet er den Versuch WERNER's die ganze weite Klasse der zusammen-

¹ Muß denn eine solche Bindung überhaupt eine konkrete, direkt anschauliche sein, muß so ein Wasser- oder Ammoniakmolekül denn gerade wie mit einer Zange, oder vom Metallatom ausgehenden Fangarmen gehalten werden? Wozu hier eine Valenzfrage? Warum könnten Wasser- oder Ammoniakmoleküle nicht durch eine vom Metallatom ausgehende — von ersterem selbst, als kombinierten Elementensystemen, denen eine bestimmte Energiesumme entspricht, — wieder im Maße ihrer Entfernung wirkende Kraft gehalten werden?

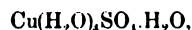
gesetzten Salze auf bestimmte Typen zurückzuführen, charakterisiert durch die Zahlen 4 und 6.

Die Verbindungen:



könnten in keinem Falle auf die Grenztypen bezogen werden. Die Zahl der Hydrate, welche pro Atom Metall 7, 8, 9 und 12 Mol. Wasser enthalten, sei recht bedeutend und für die ganze Gruppe charakteristisch.

Die Bindung des 7. Mol. Wasser in $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, die WERNER dem Schwefelsäurerest zuschiebt, erscheint ihm willkürlich, da zwischen dem 6. und 7. Mol. Krystallwasser in den erwähnten Hydraten keinerlei wesentlicher Unterschied sei. WERNER betrachtet Kupfervitriol als:

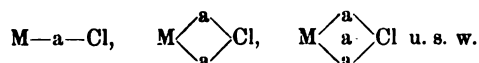


KURNAKOW seinerseits bemerkt, daß, wenn man die Radikale der zusammengesetzten Salze auf die beiden Typen MA_4 und MA_6 beziehe, die Existenz einer so charakteristischen Reihe wie $CuSO_4 \cdot 5A$, deren Vertreter der Kupfervitriol sei, ohne Ergänzungshypothese ganz unverständlich bliebe.

Ferner führt KURNAKOW eine Reihe von Doppelsalzen auf, die völlig von dem Typus $[MX_6]R_3$ und $[MX_6]R_4$ abweichen, und die sich als unvereinbar mit der WERNER'schen Vorstellung über die Koordinationszahl und über die Verteilung der verschiedenen Gruppen innerhalb der Moleküle der zusammengesetzten Salze erwiesen.

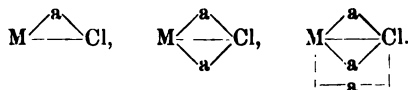
Am Schlusse seines gegebenen Überblickes gelangt KURNAKOW zu dem Resultat, daß keine der Theorien die ganze Kompliziertheit der Erscheinungen im weiten Gebiete der zusammengesetzten Basen umfasse, sondern daß eine Vermengung der Anschauungsweisen geboten sei.

So definiert denn KURNAKOW die zusammengesetzten Metallammoniumsalze als Ammoniumsalze, in denen das Ammoniak gleichzeitig vom Metall und den Säuregruppen zurückgehalten werde. Für Verbindungen $MCl.a$, $MCl.2a$, $MCl.3a$ stellt er die schematischen Formeln:

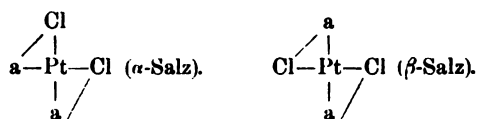


auf. Neben dieser Bindung ließen sich auch noch die Existenz

einer unmittelbaren Bindung zwischen Metall und Säurerest annehmen:



Analoge Konstitution wäre den Hydraten und anderen zusammengesetzten Salzen beizulegen. Die Isomerie würde hier, wie bei WERNER's Theorie, stereochemisch zu erklären sein, und sich für die isomeren Salze von PEYRONNE und REISET in folgendem Schema darstellen lassen:



Bedeutet diese neuerliche Erklärung KURNAKOW's einen wirklichen Fortschritt, ist sie so eine glückliche Vermengung der gesamten bisherigen Anschauungen, die überhaupt in Betracht gezogen zu werden verdienen? Kaum! WERNER machte man den Vorwurf nicht mehr auf dem Boden der Valenz zu stehen — und hier tritt uns die Valenz im Chamäleonkleide entgegen. WERNER hat doch den Begriff Valenz von dem der Koordinationszahl streng geschieden. Hier muß alles auf Kosten einer ungemein dehnbaren Valenz geschehen. Der allgemeinen Formel $\text{M} \begin{array}{c} \text{a} \\ \text{---} \\ \text{a} \end{array} \text{Cl}$ würde z. B. eine Verbindung $\text{Li} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \end{array} \text{Cl}$ entsprechen, Lithium müßte bivalent fungieren.

Zu gedenken wäre noch der schönen magnetischen Untersuchungen von G. WIEDEMANN.¹

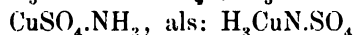
„Gewisse magnetische Stoffe behalten ihre magnetische Eigenschaften, wenn sie Verbindungen mit anderen Körpern eingehen, und es scheint die Möglichkeit geboten zu sein, diese Stoffe gewissermaßen bis in ihre Verbindungen hinein zu verfolgen und zu untersuchen, wie weit ihre Eigentümlichkeiten mit denen der Verbindungen in Beziehung stehen. Der Magnetismus einer binären Verbindung setzt sich aus den Magnetismen ihrer beiden Bestandteile zusammen durch einfache Addition. Diese Bestandteile behalten, wenn sie, ohne ihre besondere Konstitution oder Atom-

¹ *Ann. Phys. Chem.* (1868) 135, 177.

gruppierung zu ändern, in andere binäre Verbindungen eingehen, ihren Atommagnetismus unverändert bei.“ Als Atommagnetismus sei der durch die magnetische Kraft „Eins“ erregte, temporäre Magnetismus je eines Atoms der Verbindung bezeichnet. Der Atommagnetismus, der ein und derselben Oxydationsstufe entsprechenden Sauerstoff- oder Haloidsalze ist stets derselbe, gleichviel ob die Salze fest oder wasserfrei oder mit Wasser als Hydrate verbunden, oder als ammoniakalische Salze (Kupfer, Nickel), oder auch in Lösungen untersucht wurden.¹

Umgekehrt können wir aus der Änderung des Magnetismus eines Bestandteiles einer Verbindung beim Übertritt in eine andere Verbindung schließen, daß die Atomgruppierung derselben in der zweiten Verbindung eine andere ist, als in der ersten: daß er also zu den übrigen Bestandteilen derselben in anderes Verhältnis getreten ist, als vorher. Wir hätten also in der That in dem magnetischen Verhalten der Körper in gewissem Maße in Kriterium für ihre chemische Konstitution. Die Kobaltisalzsalze sind diamagnetisch, das Metallatom hat seinen Magnetismus gänzlich verloren, wie ja auch der chemische Charakter dieser Verbindungen ein ganz anderer ist, wie der der gewöhnlichen Kobaltsalze. Wenn wir daher sehen, daß bei diesen Verbindungen bei einer geänderten chemischen Konstitution das magnetische Verhalten des maßgebenden Metallatoms in der Verbindung sich gänzlich ändert, so dürfen wir aus dem Gleichbleiben desselben in den ammoniakalischen Kupfer- und Nickelsalzen folgern, daß in diesen das Metallatom ganz dieselbe Rolle spielt, wie in den einfachen Salzen. Das Metallatom scheint also durchaus nicht mit den Bestandteilen des Ammoniaks selbst in nähere Beziehung zu treten, vielmehr scheint sich letzteres, ähnlich, wie das Krystallwasser, ohne Änderung der die magnetischen Eigenschaften der die Verbindung bestimmenden, das Metall enthaltenden Atomgruppe an die Verbindung anzufügen, wo dann seine geringen magnetischen und diamagnetischen Eigenschaften fast ganz in den Hintergrund treten.

So dürfte z. B. die Vermutung von GRAHAM, daß das Salz



¹ Das zeigt eigentlich deutlich, daß den mit dem Metallatom verknüpften Resten erst eine sekundäre Rolle zukommt. Primär zeigt das Metallatom eine gewisse konstante magnetische Kraft die auf die Art der mit ihm verbundenen anderweitigen Gruppen sich nicht äußert: nur so erklärt sich die Substitutionsfähigkeit von Wasser und Ammoniak u. s. w.

anzusehen wäre, in dem magnetischen Verhalten kaum eine Stütze finden. (Gleichzeitig dürfen wir folgern, daß die an das Metallatom geknüpften Ammoniakketten wenig Wahrscheinlichkeit haben.)

Von den ersten, verfolgbaren Anfängen haben wir die Metallammoniakverbindungen in ihren überaus mannigfachen Wandlungen vor Augen geführt. Wenn bei der Überfülle von Litteratur, welche das Studium dieser interessanten Körperklasse gezeitigt hat, einzelne einschlägige Arbeiten (zumal fremdsprachlicher Litteratur) übersehen worden sind, so wird das als verzeihlich gelten können.

Wir müssen entschieden der „WERNER'schen Theorie“ den Vorzug geben. Sie erklärt glatt und elegant die Isomerieerscheinungen durch die in der modernen Chemie so aktuelle Raumfrage; sie giebt eine Grenze für die aufnehmbare Anzahl von Ammoniak- etc. Molekülen, die zugestandenermaßen in einzelnen Fällen überschritten wird. Es ist das gute Recht und die Pflicht eines Forschers, auf die Schwächen einer Theorie und manche noch nicht erklärliche Abweichungen hinzuweisen, es ist das besser und für die Wissenschaft förderlicher, als sich immer nur an die günstigsten, in den Rahmen passenden Beispiele zu klammern. Von diesem Gesichtspunkt aus entbehren manche von JÖRGENSEN, KLASON, KURNAKOW¹ etc. gemachten Einwendungen nicht ihrer Berechtigung; wir dürfen aber auch nicht vergessen, daß wir es mit einer neuen Theorie zu thun haben, die noch viel experimentelles Material zu ihrer Stütze bedarf, das oft mühsam zu beschaffen ist. Auch hier gilt eben wieder das Wort A. W. v. HOFMANN's: „Langsam und von Ferne folgt der unerbittliche Versuch dem Fluge leicht beschwingter Theorie“.

¹ Siehe daselbst.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1898.

Referate.

Physikalisch-chemisches.

Über die Beziehung zwischen der Viskosität (inneren Reibung) der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur, von T. E. TORPE und J. W. RODGER. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 152—154.)

Die Viskosität einer Anzahl von Äthern, Estern und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe wurde bestimmt. Es zeigten sich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1) In homologen Reihen wächst die Viskosität mit dem Molekulargewicht, 2) Isoverbindungen haben geringere Viskosität als die normalen Verbindungen, 3) von isomeren Körpern hat der symmetrischste die kleinste Viskosität. Ähnliche Regeln wurden für die Koeffizienten β und γ der Viskositätsformel

$$\eta = \frac{C}{1 + \beta t + \gamma t^2} \text{ aufgestellt.}$$

Rosenheim.

Über die Elektrolyse der Gase, von J. J. THOMSON. (*Proc. Roy. Soc.* 58, 244—257.)

Beim Durchgang starker elektrischer Entladungen durch verdünnte Gase treten ganz ähnliche Erscheinungen auf wie beim Passieren des elektrischen Stromes durch Elektrolyten. Die Ionen wandern nach der Anode resp. Kathode und können dort mittels des Spektroskops deutlich nachgewiesen werden. Je nach den Funktionen, die ein Atom in einer Verbindung hat, kann es sich positiv oder negativ laden; so ist z. B. in der gasförmigen Salzsäure das Chlor negativ (geht an die Anode), während es in den Chlormethanen, als Substituent für H, nach der Kathode wandert. Auch Polarisationserscheinungen sind beobachtet. — Über die sehr interessanten Einzelheiten vergl. das Original. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung von Gefrierpunkten, von J. A. HARKER. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 154—156.)

Um den Nullpunkt eines Thermometers möglichst genau zu bestimmen, verfährt der Verf. folgermaßen: Das Thermometer befindet sich in einem vor Ausstrahlung durch einen Kupfermantel geschützten Gefäßs mit destilliertem Wasser, das unter 0° abgekühlt werden kann. Durch Hineinwerfen eines Eiskrystalles wird das Wasser zum teilweisen Erstarren gebracht, wobei das Thermometer genau auf den Nullpunkt steigt. Die Abkühlung geschieht in einem

Thermostaten, in dem die durch eine passende Kältemischung auf ca. -2° gebrachte Kühlflüssigkeit zirkuliert. Besonders sorgfältig wurde untersucht, ob durch mäßige Veränderung der Temperatur des Thermostaten eine Temperaturänderung des Eis-Wassergemisches eintrat. Unter Anwendung eines Platinthermometers, das noch $\frac{1}{10000}^{\circ}$ anzeigte, wurde gefunden, daß, unter Einhaltung der richtigen Bedingungen, eine Temperaturänderung der Kühlflüssigkeit um $2-3^{\circ}$ in dem Gefriergefäß nur eine Änderung des Nullpunktes um $\frac{2}{10000} - \frac{4}{10000}^{\circ}$ hervorrief. *Rosenheim.*

Die Beziehung zwischen der Refraktion der Elemente und ihrem chemischen Äquivalentgewicht, von J. H. GLADSTONE. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 140—146.)

Der erste Teil der Arbeit enthält eine Zusammenstellung der bisher ermittelten Werte der spez. Refraktion der Elemente. Ordnet man die letzteren nun nach dieser Größe, so findet man, daß die Reihenfolge ungefähr umgekehrt die der Verbindungsgewichte ist. Für die Metalle ergibt sich das Gesetz, daß $SE^{\frac{1}{2}} = \text{konst.}$, wo S die spez. Refraktion, E das Verbindungsgewicht bedeutet. Die 2—5wertigen Metalle folgen diesem Gesetz recht gut, ihre Konstante (Äquivalentgewicht) ist = 1.01; bei den einwertigen Elementen ist die Konstante durchweg etwas höher = 1.30. Einzelne Ausnahmen von dieser Regel, die der Verf. mit dem FARADAY'schen Gesetze in Parallele stellt, finden immerhin statt. *Rosenheim.*

Über die Diffusion der Metalle, von W. C. ROBERTS-AUSTEN. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 281—285.)

Zur experimentellen Ermittlung der Diffusionsgesetze von Metallen wurden die zu untersuchenden Körper (Gold, Silber, Rhodium, Platin u. s. w.) auf den Boden eines mit geschmolzenem Blei gefüllten Cylinders, dessen Temperatur mittels eines Thermoelements gemessen werden konnte, gebracht und die in das Metall hineindiffundierte Menge nach dem Abkühlen und Zerteilen des Cylinders durch die Analyse bestimmt. Das für Flüssigkeiten aufgestellte Fick'sche Diffusionsgesetz $\frac{dv}{dt} = k \frac{d^2v}{dx^2}$ gilt auch in diesem Falle, und zwar sind die Diffusionskonstanten zum Teil erheblich (3—4 mal) größer als etwa in Kochsalzlösung. — Auch wenn die beiden Metalle in festem Zustande sind, findet Diffusion statt, und zwar nimmt die Konstante mit der Temperatur stark zu, z. B. gelten für die Diffusion von Gold in festes Blei bei den Temperaturen 251° , 200° , 165° , 100° die resp. Werte für $k = 0.03, 0.007, 0.004, 0.00002$. Selbst bei Lufttemperatur findet noch nachweisbare Diffusion statt. *Rosenheim.*

Bemerkung zur Wirkung des Druckes auf die Verschiebung der Linien im Spektrum eines Elementes, von J. S. AMENS und W. J. HUMPHREYS. (*Chem. News* 76, 21.)

Bei Beobachtung des Funkenspektrums von Elementen lassen sich im Spektrum vieler Elemente drei Serien von Linien unterscheiden, deren entsprechende Wellenlänge in bestimmten numerischen Beziehungen zu einander stehen. Bei Beobachtung über den Einfluß des Druckes auf die Verschiebung dieser Linienserien zeigte sich speziell bei einander nahestehenden Elementen,

wie z. B. Cadmium, Zink und Quecksilber, eine bestimmte Beziehung zwischen diesem Druck und den Atomgewichten der Elemente. Da die Temperatur auf die Verschiebung der Linien ohne Einfluss ist, erklären die Verf. diese Erscheinung auf kinetischem Wege, indem sie annehmen, dass die Zahl der Zusammenstöße der Atome in der Zeiteinheit durch Veränderung des Druckes verändert werden. Auf Grund dieser Anschauung lassen sich dann verschiedene weitere Erscheinungen in einfacher Weise erklären. *E. Thiele.*

Flammenspektren aus schwedischen Bessemer Werken, von C. J. LUNDSTRÖM. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 76—98.)

Bemerkungen über den Ursprung einiger Linien und Banden aus den Spektren schwedischer Bessemer Werke, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 98—101.)

Über die unbekannt, in den Spektren einiger Mineralien beobachteten Linien, von J. NORMAN LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 133—140.)

Die Beobachtung, dass in den Spektren vieler aus verschiedenen Mineralien gewonnenen Gase Linien vorkommen, die mit keiner Linie der bekannten Gasspektren zusammenfallen, gab dem Verf. Veranlassung zu einer genauen Untersuchung und photographischen Aufnahme der Spektren sehr vieler Gase und Dämpfe. Hierdurch wurde es ermöglicht, die „unbekannt“ Linien genau zu ermitteln; in der vorliegenden Arbeit giebt der Verfasser eine sorgfältige, umfangreiche Zusammenstellung dieser Linien, wobei er besonders ihr Zusammenfallen mit Linien kosmischer Spektren berücksichtigt. *Rosenheim.*

Die Chemie der heissesten Sterne, von J. N. LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* 61, 148—209.)

Über die Eisenlinien im Spektrum der heissesten Sterne, von J. N. LOCKYER. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 475—476.)

Über die kritischen Konstanten einiger Gase, von A. LEDUE und P. SACERDOTE. (*Compt. rend.* 125, 397.)

Verf. haben den kritischen Druck und Temperatur von HCl, PH₃, H₂S, (CH₃)₂O neu bestimmt. *E. Thiele.*

Über die spezifischen Wärmen der elementaren Gase und ihre atomistische Konstitution, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 27.)

Über die modernen Methoden zur Erzeugung von künstlichem Licht; Vergleich zwischen elektrischem Licht, Auerlicht und Acetylenbeleuchtung, von D. S. JACOBUS. (*Chem. News* 73, 76.)

Nach Newyorker Verhältnissen stellt sich der Preis für 1 Brennstunde von 16 Kerzenstärke:

Für elektrisches Licht	1.00 Cent.	
„ gewöhnliches Gaslicht	0.5 „	
„ Auerlicht	0.17 „	
„ Acetylen- gaslicht	0.5 „	
„ Acetylen- gas in Auerbrenner	0.17 „	<i>E. Thiele.</i>

Allgemeiner Teil.

Über LUCKOW's Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden und Salzen aus Metallanoden, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 485.)

Die bisher angewandten elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung der als Farbstoffe wichtigen unlöslichen Oxyde und Salze von Metallen gaben keine technisch brauchbaren Resultate. Durch Anwendung bestimmter Konzentrationen und Benutzung eines Salzgemisches als Elektrolyt ist es LUCKOW gelungen, die gewünschten Produkte in einer bisher nie erreichten Reinheit zu erhalten.

E. Thiele.

Über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung anorganischer Produkte, von M. L. GOURWITSCH. (*Mont. scient.* [4] 11, 685.)

Verf. bespricht die elektrolytische Darstellung der Alkalien, des Chlors, der Chlorate, der Hypochloride, der Persulfate, des Kaliumpermanganats, der Chromate und Bichromate, schliesslich der gefärbten Metalloxyde und Silbersalze.

E. Thiele.

Neuerungen in der Herstellung von Metallegierungen auf elektrolytischem Wege, von J. WALTER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 377.)

Verf. beschreibt den Inhalt einer Patentschrift über die elektrolytische Herstellung von Legierungen der Metalle unter sich und mit den Metalloiden Phosphor, Silicium und Bor. Das Ziel wird erreicht durch Anwendung einer negativen Elektrode mit stets wechselnder Oberfläche.

E. Thiele.

Bemerkung über die Begrenzung chemischer Reaktionen, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 124, 1273.)

Im Anschluß an die Abhandlung von ARMAND und HÉLIER macht Verf. darauf aufmerksam, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff verschiedene Erscheinungen in Betracht zu ziehen sind, z. B. darf der Einfluß der Gefäßwandungen und des Materials, aus welchem das Gefäß besteht, nicht außer Acht gelassen werden. Weiter muß die Verdichtung der Gase an der Oberfläche des Gefäßes berücksichtigt werden. — Der ganze Vorgang ist also jedenfalls ein sehr komplizierter. — GAUTIER antwortet auf diese Einwendungen, daß das Hauptergebnis seiner Untersuchungen: die Einwirkung der Wärme auf Gasgemische sei eine begrenzte Reaktion, nicht dadurch berührt würde. Bezüglich der Einwirkung der Gefäßwandung sei darauf hinzuweisen, daß bei der Untersuchung die verschiedensten Gefäße: verschiedene Porzellan- und Glasarten, Glas mit Salzsäure ausgekocht, versilbertes Glas und Gefäße aus geschmolzenem Quarz benutzt wurden. Bei allen Versuchen hätte sich die Reaktion als eine begrenzte gezeigt.

E. Thiele.

Studien über die Vereinigung von gasförmigen Körpern, von H. HÉLIER. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 10, 551.)

In schon früher referierten Arbeiten (s. *Z. anorg. Chem.* 14, 198 B.) hat Verf. eine Methode beschrieben, um die Schnelligkeit der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Die Versuchsanordnung wird in der vorliegenden Abhandlung nochmals genau beschrieben. Aus einer langen Versuchsreihe mit Mischungen von Sauerstoff und

Wasserstoff, und Sauerstoff und Kohlenoxyd gelangt der Verf. zu dem Schlufs, dafs die Vereinigung gasförmiger Körper eine begrenzte Reaktion ist, deren Grenze je nach Temperatur, Druck und Masse der auf einander einwirkenden Gase variiert.

E. Thiele.

Über die Theorie der Vereinigung von gasförmigen Körpern, von H. HÉLIER.

(*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 77.)

Die ausführlichen theoretischen Betrachtungen, welche Verf. im Anschlufs an die oben referierten Untersuchungen ausführte, lassen ihn zu den nachstehenden Schlufsfolgerungen gelangen: 1) Bei niedrigen Temperaturen treten Gase mit einander in Reaktion. 2) Diese Reaktion ist nicht umkehrbar. 3) Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck ist die Reaktion eine beschränkte, die nur von den Mengenverhältnissen der aufeinander einwirkenden Gase abhängt. 4) Die Reaktionsgrenze steigt mit Temperatur und Druck. 5) Wenn die Gase bei ihrer Vereinigung nicht kondensiert werden, wird die Reaktionsgrenze durch den Druck nicht beeinflusst.

E. Thiele.

Studien über flüssige Gase, von P. VILLARD. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 10, 387.)

Mit Hilfe eines besonders konstruierten Apparates wurden Stickoxyd, Kohlensäure, Äthylen und Acetylen verflüssigt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Verschiedene physikalische Konstanten der reinen flüssigen Gase, besonders die Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen, wurden bestimmt. Weiter bespricht Verfasser die kritischen Vorgänge flüssiger Gase mit besonderem Bezug auf die nach der ANDREW'schen Theorie zu erwartenden Abweichungen. Ferner wurden die Versuche von CAILLETET über den Lösungszustand des Jods in flüssiger Kohlensäure wiederholt. Es zeigte sich, dafs, entgegen den Angaben dieses Autors, Jod in flüssiger Kohlensäure löslich war. Das Absorptionsspektrum einer solchen Lösung entspricht nicht dem Spektrum des gasförmigen Jods, sondern dem einer Jodlösung.

E. Thiele.

Zur Kennzeichnung der Flamme, von NIC. TECLU. (*Journ. pr. Chem.* 56, 179.)

Verf. beschreibt Schattenphotographien von Gasflammen, die durch Beleuchtung derselben mittels einer Glühlampe erhalten wurden. Eine Reihe hintereinander aufgestellter Leuchtgasflammen giebt einen deutlichen Schatten. Es läfst sich also auch optisch die Anwesenheit von festen glühenden Kohlenstoffpartikelchen in der Leuchtgasflamme nachweisen. Auch sind dieselben nicht, wie HIRN (*Ann. Chim. Phys.* 30, 319) angenommen hat, durchsichtig.

E. Thiele.

Über die Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen, von R. ABEGG.

(*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 120.)

Verf. hat die schon von GOLDSTEIN (siehe *Z. anorg. Chem.* 11, 66 R.) beschriebene Thatsache, dafs Salze, und zwar gerade solche, welche nach allen bisherigen Erfahrungen am stabilsten erscheinen, durch Kathodenstrahlen auffällige Veränderungen erleiden. Es wurde nun die Frage zu entscheiden versucht, ob diese veränderten Substanzen auch chemisch verändert (reduziert resp. zu Subhaloidsalzen verwandelt) waren. Chlorkalium, Chlornatrium und Bromkalium, durch Bestrahlung mit Kathodenlicht in die violette resp. braune und blaue Modifikation übergeführt, zeigten jedoch keine anderen Eigenschaften als

wie die gewöhnlichen Salze. Es sind also wohl jedenfalls diese gefärbten Alkali-halöide als besondere Modifikationen aufzufassen. Eine Reduktion von Cuprichlorid zu Cuprochlorid durch die Kathodenstrahlen konnte nicht nachgewiesen werden. Kaliumsulfat nimmt nur bei Verunreinigung mit Chlorkalium durch die Kathodenstrahlen eine violette Farbe an. Verf. kommt zu der Schlussfolgerung, daß die Kathodenstrahlen keine chemische, sondern nur eine physikalisch verändernde Wirkung besitzen.

E. Thiele.

Ein Beitrag zur Herstellung arsenfreier Reagentien, von JOS. HABERMANN.
(*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 201—202.)

Für die Herstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffes empfiehlt der Verf. das Verfahren von OSKAR JAKOBSON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1999). Arsenfreie Salzsäure stellt er durch teilweise Destillation von konz. Salzsäure mit etwas Kaliumchlorat dar. Um aus dem käuflichen Ammoniak das darin enthaltene Arsen zu entfernen, versetzt er dasselbe mit Kaliumpermanganat und destilliert etwa $\frac{2}{3}$ der Lösung ab.

Rosenheim.

Experimentaluntersuchungen über Hydrate von Gasen, von P. VILLARD.
(*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 289.)

Nach einer ausführlichen Beschreibung der zur Verdichtung und Reinigung der untersuchten Gase dienenden Apparate, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, beschreibt Verf. verschiedene neue Hydrate von Gasen, von denen einige selbst bei 0° eine starke Dissoziationsspannung zeigen. Interessant ist, daß diese Verbindungen sich nicht immer durch einfaches Zusammenbringen der komprimierten Gase mit Wasser bilden, sondern erst bei Einimpfung eines Kryställchens des Hydrates in die Lösung entstehen. Verf. hat so die Hydrate von Stickoxydul, Kohlensäure, Acetylen, schwefliger Säure und Chlormethyl erhalten. Die Hydrate sind an der Luft beständig, so lange das Wasser in festem Zustande bleibt, also unter 0°. Auch Hydrate von flüssigen Körpern wurden dargestellt und bei Temperaturen von 0° unzersetzt erhalten, indem sie in eine Atmosphäre eines stark komprimierten indifferenten Gases eingeschlossen wurden. So erhielt der Verfasser die Hydrate von Chloräthyl, Jodmethyl, Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Chloräthylen, Schwefelkohlenstoff, Äthylenchlorid, Jodäthyl, Bromäthyl und Tetrachlorkohlenstoff. Alle die beschriebenen Hydrate zeigen die gleiche Zusammensetzung aus 1 Molekül Gas mit 6 Mol. Wasser.

E. Thiele.

Über einige bei hohen Temperaturen dargestellte krystallisierte Doppeloxyde, von E. DUFAU. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 257.)

Die Herstellung der Chromide, Ferrite, Manganite, Kobaltite und Nickelite hat Verf. schon in einer Reihe früherer Abhandlungen beschrieben (*Z. anorg. Chem.* 15, 474—475 R.). Nach einer eingehenden Zusammenstellung dieser Versuche gelangt der Verfasser zu nachstehenden Schlussfolgerungen: Das „modifizierte“ Chromoxyd (wasserfreies Chromoxydul) behält seine sauren Eigenschaften selbst bei den höchsten Temperaturen und kann sich dann direkt mit basischen Oxyden verbinden. Die Menge der sich mit einem Molekül basischen Oxyds verbindenden Moleküle Oxyd hängt zugleich von der Intensität des elektrischen Bogens und der Natur des basischen Oxyds ab. Die Bildung des Baryumtetra-

chromits zeigt, daß das Chrom, ähnlich wie Zinn, Silicium und andere, die Eigenschaft besitzt, durch Aneinanderlagerung seiner Moleküle gröfsere Molekülkomplexe zu bilden. Das Eisensesquioxyd zeigt ähnliche Eigenschaften, doch sind die bei niederer Temperatur bis zur Rotglut erhaltenen Ferrite verhältnismäfsig beständig gegen Säuren, während die bei viel höheren Temperaturen erhaltenen bedeutend basischeren Verbindungen viel unbeständiger sind. Mangan, Kobalt und Nickel geben die gleichen Verbindungen, deren Beständigkeit, vom Mangan zum Nickel ansteigend, verhältnismäfsig grofs ist. Als neue Verbindungen wurden im Verlauf der Arbeit die folgenden drei dargestellt: das Baryumtetrachromit, Manganesiumkobaltit und das Baryumdinickelit. *E. Thiele.*

Über die Verbindungen von Metallsalzen mit Homologen des Anilins,
von D. TOMBECK. (*Compt. rend.* 124, 1531.)

Verbindungen von Metallbromiden und Jodiden mit Phenylhydrazin,
von J. MOTTESSIER. (*Compt. rend.* 124, 1306, 1539.)

Notiz über Lucium, von W. SHAPLEIGH. (*Chem. News* 76, 41.)

Verf. hat eine Probe des von SCHÜTZENBERGER (*Z. anorg. Chem.* 14, 188 R.) dargestellten neuen Elementes Lucium untersucht. Das untersuchte Material bestand zum allergrößten Teil aus Oxyden der Yttriumgruppe. Nach den Angaben von SCHÜTZENBERGER wird die Luciumerde durch Natriumhyposulfit in der Hitze gefällt. Nun bildet sich aber auch in den Lösungen der Yttererden ein Niederschlag, wenn die konz. Lösungen der Kaliumdoppelsulfate erhitzt werden. Verf. nimmt nun an, daß die von SCHÜTZENBERGER und BARRIÈRE als neu beschriebene Erde ein durch diese Reaktion gefälltes Yttermaterial war. Eine genaue Nacharbeitung der BARRIÈRE'schen Methode führte auch zu keiner Erde, die den angegebenen Reaktionen des Luciums entsprach. *E. Thiele.*

Die Fergusonitmetalle. 1. Über Philippium, von M. DELAFONTAINE. (*Chem. News* 75, 229.)

Das von DELAFONTAINE vor längeren Jahren entdeckte Philippium wird in folgender Weise erhalten: Man behandelt das feingepulverte Fergusonitmineral in einem Bleigefäß mit konz. Fluorwasserstoffsäure. Die gebildeten Fluoride werden mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Oxalsäure gefällt. Dabei bleibt Eisen und Uran in Lösung. Die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Erden werden durch fraktionierte Behandlung mit Salpetersäure zerlegt. Es giebt zwei Reihen von Philippiumverbindungen, entsprechend einem farblosen und einem orangefarbenen Oxyd. Die Salze des farblosen Oxyds sind beständige, gut krystallisierende Körper und entsprechen den Lanthan- und Yttriumsalzen. Ihre Lösungen scheinen kein Absorptionsspektrum zu geben. Das höhere Oxyd zeigt eine orangerote Farbe, während sein Hydrat hellgelb ist. Nur in verdünnter Salpetersäure ist es mit gelber Farbe ohne Reduktion löslich. Durch konz. Säuren wird es unter Bildung der Salze der niedrigeren Oxdationsstufe zersetzt. Als Äquivalentgewicht wurde für das Philippium die Zahl 80 resp. 120 oder 160, entsprechend den Oxyden PpO , Pp_2O_3 oder PpO_2 , gefunden. Das Philippium scheint dem Cer und Terbium näher zu stehen als die anderen Ytter- und Cererden und steht zum Yttrium im gleichen Verhältnis wie Cer zum Lanthan. *E. Thiele.*

Über die weite Verbreitung einiger seltener Elemente und ihr gemeinsames Vorkommen in gewöhnlichen Erzen und Mineralien, von
WALTER NOEL HARTLEY u. HIGH RAMAGE. (*Journ. chem. Soc.* 71, 533—547.)

In einer großen Anzahl von Eisen-, Aluminium-, Mangan-, Zink-, Bleierzen u. s. w. wurde das Vorkommen gewisser seltener Elemente, wie Ga, Rb, In, Cs, Au, Si spektralanalytisch nachgewiesen. Dabei ist zu bemerken, daß für gewisse Erze auch gewisse Elemente — nicht nur die seltenen — als konstante Begleiter auftreten, mit anderen Worten, daß das gemeinschaftliche Vorkommen bestimmter Elemente ein durchaus regelmäßiges ist. *Rosenheim.*

Über die spektrographische Analyse einiger Metallproben des Handels, einiger chemischer Präparate und einiger Mineralien der Stafsfurter Salzlager, von WALTER NOEL HARTLEY und HIGH RAMAGE. (*Journ. chem. Soc.* 71, 547—550.)

Untersucht wurden metallisches Aluminium, Stahl, verschiedene Alaune und die Mineralien von Stafsfurt. *Rosenheim.*

Über die in krystallinischen Gesteinen und Mineralien eingeschlossenen Gase, von W. A. TILDEN. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 453—457.)

Die Untersuchung einer Reihe von Gasproben, die aus Mineralien und Gesteinen durch Erhitzen im Vakuum gewonnen waren, zeigte, daß dieselben der Hauptmenge nach aus Wasserstoff und Kohlensäure, zum geringeren Teil aus Kohlenoxyd, Stickstoff und Kohlenwasserstoffen bestanden. Zur Erklärung des Wasserstoff- und Kohlensäuregehaltes kann die Annahme dienen, daß die Bildung der betreffenden Gesteine in einer kohlenensäure- und dampfhaltigen Atmosphäre bei Gegenwart von Substanzen, wie Kohle oder Eisenoxydul, die auf CO_2 und H_2O zersetzend einwirken, stattgefunden habe. Für das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen wird die MENDELEJEFF-MOISSAN'sche Hypothese über die Einwirkung von Wasser auf Metallkarbide zur Erklärung herangezogen. *Rosenheim.*

Die Gasbestandteile einiger Mineralien und natürlichen Wasser, von WILLIAM RAMSAY u. MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 442—448.)

Durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat wurden aus einer größeren Anzahl von Mineralien die Gase ausgetrieben und dann untersucht. Helium fand sich oft, Argon nur im Malakon, ZrSO_4 ; außerdem konnte noch Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure nachgewiesen werden. Eine Reihe von Meteoreisenproben enthielten nur Wasserstoff, kein Argon oder Helium. — Die Gase zweier englischer Mineralquellen lieferten größere Mengen von Argon neben anderen Bestandteilen. Einer ausführlichen Prüfung wurden die Gase der Quellen von Cauterets (Frankreich) unterworfen. Im Spektrum sollte nach Untersuchungen von BONCHARD (*Compt. rend.* 121, 392) Linien unbekannter Herkunft erhalten. Diese Beobachtung konnte an Proben, die die Verf. selbst entnommen hatten, nicht bestätigt werden. Es fand sich nur Argon und Helium. *Rosenheim.*

Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Alchemie in Amerika, von H. CARRINGTON BOLTON. (*Chem. News* 76, 61.)

Der Verf. bespricht die Entdeckung der Umwandlung von Silber in Gold von EMMENS. Dieser erhielt bei Versuchen zur Darstellung von reinem Eisen

und Nickel einen Körper, den er als besonderes Element ansehen zu dürfen glaubte. Bei weiteren Versuchen schien derselbe Körper allen Elementen der 8. Gruppe des periodischen Systems gemeinsam zu sein und Verf. kam daher zu der allerdings nicht mehr neuen Anschauung, daß allen Reihen des periodischen Systems ein besonderes Urelement zu Grunde läge. Seine Untersuchungen erstreckten sich dann vor allem auf die Elemente der 1. Reihe des periodischen Systems, und es gelang ihm hier, aus dem Silber ein neues Element, das „Argentaurum“ zu erhalten, aus welchem er dann weiter (wie es scheint, durch gleichzeitige Anwendung von sehr niedrigen Temperaturen und sehr hohen Druck) Gold darstellten zu können behauptet. Auf Grund dieser „Erfindung“ wurde dann eine Gesellschaft, das „Argentaurum-Syndikat“, gegründet, welches die technische Ausbeutung derselben in Angriff nehmen will. Wir haben es hier wohl jedenfalls mit einer grofsartigen amerikanischen Reklame zu thun, deren eigentlicher Zweck allerdings bisher noch unklar ist. Merkwürdig berührt es, daß dem gebildeten Syndikat Namen wie TESLA, EDISON und CAREY LEA angehören. Übrigens ist derartiges künstliches Gold im Handel zum Preise von 3 Mark zu haben.

Als Zweiter beansprucht E. C. BRICE den Stein der Weisen entdeckt zu haben und hat sein Verfahren, Gold und Silber aus Blei, Zinn, Antimon und reinem Metalle zu erhalten, zum Patent angemeldet. Als dasselbe auf sein Drängen durch eine Untersuchungskommission näher geprüft wurde, konnte diese allerdings kein Metall in Gold verwandeln, doch ergab sich die immerhin merkwürdige Thatsache, daß das käufliche Antimon einen geringen Gehalt an Gold und Silber (2.8 g, resp. 5.9 g pro 100 kg Antimon) zeigt. *E. Thiele.*

Moderne Alchemie, von STEPHAN H. EMMENS. (*Chem. News* 76, 117.)

Auf die vorstehend referierte spöttische Besprechung seiner Erfindung durch CARRINGTON BOLTON antwortete EMMENS in einem Eingesandt. Von Interesse in demselben ist die Erzählung, daß Silber-Dollars, die nach seinem Verfahren in Gold „umgewandelt“ waren, durch das Münzamt der Vereinigten Staaten als Gold angekauft worden sind. Vor allem ist aber bemerkenswert, daß der Herausgeber der *Chem. News*, WILLIAM CROOKS, in einer an dieses Eingesandt anknüpfenden Notiz einige Angaben über die spektroskopische Untersuchung des ihm von EMMENS zugesandten Argentaurumgoldes macht. Es zeigten sich in der Hauptsache die Linien des Goldes neben geringen Mengen von Silber und Kupfer; Linien fremder Körper wurden nicht beobachtet. Hoffentlich erfahren wir demnächst etwas genaueres über den wirklichen Zweck der EMMENS'schen „Erfindung“. *E. Thiele.*

Über wandernde Materie, von S. H. EMMENS und M. W. EMMENS. (*Chem. News* 76, 37.)

Nach ROBERTS-AUSTEN zeigen Bleicylinder, die einige Zeit auf einer goldenen Platte gestanden haben, einen Goldgehalt, welcher scheinbar durch Wandern von Goldsubstanzen in das Blei hinein bedingt worden ist. Die Verf. haben eine Platte von chemisch reinem Blei neben einer solchen von chemisch reinem Silber mit den Enden einer Kupferspirale in Berührung gebracht und 3 Monate in einer weithalsigen Flasche aufbewahrt. Das Gewicht der Kupferspirale war unverändert geblieben, während die Silberplatte um $\frac{25}{100}$ mg abgenommen und die Bleiplatte um $\frac{1}{10}$ mg zugenommen hatte. Beim

Abtreiben des Bleis blieb ein Silberrückstand von $\frac{3}{100}$ mg zurück, während die Kupferspirale kein Silbergehalt zeigte. Nach diesen Versuchen scheint also das feste Silber, zum Teil wenigstens, in einer eigentümlichen flüchtigen Form zu existieren, welcher die Verf. den Namen „wandernde Materie“ beilegen. CROOKES bezeichnet denselben als den „vierten“ Aggregatzustand. *E. Thiele.*

Apparat zur Herstellung sehr niedriger Temperaturen und zur Verflüssigung und Fraktionierung der Gase, von Prof. LINDE. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 2.)

Der Verf. hat in einem auf der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft zu München gehaltenen Vortrage seinen bekannten Apparat zur Herstellung flüssiger Luft in ausführlicher Weise beschrieben. Es sei hier besonders auf die in obiger Abhandlung befindliche Zeichnung des Apparates hingewiesen. *E. Thiele.*

Über elektrische Öfen, von J. PFLÉGER. — **Elektrischer Destillierofen**, von LIEBMANN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 512.)

Zwei zusammenfassende Vorträge, die ebenfalls in der vorstehend erwähnten Versammlung gehalten wurden. *E. Thiele.*

Über eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens, von F. W. KÜSTER u. F. DOLZALEK. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 329.)

Die elektrischen Öfen für Metallgewinnung und Metallraffination, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 190, 213, 239, 260.)

Der Verf. giebt eine sehr ausführliche, durch viele Abbildungen erläuterte Abhandlung über die elektrischen Öfen und deren Anwendung. *E. Thiele.*

Laboratoriums-Apparat für Elektrolyse mit ruhenden und cirkulierenden Elektrolyten, von H. WEHLIN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 450.)

Elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch, von E. A. BONNA und A. LEKOYER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 479.)

Über eine neue Quecksilberluftpumpe ohne Hähne und bewegliche Verbindungen, von H. HEWITT. (*Compt. rend.* 125, 22.)

Über eine neue Form eines Wasserstoffentwicklungsapparates, von E. W. MAGRUDER. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 810.)

Der Wasserstoff wird durch Elektrolyse in einem besonders konstruierten Apparat erzeugt. Als Anode dient Zinkamalgam, als Kathode eine Zinkplatte. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwandt. Die Anordnung von Anode und Kathode ist so getroffen, daß in das Gasentwicklungsrohr nur Wasserstoffgas aufsteigen kann, während die anderen an der Anode sich entwickelnden Gase nicht mit in das Entwicklungsrohr aufsteigen können. Die sich bildende konz. Zinksulfatlösung kann in bequemer Weise durch einen Hahn abgelassen werden. Die nähere Anordnung des Apparates muß im Original eingesehen werden. *E. Thiele.*

Zwei neue Trockenapparate, von Jos. HABERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 202—205.)

Ein Apparat zur selbthätigen Wasserspeisung bei Dampfentwicklern,
von JOS. HABERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 244—246.)

Ein abgeänderter Träger, von JOS. HABERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897,
246—247.)

Eine neue Waschflasche, von J. WALTER. (*Journ. pr. Chem.* 55, 507.)

Das Gas wird mit der Waschflüssigkeit in innige Berührung gebracht, indem man dasselbe durch eine innerhalb der Waschflasche befindliche spiralförmige Glasröhre von besonderer Konstruktion strömen läßt. *E. Thiele.*

Wasserstoff.

Über den Brechungsquotienten des Wassers bei Temperaturen von 0° bis 10°, von J. CONROY. (*Proc. Roy. Soc.* 58, 228—234.)

Die schon wiederholt ausgeführten Bestimmungen des Brechungsquotienten des Wassers bei verschiedenen Temperaturen werden mit sehr genauen Instrumenten nach der Methode der Minimalablenkung wiederholt. Es ergab sich — was schon GLADSTONE und DALE festgestellt hatten —, daß der Brechungsquotient mit fallender Temperatur ansteigt, daß jedoch unterhalb 4° — der der Maximaldichtigkeit des Wassers entsprechenden Temperatur — die Zunahme weniger stark ist als oberhalb dieses Punktes. Aus der der Abhandlung beigegebenen Kurventafel geht deutlich hervor, daß es nicht möglich ist, die Änderung des Brechungsquotienten des Wassers mit der Temperatur allein als Funktion der Dichtigkeit darzustellen. *Rosenheim.*

Über das Gewicht eines Kubikdecimeters Wasser bei seiner größten Dichtigkeit, von D. MENDELEJEFF. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 143—155.)

Der Verf. giebt eine Neuberechnung der von KUPFFER 1841 und von H. J. CHANEY 1888 mit der größten Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen des Gewichtes eines Kubikdecimeters Wasser. Als der zuverlässigste der bisher bestimmten Werte ergibt sich für Wasser von 4° C., bezogen auf den luftleeren Raum, die Zahl = 999.847 g. *Rosenheim.*

Über die Dielektrizitätskonstante von Eis und Alkohol bei sehr niedrigen Temperaturen, von J. DEWER und J. A. FLEMING. (*Proc. Roy. Soc.* 61, 2—18.)

Über die Oberflächenspannung des Wassers und verdünnter wässriger Lösungen, von N. E. DORSEY. (*Chem. News* 76, 22.)

Über die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Silberoxyd, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 217.)

Verf. hat nach früheren Untersuchungen gefunden, daß bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Silberoxyd unter Freiwerden von Sauerstoff und Silber ein Silberoxyd von der Formel Ag_4O_3 gebildet wird. In der vorliegenden Arbeit wird diese Reaktion weiter ausgearbeitet und die Reaktionstemperatur bestimmt. *E. Thiele.*

Über die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch ammoniakalische Silberoxyde, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 223.)

Die bei Gegenwart von Ammoniak stattfindende Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Silberoxyd ist wegen der Löslichkeit des Silberoxyds in

Ammoniak von komplizierterer Natur. Verf. zeigt an einer Reihe von Versuchen, daß die Reduktion des Silberoxyds verschieden verläuft, wenn ein nach verschiedenen Methoden gefälltes Silberoxyd verwandt wird oder verschiedene Mengen von Ammoniak zur Einwirkung gelangen. Eine Reduktion des Ammoniaks zu Stickstoff oder Stickoxyden konnte nicht beobachtet werden. *E. Thiele.*

Argon und Helium.

Der Gehalt atmosphärischer und ausgeatmeter Luft an Argon, von ALEXANDER KELLAS. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 66—68.)

Ausgeatmete Luft enthielt 1.210 ccm Argon auf 100 ccm Stickstoff und Argon, während die atmosphärische (frische) Luft nur 1.186 ccm enthält. Der Grund für diese geringe Zunahme ist noch nicht festgestellt. Jedenfalls nimmt das Argon an dem Atemprozesse keinen Anteil. *Rosenheim.*

Versuche über die Diffusion von Helium und Argon durch rotglühendes Palladium, Platin und Eisen, von W. RAMSAY und W. TRAVERS. (*Chem. News* 75, 253.)

Bei einer Temperatur von ca. 950° konnte eine Diffusion der Gase durch die genannten Metalle nicht beobachtet werden. *E. Thiele.*

Die Expansion von Argon und Helium, verglichen mit der von Luft und Wasserstoff, von J. P. KUENEN und W. W. RANDALL. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 60—65.)

Argon und Helium wurden in das leergepumpte Gefäß eines Luftthermometers gebracht und aus den Drucken, die sie bei 0° resp. 100° C. ausübten, wurde ihr Ausdehnungskoeffizient zu $\alpha_H = 0.003665$, $\alpha_A = 0.003668$ gefunden. Nachher setzte man die genannten Gase den Dämpfen von siedendem Chlorbenzol, Chinolin und Bromnaphthalin aus und ermittelte aus der beobachteten Druckzunahme und dem vorher bestimmten Koeffizienten α die Siedetemperaturen der genannten Körper. Die gefundenen Werte stimmen mit den früher auf andere Weise gewonnenen gut überein. Es ergibt sich hieraus, daß Argon und Helium in dem untersuchten Temperaturintervall sich ganz normal wie vollkommene Gase verhalten. *Rosenheim.*

Untersuchung einiger Gase aus Mineralwässern, von ALEXANDER KELLAS und WILLIAM RAMSAY. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 68—69.)

In den Gasen dreier Mineralquellen wurde Argon (0.4—1.14%) nachgewiesen. Helium war nicht vorhanden. *Rosenheim.*

Über einige physikalische Eigenschaften von Argon und Helium, von RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 198—208.)

Die frühere Bestimmung der Dichte des Argons wurde durch direkte Wägung eines größeren Volumens einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Es ergab sich in guter Übereinstimmung mit den älteren Resultaten Argon = 19.940 (O, = 16). — Das Brechungsvermögen von Argon und Helium wurde nicht direkt ermittelt, sondern nur im Verhältnis zum Brechungsvermögen der Luft, und zwar nach einem von FRAUNHOFER vorgeschlagenen Verfahren, das

auf der Beobachtung der Interferenzstreifen zweier Spaltbilder, deren Strahlenbündel durch die zu messenden Gase geht, beruht. Gefunden wurde:

$$\frac{B_A}{B_L} = 0.961 \quad \text{und} \quad \frac{B_H}{B_L} = 0.146,$$

wo B das Brechungsvermögen des betreffenden Gases angiebt. — Die innere Reibung der Gase fand sich nach der Methode des „Durchgehens durch Kapillarröhren“, bezogen auf trockene Luft, für Argon 1.21, für Helium 0.96. — Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit des Argons und Heliums in Wasser versucht der Verf. schliesslich die Frage nach der Existenz des Heliums in der Atmosphäre zu lösen. Durch Ausschütteln eines Gemisches von Argon und Helium mit Wasser wurde das zurückbleibende Gas möglichst mit letzterem angereichert. Jedoch konnte keine Spur von Helium spektroskopisch entdeckt werden.

Rosenheim.

Über das Verhalten von Argon und Helium unter dem Einfluss der elektrischen Entladung, von J. N. COLLIE und WILLIAM RAMSAY.
(*Proc. Roy. Soc.* 59, 257—270.)

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der Funkenlänge bei Atmosphärendruck in Argon, Helium und einigen anderen Gasen. Auf Grund zahlreicher Experimente hatte NATTEBER gefolgert, dass die Funkenlänge der Anzahl der zum Gasmolekül vereinigten Atome umgekehrt proportional ist. Thatsächlich ergab sich, dass in Argon die Funken grösser waren als in Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w.; noch auffälliger war das Verhalten des Heliums, in welchem die Funkenlänge ca. 250—300 mm (bei $O = 23$ mm) betrug. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen wurde beobachtet, dass die Funkenentladung bei einer gewissen Herabminderung des Druckes in eine „bandartige“ Entladung übergeht. Dieser Punkt wurde für einige Gase bestimmt. Er ist z. B. für $H = 42—43$ mm, $O = 81$ mm, $CO_2 = 92$ mm, $C_2N_2 = 23$ mm, $N = 33$ mm, Helium = 12.70 mm. Wiederum ist das Verhalten des Heliums höchst auffällig. — Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Lösung der Frage, wie groß die relative Menge eines Gases mindestens sein muss, um im Gemisch mit einem anderen Gase spektralanalytisch noch sicher nachgewiesen werden zu können. Die mittels eines sehr sinnreichen Apparates, der es ermöglichte, die verschiedenen Gase in beliebiger Menge unter verschiedenen Drucken mit einander zu mischen, angestellten Versuche ergaben, dass die Natur beider Mischungskomponenten von grösstem Einfluss auf das spektroskopische Verhalten ist. So kann z. B. 33% Helium in Wasserstoff bei 2.61 mm Druck nicht mehr nachgewiesen werden, während 0.001% Wasserstoff in Helium bei jedem Druck sich noch deutlich zeigt; ebenso kann in Helium Stickstoff nur bei mehr als 10% nachgewiesen werden, während umgekehrt etwas über 0.01% Stickstoff in Helium schon sichtbar wird. — Schliesslich geben die Verf. eine spekulative Erklärung der Beobachtungen mit Rücksicht auf die Annahme, dass die Gase partiell ionisiert sind. *Rosenheim.*

Über die Mengen von Argon und Helium, die in Mineralquellen enthalten sind, von RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 36—37.)

Bereits in einer früheren Arbeit (*Proc. Roy. Soc.* 59, 206) war nachgewiesen, dass die Gase einiger Mineralquellen neben Argon auch Helium ent-

halten. Das Verhältnis der beiden Elemente konnte damals nicht ermittelt werden. An einer neuen Probe mißt jetzt der Verf. das Brechungsvermögen des Gemisches und berechnet dann aus den früher ermittelten Brechungsquotienten von Argon und Helium das Mengenverhältnis dieser Gase. Es ergab sich, daß das untersuchte Gemisch ca. 8% Helium enthielt. Das Brechungsvermögen in Bezug auf Luft = 1 war = 0.896. *Rosenheim.*

Helium und Argon. Teil III: Versuche, die die Inaktivität dieser Elemente zeigen.
VON WILLIAM RAMSAY UND J. NORMAN COLLIE. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 53—56.)

Der elektrische Flammenbogen wurde während mehrerer Stunden zwischen möglichst entgaste Kohlenspitzen in einer Argonatmosphäre erzeugt, ohne daß irgend eine Veränderung wahrzunehmen gewesen wäre. Auch die Einwirkung von Argon auf ein im Flammenbogen erhitztes Gemisch von Baryumkarbonat und Kohle (aus dem Stickstoff Cyanbaryum bildet) ließ keine Verbindung mit der Kohle zustande kommen. Ebenso wenig entstand dieselbe beim stundenlangen Durchgehen einer dunklen elektrischen Entladung durch ein Gemisch von Kohlenstofftetrachlorid und Argon. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Helium auf seine Verbindungsfähigkeit geprüft. Es wurde über eine große Anzahl Elemente — in der Glühhitze — geleitet, u. a. über Natrium, Beryllium, Zink, Bor, Thallium, Titan, Phosphor, Arsen, Schwefel, Antimon u. a. w.; aber in keinem Falle konnte irgend eine Andeutung einer stattgehabten Verbindung gefunden werden. Unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung vereinigte es sich nicht mit Chlor; auch wurde es nicht von einem rotglühenden Gemisch von Soda und Kalisalpeter angegriffen. Induktionsfunken, die durch ein Gemisch von Helium und Benzoldämpfe schlugen, brachten keine Volumenänderung hervor, ein Beweis, daß keine Reaktion stattgefunden hatte. — Da wahrscheinlich etwaige Verbindungen des Heliums endothermisch sind und die vorstehenden Versuche, die die Bildung endothermischer Verbindungen begünstigten, alle kein Resultat ergaben, so ist wohl die Annahme berechtigt, daß Argon und Helium nicht imstande sind, irgend welche Verbindungen zu bilden. *Rosenheim.*

Die Homogenität von Helium und Argon, von WILLIAM RAMSAY und J. NORMAN COLLIE. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 206—216.)

Um die verschiedentlich ausgesprochene Mutmaßung, daß Argon und Helium nicht homogene Gase, sondern Gasgemische seien, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, wurden die genannten Körper der „fraktionierten Diffusion“ unterworfen. In einem besonders konstruierten Apparat wurde Argon durch Diffusion systematisch in eine größere Anzahl von Fraktionen zerlegt, ohne daß eine bemerkbare Differenz zwischen dem zuerst diffundierten Gase und dem letzten Rest (der ja theoretisch das schwerere Gas enthalten mußte) zu konstatieren war. Anders verhielt sich Helium, wenn es in derselben Weise behandelt wurde. Die zwei schliesslich gewonnenen Anteile zeigten die Dichte 2.133 resp. 1. 874. Ihr Brechungsvermögen ist 0.1524 resp. 0.1350 (Luft = 1). Den nächstliegenden Schluss, daß Helium demnach aus verschiedenen Gasen besteht, nehmen die Verf. nicht ohne weiteres an, vielmehr sprechen sie die Vermutung aus, daß durch die Diffusion eine Trennung der leichten von den

schweren Molekülen eintreten kann. Eine Entscheidung kann erst getroffen werden, wenn die „homogenen Gase“ systematischen Diffusionsversuchen unterworfen worden sind.

Rosenheim.

Versuche zur Bestimmung der Bindungsform des Heliums und der verwandten Gase in Mineralien, von W. A. TILDEN. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 218—224.)

Cleveit, dem durch Erhitzen im Vakuum die Gase entzogen sind, nimmt dieselben bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht wieder auf; wird jedoch der Druck gesteigert, so kann eine Absorption des Gases beobachtet werden, die annähernd dem Druck proportional ist. Zum Vergleich wurde Granit mit den Cleveitgasen behandelt; er nahm keine Spur von Helium auf. — Der Verf. nimmt an, daß das Helium im Cleveit etwa ebenso gebunden ist, wie der Wasserstoff im Palladiumwasserstoff, daß also eine „Occlusion“ vorliegt.

Rosenheim.

Helium, ein gasförmiger Bestandteil einiger Mineralien. II. Mitteilung: Dichte, von WILLIAM RAMSAY. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 325—330.)

Durch Erhitzen im Vakuum wurde aus Cleveit, Bröggerit, Samarskit und Fergussonit Helium dargestellt. Alle Proben enthielten reichliche Mengen von Wasserstoff und auch Kohlensäure; Stickstoff war nicht oder in ganz minimalen Spuren vorhanden. Die Mengen von Helium aus den verschiedenen Mineralien sind sehr verschieden, am größten beim Cleveit. Die Dichte der einzelnen Proben fand sich, je nach der Herkunft, etwas schwankend, so daß man schließen darf, daß das verschiedenen Quellen entstammende Helium nicht ganz homogen ist. Es zeigen sich dementsprechend dann auch kleine — aber merkbare — Differenzen im Spektrum des Heliums.

Rosenheim.

Einige Versuche mit Helium, von MORRIS W. TRAVERS. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 449—453.)

Um die von RUNGE und PASCHEN ausgesprochene Vermutung, daß Helium nicht ein einheitliches Gas sei, experimentell zu prüfen, wurde dasselbe in einer mit Platinelektroden versehenen Plückeröhre einer starken elektrischen Entladung ausgesetzt. Die Farbe der Röhre ging dabei von Gelb in Grün über, während das Gas vollständig von dem Platin absorbiert wurde. Waren die verschiedenen Farben der Röhre nun verschiedenen Bestandteilen des Heliums zuzuschreiben, so mußte geschlossen werden, daß der eine (der die gelbe Farbe hervorrief) zuerst absorbiert wurde. Daß die Voraussetzung richtig war, zeigte folgender Versuch: Nachdem die gelbe Farbe der Röhre verschwunden war, wurde das rückständige Gas ausgepumpt und durch Erwärmen der Röhre der absorbierte Gasbestandteil wieder in Freiheit gesetzt. Die Farbe der Röhre hätte nun beim Durchgang der Entladung gelb sein müssen, tatsächlich erschien sie aber grün, woraus zu schließen ist, daß der Farbenwechsel nicht zwei verschiedenen Komponenten des Heliums, sondern nur der durch die Absorption hervorgerufenen Druckverminderung zuzuschreiben ist. — Die Eigenschaft des Heliums, von Platin unter den beschriebenen Umständen absorbiert zu werden, bietet ein Mittel, dieses Gas von Argon zu trennen, das diese Eigenschaft nicht besitzt. Unter Anwendung einer Sprengelpumpe konstruierte der Verf. einen Apparat, der die vollständige Trennung der beiden Gase ermöglicht.

Rosenheim.

Über das neue aus dem Uraninit erhaltene Gas, von J. NORMAN LOCKYER.
Mitt. IV. (*Proc. Roy. Soc.* 58, 192.) Mitt. V. (Ebendas. 58, 193–195.)
Mitt. VI. (Ebendas. 59, 4–8.) Mitt. VII. (Ebendas. 59, 342–343.)

Über ein unentdecktes Gas. Vortrag, gehalten in der Versammlung der
„British Association for the Advancements of Sciences in Toronto“, von
W. RAMSAY. (*Chem. News* 77, 91.)

Die Entdeckung des Heliums und Argons hat zu einer großen Reihe von Hypothesen und Versuchen geführt, die beiden Elemente in das periodische System einzureihen. Verf. bespricht zunächst die Schwierigkeiten, welche sich hierbei gezeigt haben. Er folgert dann aus einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Perioden des natürlichen Systems die Notwendigkeit der Existenz eines noch unbekanntes argonähnlichen Elements vom Atomgewicht 20. Ähnlich den Prophezeiungen von MENDELEJEFF bezüglich des Ekabors und des Eka-siliciums bespricht der Verf. die Eigenschaften des hypothetischen Elements und seine Bemühungen, dasselbe tatsächlich aufzufinden. Nachdem er vergeblich versucht hatte, aus allen möglichen Mineral- und Quellgasen ein neues Gas zu erhalten, wurde das Hauptgewicht der Versuche darauf gelegt, durch Diffusion das Helium in mehrere Gase zu zerlegen. Indessen war auch in dieser Richtung der Erfolg negativ. Die Versuche ergaben nur, daß, wenn in dem Gase, das wir jetzt als Helium bezeichnen, noch ein fremder Körper enthalten ist, dieser immer in Mischung mit Argon vorkommt und nur einen äußerst geringen Bruchteil des Heliums bilden kann. Die weiteren Einzelheiten des sehr interessanten und gehaltreichen Vortrages lassen sich im Auszug nicht gut wiedergeben.

E. Thiele.

Über die aus dem Mineral Eliasit erhaltenen Gase, von J. NORMAN LOCKYER.
(*Proc. Roy. Soc.* 59, 1–3.)

Bei der spektroskopischen Untersuchung der durch Erhitzen von Eliasit im Vakuum gewonnenen Gase wurden eine Anzahl Linien beobachtet, die mit den Linien keines der bekannten Gase zusammenfallen, zum Teil jedoch in den Spektren der Chromosphäre und einiger Sterne vorkommen. Der Verf. schließt hieraus auf ein neues Gas, das in dem genannten Mineral — allerdings in sehr kleiner Menge — vorhanden ist. Genauere vergleichende Untersuchungen sind im Gange.

Rosenheim.

Gruppe I: Alkalien- und Kupfergruppe.

Vorläufige Notiz über die Verbreiterung der Natriumlinien durch starke magnetische Felder, von M. E. RICE und C. A. KRAUS. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 3, 472–474.)

FEEMANN'S Entdeckung, daß unter dem Einfluß starker Magnetfelder sich die Natriumlinien verbreitern, wird mit dem MICHELSON'Schen „Interferenzmesser“ näher untersucht und bestätigt. Genauere Messungen sollen folgen. *Rosenheim.*

Über die Darstellung und Eigenschaften des Kaliumperkarbonats, von

A. v. HANSEN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 445.)

In einer früheren Arbeit (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 137) hat der Verf. die Methoden zur Darstellung von Kaliumperkarbonat beschrieben. Man erhält dasselbe durch Elektrolyse einer konz. Lösung von Kaliumkarbonat bei niedriger Temperatur. In der vorliegenden Abhandlung werden die Versuchsbedingungen bezüglich Temperatur, Konzentration und Stromdichte zur Erzielung einer guten Ausbeute ausführlich erläutert. Bei Anwendung einer sehr hohen Konzentration (spez. Gew. unter 1.52) ist der Einfluss einer Erhöhung der Temperatur selbst bis zu 0° ohne Nachteil. Entfernt sich die Konzentration der Anodenlauge nur wenig vom Sättigungspunkte, so wird wenig oder fast gar kein festes Perkarbonat erhalten. Eine hohe Stromdichte ist zur Erzielung guter Ausbeuten erforderlich. Das gut abgesaugte Salz wird auf Thonteller aufgestrichen und in einem trockenen Luftraum getrocknet. Ist fast alles Wasser verdampft, so kann man die Luft auf 40° erwärmen. Bei hoher Temperatur tritt allmählich Zersetzung ein. Das so getrocknete Kaliumperkarbonat bildet ein amorphes, schwach bläulichiges Pulver, während das feuchte Salz eine ausgesprochene Blaufärbung besitzt. Es ist sehr reaktionsfähig und giebt seinen Sauerstoff leicht an oxydierbare Körper ab. Sehr bequem ist seine Verwendung zur Darstellung kleiner Mengen reinen Sauerstoffes. 100 g Salz geben beim Erwärmen auf ca. 200—300° 5 Liter Sauerstoff. Als Oxydationsmittel lässt es sich wie die bekannten Superoxyde verwenden. In absolut trockenem Zustande erleidet es fast gar keine Zersetzung, während das feuchte Salz ziemlich schnell zerstört wird.

E. Thiele.

Über die Einwirkung der Ätzalkalien und der Alkalikarbonate auf verschiedene Modifikationen der Kieselsäure, von H. LUNGE u. C. MILLBERG.

(*Mon. scient.* [4] 11, 867.)

Das Studium der Einwirkung von Ätzalkalien und Alkalikarbonaten auf verschiedene Modifikationen der Kieselsäure ist von großem Interesse zunächst bezüglich der Analyse der natürlichen und künstlichen Silikate und weiter in Bezug auf die Beständigkeit der Mörtel und Cemente. Die exakte quantitative Trennung der Quarzkieselsäure, der freien amorphen Kieselsäure und der in den Silikaten enthaltenen Kieselsäure ist eine außerordentlich schwierige Aufgabe. Die Versuche der Verf. haben in kurzem zu folgenden Resultaten geführt: Kaustische Alkalien dürfen nicht für die Trennung der Quarzkieselsäure von den anderen Modifikationen verwandt werden, da dieselben zu viel Quarzkieselsäure lösen. Eine exakte Trennung der beiden Modifikationen durch Behandlung mit warmer Alkalikarbonatlösung ist nur dann ausführbar, wenn die feinen Staubpartikelchen durch sorgfältiges Schlemmen entfernt sind, da sich der feine Quarzstaub auch zum Teil unter diesen Verhältnissen löst. Die Quarzkieselsäure ist um so leichter in Ätzalkali und warmen Alkalikarbonaten löslich, je feiner die mechanische Zerteilung desselben ist.

E. Thiele.

Über Rubidiumdioxyd, von HUGO ERDMANN und PAUL KÜTHNER. (*Lieb. Ann.* 294, 55—71.)

Durch Erhitzen eines Gemisches von Ätزرubidium und Magnesium in einem Mannesmannrohr wurde reines Rubidium in guter Ausbeute erhalten. Das

spez. Gewicht des Metalles wurde durch doppelte Wägung in Paraffinöl und Petroläther zu 1.5220 bei 15° bestimmt. — Beim Überleiten von trockenem Sauerstoff über metallisches Rubidium in einem besonderen Apparate — erst in der Kälte, dann in der Wärme — bildete sich unter allen Umständen das Rubidiumdioxyd RbO_2 , das in dunkelbraunen Platten krystallisiert und leicht zu einem schwarzen Öl schmilzt. Bemerkenswert ist, daß trockener Sauerstoff schon in der Kälte auf Rb — im Gegensatz zu K und Na — einwirkt und daß kein Anzeichen einer anderen Oxydform bemerkt wurde. In Wasser löst sich RbO_2 unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von H_2O_2 zu Rubidiumhydroxyd. Wasserstoff wirkt nach folgender Gleichung ein: $2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O$. — Die Annahme der typischen Oxydform R_2O für die Alkalimetalle hält der Verf. mindestens für fraglich. *Rosenheim.*

Über einige Doppelsalze des Rubidiums, von HUGO ERDMANN und PAUL KÖTHNER. (*Lieb. Ann.* 294, 71—79.)

Es wurden dargestellt Rubidiummagnesiumphosphat, $RbMgPO_4 + 6H_2O$, saures Rubidiummagnesiumkarbonat, $HRbMg(CO_3)_2 + 4H_2O$, und Bleitetrachloridrubidium, Rb_2PbCl_6 . Die Versuche, durch diese Salze eine quantitative Trennung des Rubidiums vom Kalium auszuführen, mißlangen. Im Verhalten sind diese Körper durchaus den Ammonsalzen analog. *Rosenheim.*

Über die Fällung von Kupfer durch Magnesium, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* 76, 30.)

Bei Fällung von metallischem Kupfer aus Kupfersalzlösungen mittels metallischem Magnesium konnten der Theorie entsprechende Werte nie erzielt werden, da als Nebenreaktion eine beträchtliche Wasserstoffentwicklung stattfand und das gebildete Magnesiumoxyd einen Teil des Kupfers als Kupferhydroxyd ausfüllte. *E. Thiele.*

Notiz über die Doppelsalze der Anilide mit Kupferchlorür und -bromür, von W. J. COMSTOCK. (*Amer. Chem. Journ.* 20, 97.)

Über die Legierungen der Silber-Kupfergruppe, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* 124, 1234.)

Verf. hat seine mikroskopischen Untersuchungen der Silber-Kupferlegierungen (*Z. anorg. Chem.* 15, 470 R.) fortgesetzt. Mikroskopisch nachweisbar ist Kupfer oder Silber erst in 1%igen Legierungen sowohl des Kupfers in Silbers wie umgekehrt. Die Annahme der Existenz fester Lösungen von Silber in Kupfer und Kupfer in Silber scheint berechtigt. Die Voraussetzung von MATTHIESSEN, welcher gewisse Legierungen als feste Lösungen allotropischer Formen ansah, dürfte sich dadurch bestätigen. *E. Thiele.*

Vollständige Gefrierpunktskurven von Legierungen zweier Metalle, deren eines Silber oder Kupfer ist, von C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 160—164.)

Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers, von A. LOTTERMOSER und E. v. MEYER. (*Journ. pr. Chem.* 56, 221.)

Die Verf. haben eine längere Untersuchung begonnen, um das Verhalten des kolloidalen Silbers bezüglich seiner Umwandlung in gewöhnliches Silber,

besonders in quantitativer Hinsicht, zu ermitteln. Säuren fällen das kolloidale Silber als fein zerteiltes Pulver aus. Aus längeren Versuchsreihen ergaben sich Beziehungen zwischen Fällungsvermögen und Affinitätsgröße der Säuren; auch die Verdünnung und Zeit sind von Einfluss auf die Umwandlung. Je größer die Affinität der Säure ist, desto geringere Mengen Säure sind zur Umwandlung des kolloidalen Silbers in gewöhnliches Silber erforderlich. Andere Metallsalze sind von verschiedener Wirkung auf die Lösung des kolloidalen Silbers, je nachdem sie schwer- oder leichtlösliche Silbersalze bilden. In letzterem Falle wird nur eine partielle Ausfällung des unlöslichen Silbers bewirkt, während der Hauptteil als lösliches Silber ausfällt. Es findet also hier eine einfache Aussatzung statt. Halogene fällen das kolloidale Silber sofort in Gestalt der entsprechenden Silbersalze.

E. Thiele.

Über die Einwirkung des Acetylens auf Silbernitrat, von R. CHAVASTELON.
(*Compt. rend.* 124, 1364.)

Acetylen bildet mit Silbernitrat, je nach der Natur des Lösungsmittels, die Verbindungen: $C_2Ag_2NO_2Ag$ und C_2Ag_2 .

E. Thiele.

Über die Einwirkung des Acetylens auf Silbernitrat, von G. ARTH.
(*Compt. rend.* 124, 1534.)

Die von einander abweichenden Mitteilungen über die Farbe des Silberacetylens berichtigt Verf. dahin, dass beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung ein gelber Streifen entsteht, dessen Farbe jedoch bald in Weiß übergeht. Eine verdünnte neutrale Lösung von Silbernitrat färbt sich beim Einleiten von Acetylen gelb, giebt aber direkt einen weißen Niederschlag.

E. Thiele.

Ein Versuch mit Gold, von M. CAREY LEA. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 3, 13.)

Versetzt man 15 ccm einer 10%igen Natriumhypophosphatlösung mit 1 ccm einer 10%igen Goldchloridlösung und einem Tropfen Schwefelsäure und fügt dann 30 ccm Wasser hinzu, so tritt nicht — wie gewöhnlich — sofortige Reduktion zu Metall ein, sondern die Flüssigkeit färbt sich zunächst smaragdgrün und beginnt erst nach und nach undurchsichtig zu werden. Beim Filtrieren bleibt ein geringer blau-schwarzer Rückstand von Gold (kein Oxyd) auf dem Filter und dieser ist es, der zusammen mit der gelben Farbe der Flüssigkeit die Grünfärbung hervorruft.

Rosenheim.

Über die Verflüssigung einiger Goldlegierungen, von EDWARD MATTHEY.
(*Proc. Roy. Soc.* 60, 21—35.)

Die Untersuchung verschiedener Goldbarren mit hohem Blei- und Zinkgehalt zeigte, dass der Goldgehalt an verschiedenen Stellen sehr differierte. Eine größere Anzahl systematischer Versuche führte zu dem Ergebnis, dass die Anwesenheit der genannten Metalle, besonders Blei, eine Anreicherung des Goldes im Centrum des Barrens bedingt. Enthält die Legierung neben Zink und Blei (bis ca. 80%) auch noch Silber, so werden die ersteren von diesem in Lösung gebracht und es entsteht beim Erstarren eine vollkommen homogene Masse.

Rosenheim.

Gruppe II: Alkalische Erden und Zinkgruppe.

Beiträge zur Kenntnis des gefällten kohlensauren Kalks, von MAX ADLER.
(*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 431—434.)

Untersuchungen über die Bildung von Argonit aus Chlorecalcium und kohlensaurem Ammon und seine Umwandlung in Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration der Lösungen und den Druckverhältnissen.
Rosenheim.

Über die Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums, von J. R. MOURELO
(*Compt. rend.* 124, 1237.)

Nur die Monosulfide der Erdalkalien zeigen die Eigenschaften der Phosphoreszenz, wenn sie geringe Spuren von anderen Alkaliverbindungen (Chlornatrium oder Natriumkarbonat) enthalten. Verf. hat in dieser Richtung das Strontiumsulfid untersucht. Ein Oxydationsvorgang scheint bei der Erscheinung der Phosphoreszenz eine Rolle zu spielen. Auch ist dieselbe von einer bestimmten Struktur des Sulfids abhängig.
E. Thiele.

Über die Farbe der Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 124, 1521.)

Schwefelstrontium zeigt eine grünliche Phosphoreszenz, die je nach der Herstellungsweise des Sulfids verschiedene Nüancen giebt.
E. Thiele.

Über die Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse, von H. HOLBLING. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 297—298.)

Die Gasreinigungsmasse, die neben Berlinerblau auch freien Schwefel enthält, wird nach Zusatz eines geringen Überschusses von Baryumsulfid ca. $\frac{1}{2}$ Stunde im Autoklaven unter 3 Atm. gekocht. Dabei bildet sich Rhodanbaryum, das neben etwas Baryumsulfid in Lösung geht. Nach dem Filtrieren kann letzteres entweder durch SO_2 oder durch CO , entfernt werden. Nach dem Eindampfen der Lösung auf 1.75—1.79 spez. Gew. krystallisiert die fertige Handelsware sofort aus.
Rosenheim.

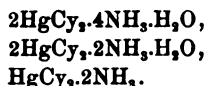
Studien zur Fällung von Zinkhydroxyd, von VERNON J. HALL. (*Am. Chem. Journ.* 19, 901.)

Die Erscheinungen der Fällung von Ferrihydroxyd bei Gegenwart von anderen Substanzen in der Lösung hat Verf. vor längerer Zeit beschrieben (*Amer. Chem. Journ.* 19, 512). Vorliegende Arbeit giebt die gleichen Versuche bezüglich des Zinkoxyds. Untersucht wurde die Fällung von Zinkchlorid durch Ätzkali bei Gegenwart von Kaliumsulfat und den Einfluss von Konzentration und Temperatur auf den Gehalt des Niederschlages an Alkali resp. Chlor oder Schwefelsäure.
E. Thiele.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Zinkcyanid. Über Cyanquecksilber und seine Verbindungen mit Halogensalzen, von R. VARET.
(*Ann. Chim. Phys.* [7] 10, 5.)

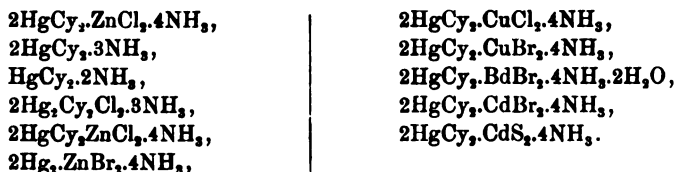
Verf. hat die vorliegende Untersuchung ausgeführt, um nachzuweisen, ob bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Cyanquecksilber und Zink-

cyanid amidierte Verbindungen entstehen, in gleicher Weise, wie dieselben durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid zu erhalten sind. Die entstehenden Verbindungen sind verschiedene, je nach der Menge Ammoniak, welche man auf Zinkhalogenide einwirken läßt. Bei Anwendung von Zinkcyanid entsteht der Körper $\text{ZnCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wenn die Reaktion in Gegenwart von Wasser stattfindet, bei Wasserausschluss dagegen der wasserfreie Körper. Die Verbindung bildet durchscheinende prismatische Nadeln, die sich an der Luft leicht zersetzen. Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak auf Quecksilbercyanür wurden je nach den Bedingungen 3 verschiedene Körper erhalten:



Läßt man Ammoniak auf die Doppelverbindung $\text{Hg}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ einwirken, so zersetzt sich der Körper unter Bildung eines amidierten Quecksilberchlorürs.

Weiter werden noch die folgenden Verbindungen beschrieben:



Das Ammoniak giebt also bei Anwendung Einwirkung auf Quecksilbercyanür nur Anlagerungsprodukte und nicht wie bei Einwirkung auf Quecksilberhalogensalze Substitutionsprodukte. *E. Thiele.*

Studien über die elektrolytische Trennung von Cadmium und Zink, Zink und Kobalt und Antimon und Zinn, von A. WALLER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 241.)

Über den elektrischen Widerstand des reinen Quecksilbers bei der Temperatur der flüssigen Luft, von JAMES DEWAR und J. A. FLEMING. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 76—81.)

Ganz reines Quecksilber, das sich in einer in Paraffin eingelagerten Glasspirale befand, wurde auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und dann ganz langsam erwärmt. Während des Erwärmens wurde eine große Anzahl von Bestimmungen seiner Leitfähigkeit ausgeführt. Zur Temperaturmessung diente ein gleichfalls in das Paraffin eingeschlossener Platindraht von für alle Temperaturen bekanntem Widerstand, dessen Leitfähigkeit gleichzeitig mit der des Quecksilbers bestimmt wurde. Die Widerstandskurve des Quecksilbers nimmt von $+35^\circ$ bis -36° ganz regelmässig schwach ab, dann folgt eine sehr starke Abnahme bis -50° , und hier ist wieder ein Knick, nach welchem bis -206° die Kurve dem ersten Abschnitt von $+35^\circ$ bis -36° fast parallel verläuft. Extrapoliert man die Kurve weiter, so schneidet sie bei dem absoluten Nullpunkt (-273°) die X-Axe, d. h. der elektrische Widerstand ist hier gleich

Null. Es entspricht dies dem früher von dem Verf. ausgesprochenen Gesetze, daß der elektrische Widerstand ganz reiner Metalle beim absoluten Nullpunkt verschwindet.

Rosenheim.

Über die Viskosität des Quecksilberdampfes, von A. NOYES u. M. GOODWIN.
(*Chem. News* 75, 291.)

Quecksilberhyponitrite, von P. C. RAY. (*Journ. chem. Soc.* 71, 348—350.)

Durch Umsetzung von Quecksilbernitritlösung — die Merkur- und Merkurinitrit enthält — mit hydroxylaminfreiem Natriumhyponitrit bekommt der Verf. zunächst einen gelben Niederschlag von Merkurhyponitrit (verunreinigt) $\text{Hg}_2(\text{NO})_2$, und wenn das Merkurinitrit durch Natriumchlorid zunächst entfernt war, einen weißen Niederschlag von Merkurhyponitrit, $\text{Hg}(\text{NO})_2 + 3\text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Reduktion der Nitritlösung mit Natriumamalgam hatte nicht zum Ziele geführt.

Rosenheim.

Gruppe III: Bor und Analoga.

Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumaluminat und die Bildung basischer Aluminiumkarbonate, von W. C. DAY. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 707.)

Nach einer ausführlichen Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur beschreibt Verf. Versuche, welche zu dem Zweck unternommen wurden, reine Thonerde durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumaluminat zu gewinnen. Es zeigte sich dabei, daß die so erhaltene Thonerde in ihrem Äußeren von der gewöhnlichen Thonerde verschieden war und daß es außerordentlich viel Schwierigkeiten verursachte, das Alkalikarbonat vollkommen auszuwaschen. Die Analyse einer Reihe von Proben, die durch Füllen von Natriumaluminat mit Kohlensäure erhalten waren, ergab immer mehr Kohlensäure, als wie dem gefundenen Natrium bei Umrechnung auf Natriumkarbonat entsprach. Es scheint darnach, daß die so erhaltene Thonerde basische Aluminiumkarbonate enthält. Irgend welche Anhaltspunkte für die Zusammensetzung dieser Salze konnten bisher noch nicht gefunden werden.

E. Thiele.

Über das Vorkommen von Gallium in dem Thoneisenstein vom Clevelanddistrikt in Yorkshire, von W. N. HARTLEY und HUGH RAMAGE.
Vorläufige Notiz. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 35—37.)

Auf den Photographien zahlreicher Flammenspektren des Bessemerprozesses konnte die für Gallium charakteristische Linie mit der Wellenlänge 4171,5 nachgewiesen werden. Auch in dem Metall und in dem ausgeschmolzenen Erz war der scharfe Nachweis des Galliums möglich. Die chemisch-analytischen Arbeiten, die das Gesagte vervollständigen und sicherstellen, sollen später mitgeteilt werden.

Rosenheim.

Über das Vorkommen des Galliums im Thoneisenstein vom Clevelanddistrikt in Yorkshire: Bestimmung des Galliums im Roheisen von Middlesbrough, von W. N. HARTLEY und HUGH RAMAGE. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 393—407.)

Die Verf. geben eine sehr genaue Beschreibung des Verfahrens zur Gewinnung des Galliums. Chemisch bietet dasselbe nichts neues. Es wurde ge-

funden, daß 1 Teil Gallium in 33 000 Teilen rohen Eisens enthalten ist; das angewandte Ausgangsmaterial ist also weit reicher als die von LECOCQ DE BOISBAUDRAN und JUNGFLEISCH zur Galliumgewinnung benutzte Zinkblende von Bensberg am Rhein, welche höchstens in 50 000 Teilen 1 Teil Gallium enthält.

Rosenheim.

Gruppe IV: Kohlenstoff und Analoga.

Über Diamanten, von W. CROOKS. (*Chem. News* 75, 301. 76, 1, 13, 55.)

In einem vor der Royal Institution gehaltenen Vortrage giebt der Verf. eine ausführliche Abhandlung über Diamanten. Es wird das Vorkommen, die Gewinnung, der Verkauf, die chemischen und physikalischen Eigenschaften, die Entstehung und die Verarbeitung des Diamanten beschrieben. E. Thiele.

Beiträge zur Kenntnis der für die Krystallisation des Kohlenstoffes günstigen Bedingungen, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. Elektrochem.* 3, 393.)

Verf. hatte vor 10 Jahren Versuche unternommen, bei denen zwischen den beiden Polen des elektrischen Bogens ein dünner Kohlenstab als Erhitzungswiderstand eingeschaltet wurde. Es zeigte sich nun, daß unter gewissen Bedingungen dieser Stab teilweise verbogen, teils ganz zerrissen wurde und an den Zerreißungsstellen geschmolzen war. Diese Erscheinungen traten um so stärker auf, je unreiner die für die dünnen Stäbchen verwandte Kohle war. Die Kohlenstäbe waren also jedenfalls durch die Hitze weich geworden und teilweise sogar geschmolzen. Verf. hält es für möglich, auf diesem Wege krystallisierten Kohlenstoff in größeren Mengen gewinnen zu können. Nach den Erfahrungen der übrigen Forscher auf diesem Gebiete dürfte dies um so eher möglich sein, wenn man den Kohlenstoff unter großem Druck zum Schmelzen bringt. Verf. beschreibt einen für diesen Zweck geeigneten Apparat, dessen Ausführung ihm wegen Mangel der starken Stromquellen bisher noch nicht möglich war. E. Thiele.

Reaktionen der Kohle bei Elektrolyse, von FRIEDRICH VOGEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 18—20.)

Bei der Elektrolyse von Basen, Säuren und Salzen unter Anwendung einer Kohleanode wird die letztere nicht zu CO_2 oxydiert, sondern es treten komplizierte organische Verbindungen auf (Mellithsäure, Mellogen, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_4$ u. s. w.). Die Versuche, durch Verbrennung von Kohle im hydroelektrischen Element elektrische Energie zu erzeugen, erscheinen daher aussichtslos. Rosenheim.

Über die explosiven Eigenschaften des Acetylens, von BERTHELOT und VIELLE. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 5.)

Thermochemische Bemerkungen über die in den *Compt. rend.* (*Z. anorg. Chem.* 16, 232 R.) beschriebenen Beobachtungen. E. Thiele.

Studien über die Metallkarbide, von HENRI MOISSAN. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 156—160.)

Der Verf. giebt eine Zusammenstellung der bisher von ihm auf dem Gebiete der Metallkarbide gemachten Beobachtungen. — Bei der hohen Temperatur des elektrischen Schmelzofens löst Gold, Wismut, Blei und Zinn keine
Z. anorg. Chem. XVIII.

Kohle auf; Kupfer und Silber nur eine geringe Menge. Die Platinmetalle nehmen reichlich Kohle beim Schmelzen auf und scheiden sie beim Erkalten wieder als Graphit ab. Eine große Anzahl anderer Elemente bildet unter den gleichen Umständen die Karbide — zum Teil sehr schön krystallisierte Verbindungen. Sie zerfallen in zwei Klassen: 1) Karbide, die bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Wasser zersetzen; 2) Karbide, die gegen Wasser beständig sind. Zu den ersteren, bekannteren, gehören die Verbindungen des Kaliums, Lithiums Li_2C_2 , Calciums, Strontiums, Baryums $\text{R}''\text{C}_2$, Aluminiums C_2Al_4 , Berylliums und der Cergruppe. Die zweite Gruppe umfasst von Metallkarbiden: CMo_2 , CW_2 , CCr_4 und C_2Cr_3 , außerdem die Metalloïdkarbide CSi , CTi , Clr , CVa . — Es bilden sich aus den durch Wasser zersetzlichen Karbiden neben Acetylen, Wasserstoff und Methan noch größere Mengen flüssiger und fester, meist ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Aus dieser Beobachtung zieht der Verf. Schlüsse auf das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen (Petroleum, Methan) in der Natur. Er führt dieselben, zum Teil wenigstens, auf die Einwirkung des Wassers auf die beim Bildungsprozess der Erde entstandenen Metallkarbide zurück. Auch das Auftreten von Kohlenstoffverbindungen (Asphalt u. s. w.) bei vulkanischen Erscheinungen lässt sich auf die gleiche Weise erklären. *Rosenheim.*

Über das Spektrum von Cyan und seine Veränderungen im elektrischen Funken, von W. N. HARTLEY. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 216—221.)

Über Reduktion von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Verhalten des Magnesiums, von A. LIEBEN. (*Monatsh. Chem.* 18, 582.)

Anknüpfend an die früheren Untersuchungen hat der Verf. Reduktionsversuche der Kohlensäure mittels Magnesium ausgeführt. Die früheren Versuche hatten ergeben, dass kein Unterschied in der Reduktionswirkung des auf verschiedene Weise erzeugten naszierenden Wasserstoffes zu konstatieren war. Nur in einem Falle schien der durch platinirtes Magnesium auf eine Natriumphosphatlösung entstehende Wasserstoff in anderer Weise zu wirken, da als Reduktionsprodukt keine Ameisensäure erhalten werden konnte. Da es möglich war, als Ursache hierfür die Bildung von Natriumkarbonat anzunehmen, hat Verf. die Versuche wiederholt unter Bedingungen, bei welchen jedenfalls diese Fehlerquelle ausgeschlossen war. Es wurde indessen wieder die Bildung von nur ganz geringen Spuren Ameisensäure konstatiert, und zwar bei genau denselben Versuchen, bei welchen unter Anwendung von Aluminium anstatt Magnesium beträchtliche Mengen Ameisensäure entstanden waren. Es ergibt sich also ein ganz verschiedenes Verhalten des unter gleichen experimentellen Bedingungen durch Magnesium und Aluminium erzeugten Wasserstoffes. Der Verf. glaubt, dass diese Erscheinung mit den ungleichen Energiemengen, welche das Freiwerden des Wasserstoffes im einen und anderen Falle begleiten, zusammenhängt.

E. Thiele.

Über die magnetische Drehung der Polarisationsenebene des Lichtes in Flüssigkeiten. I. Schwefelkohlenstoff und Wasser, von J. W. RODOCK und W. WATSON. (*Proc. Roy. Soc.* 58, 234—237.)

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Bestimmung der magnetischen Rotation der Flüssigkeiten in absolutem Maß bei verschiedenen Temperaturen auszuführen und den Einfluss der chemischen Natur der Flüssigkeit auf diese Eigenschaft klarzulegen.

Die am Schwefelkohlenstoff ausgeführten Messungen führen zu folgender Gleichung: $\gamma_t = 0.04847 (1 - 0.001696 t)$, wo γ_t die VERDER'sche Konstante (Rotation in Minuten, hervorgebracht durch eine Flüssigkeitssäule, an deren Enden eine magnetische Potentialdifferenz von 1 c.g.s.-Einheit herrscht) bedeutet. — Beim Wasser ergibt sich: $\gamma_t = 0.01811 (1 - 0.0000805 t - 0.00000805 t^2)$. Der Quotient $\frac{\gamma}{\rho}$ (ρ = Dichte der Flüssigkeit) ist beim Wasser bis 20° konstant und steigt von da an langsam bis 100°. Für CS₂ nimmt $\frac{\gamma}{\rho}$ mit steigender Temperatur stark ab. Schließlic sprechen sich die Verf. gegen die Verwendung des Quotienten $\frac{M\gamma}{\rho}$ (Substanz) : $\frac{M\gamma}{\rho}$ (Wasser) als „Molekularrotation“ aus, da die Untersuchungen es wahrscheinlich gemacht haben, daß das Wasser sich, wie in vielen anderen Fällen, ganz abnorm verhält. Rosenheim.

Über das Silicium und die metallischen Silicide, von E. VIGOUROUX. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 6, 153.)

Zusammenfassung der schon nach den einzelnen Abhandlungen referierten Arbeiten (*Z. anorg. Chem.* 14, 211 R.). Die Abhandlung enthält die folgenden Abschnitte: 1) Historisches. Kritisches Studium des amorphen Siliciums von BERZELIUS. 2) Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Kieselsäure. 3) Neues Verfahren zur Darstellung des amorphen Siliciums. 4) Eigenschaften des amorphen Siliciums. 5) Über das kristallisierte Silicium. 6) Über die Analyse des Siliciums. 7) Metalle, die sich nicht mit Silicium verbinden. 8) Metalle, die sich mit Silicium verbinden; Metallsilicide. E. Thiele.

Über die Einwirkung von Schwefel auf Silicium; Darstellung von Silicium, von H. DE CHALMOT. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 871.)

Verf. hatt schon in einer früheren Arbeit kristallinisches Silicium und Kupfersilicid durch Reduktion von Kieselsäure in Gegenwart von Kupfer bei sehr hohen Temperaturen erhalten. Neuerdings hat er Versuche unter Anwendung von Schwefel als Reduktionsmittel ausgeführt und erhielt dabei unter Benutzung von Kupfersilicid eine Steigerung des Gehaltes an freiem Silicium. Ohne Wirkung zeigte sich der Schwefel auf Mangan-, Eisen- und Chromsilicid. Es ergibt sich daraus, daß das Kupfer eine geringere Verwandtschaft zum Silicium besitzt, als die anderen Metalle, was übrigens auch mit der nahen Stellung des Kupfers zum Silber im Einklang steht, dessen Silicid bei hohen Temperaturen leicht zersetzt und in der Kälte schon durch Säuren angegriffen wird. E. Thiele.

Über die Doppelfluoride von Zirkon mit Lithium, Natrium und Thallium, von H. L. WELLS und H. W. FOOTE. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 3, 466—471.)

Frühere Untersuchungen von MARIIGNAC und den Verf. (*Z. anorg. Chem.* 10, 434) über die Doppelfluoride von Zirkon mit Ammonium, Kalium und Cäsium hatten ergeben, daß die Zahl der mit Zirkon sich verbindenden Alkalimoleküle mit steigendem Atomgewicht abnimmt. Um diese Gesetzmäßigkeit weiter zu verfolgen, wurden die Doppelfluoride mit Lithium, Natrium und

Thallium untersucht. Für ersteres trifft die Regel zu, während sich die letzteren abweichend verhalten. Es wurden neu dargestellt: $8\text{TlF}\cdot\text{ZrF}_4$, $5\text{TlF}\cdot 3\text{ZrF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlF}\cdot\text{ZrF}_4$ und $\text{TlF}\cdot\text{ZrF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ferner $5\text{NaF}\cdot 2\text{ZrF}_4$ und $2\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$, sowie $4\text{LiF}\cdot\text{ZrF}_4\cdot\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{LiF}\cdot\text{ZrF}_4$. Folgende Tabelle läßt erkennen, inwieweit die oben erwähnte Regel Gültigkeit hat:

4:1	$4\text{LiF}\cdot\text{ZrF}_4\cdot\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—
3:1	—	$3\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{ZrF}_4$	—	$3\text{KF}\cdot\text{ZrF}_4$	$3\text{TlF}\cdot\text{ZrF}_4$	—
5:2	—	—	$5\text{NaF}\cdot 2\text{ZrF}_4$	—	—	—
2:1	$2\text{LiF}\cdot\text{ZrF}_4$	$2\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{ZrF}_4$	$2\text{NaF}\cdot\text{ZrF}_4$	$2\text{KF}\cdot\text{ZrF}_4$	—	$2\text{CsF}\cdot\text{ZrF}_4$
5:8	—	—	—	—	$5\text{TlF}\cdot 3\text{ZrF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	—
1:1	—	—	—	$\text{KF}\cdot\text{ZrF}_4$	$\left. \begin{array}{l} \text{TlF}\cdot\text{ZrF}_4 \\ \text{TlF}\cdot\text{ZrF}_4\cdot\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{CsT}\cdot\text{ZrF}_4 \\ 2\text{CsF}\cdot 3\text{ZrF}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
2:3	—	—	—	—	—	—
	Lithium.	Ammonium.	Natrium.	Kalium.	Thallium.	Cäsium.

Die neu dargestellten Körper krystallisieren meistens gut, sind aber zum Teil beim Umkrystallisieren zersetzlich.

Rosenheim.

Über die Reindarstellung des Cers, von WYROUBOFF und A. VERNEUIL.
(*Compt. rend.* 124, 1230.)

Das Cerium zeichnet sich vor den ihm nahestehenden Elementen durch die Existenz eines beständigen höheren Oxyds Ce_2O_4 aus, welches basische Salze bildet, auf deren Unlöslichkeit eine der Haupttrennungsmethoden des Cers von den anderen seltenen Erden durch MOSANDER und DEBRAY begründet worden ist. Diese Autoren haben jedoch übersehen, daß neben dem Oxyd Ce_2O_4 ein beständiges intermediäres Oxyd $\text{Ce}_6\text{O}_7 = \text{Ce}_2\text{O}_4\cdot 3\text{CeO}$ existiert, das ebenfalls unlösliche basische Salze bildet. Sind noch andere seltene Erden zugegen, so wird ein komplexes Oxyd gebildet von der allgemeinen Form $\text{Ce}_2\text{O}_4\cdot 3\text{MO}$, in welchem M durch Ce, La, Di in verschiedenen Verhältnissen ersetzt werden kann. Man wird also schwerlich auf diesem Wege, ohne sehr vielfache Wiederholung der Operation, eine reine Cererde erhalten können. Verf. schlagen folgenden Weg ein: Die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Erden werden in warmer Salpetersäure gelöst (falls die Erden mehr als 50% Ceroxyd enthalten, muß mit H_2O_2 oxydiert werden) und die Lösung eingedampft, bis der größte Teil der überschüssigen Säure entfernt ist. Dann wird mit so viel Wasser verdünnt, daß die Lösung ungefähr 4% Oxyd enthält. Nun wird zu der warmen Lösung so viel Ammoniumnitrat zugesetzt, daß auf ungefähr 100 Teile Lösung 5 Teile Nitrat kommen. Hierdurch zersetzt sich das intermediäre Oxyd und das Oxyd Ce_2O_4 wird als basisches Nitrat $\text{Ce}_2\text{O}_4\cdot\text{N}_2\text{O}_5$ gefällt, während die Oxyde des Didyms, Lanthans und Yttriums in Lösung bleiben. Man erhält so 75% der vorhandenen Cererde nebst der Gesamtmenge des vorhandenen Thoriums. Zur Darstellung reiner Cererde kann man nun entweder die noch in der Lösung zurückgebliebenen 25% Cererde benutzen, indem man die gleiche Operation wiederholt, oder man befreit die als Ausgangsprodukte verwendeten Oxalate vorher durch eine der bekannten Methoden, am besten durch Behandlung mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat von Thorium. Das reine Ceroyd ist rein weiß und zeigt, in dieser Weise dargestellt, ein unveränderliches Atomgewicht.

E. Thiele.

Über das Atomgewicht des Cers, von WYROUBOFF und VERNEUIL. (*Compt. rend.* 124, 1300.)

Das Atomgewicht der nach vorstehendem Verfahren gereinigten Cererde wurde von drei Materialien verschiedenen Ursprungs ermittelt. Bestimmt wurde der Wassergehalt und die Schwefelsäure des durch Fällung mit Alkohol gereinigten Sulfats $\text{CeSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Als Mittelwert von 10 Analysen ergab sich die Zahl 92.7

E. Thiele.

Über die Reindarstellung des Ceroxyds, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 124, 1233.)

Im Anschluß an die vorstehend referierte Abhandlung teilt MOISSAN mit, daß er reine, absolut weiße Cererde durch fraktionierte Behandlung von Cerkarbid mit verdünnter Salpetersäure und entsprechende Behandlung der Filtrate erhalten habe.

E. Thiele.

Über die Trennung von Thorium und Zirkonium, von M. DELAFONTAINE. (*Chem. News* 75, 230.)

Verf. hat zur Trennung der beiden Erden mit bestem Erfolg das folgende Verfahren angewandt: Das fein gepulverte Mineral wird im Platintiegel mit dem 12fachen Gewicht an Fluorkalium geschmolzen. Die Schmelze wird dann mit kochendem Wasser behandelt, das einige Tropfen Flußsäure enthält, wobei das Zirkonium als Kaliumfluorzirkonat in Lösung geht. Die unlöslichen Thoriumverbindungen werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt und auf dem üblichen Wege weiter verarbeitet.

E. Thiele.

Über die Darstellung und Eigenschaften des Thoriumkarbids und des geschmolzenen Thoriums, von H. MOISSAN und A. ÉTARD. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 427.)

Die schon von BERZELIUS versuchte Darstellung von Thoriummetall durch Reduktion von Thorerde mit Natrium ergab, wie alle diese Versuche, nur ein stark verunreinigtes Produkt. Nach dem bekannten Verfahren durch Reduktion einer Mischung der Erde mit Kohle im elektrischen Ofen hat der Verf. jetzt ein Karbid und ein dem Gußeisen entsprechendes kohlenstoffhaltiges Metall erhalten. Das Karbid wurde schon nach einer früheren Abhandlung referiert (*Z. anorg. Chem.* 14, 178 R.). Das Karbid enthält ca. 10.5% Kohlenstoff. Durch Veränderung der Verhältnisse der Mischung von Thorerde und Kohle konnte eine Schmelze erhalten werden, die nur 7% Kohlenstoff enthielt. Der Körper zeigt dieselben Eigenschaften, wie die schon früher beschriebenen kohlenstoffhaltigen Metalle derselben Gruppe. Es ist ein äußerst harter und spröder Körper, der durch Erhitzen mit Halogenen die entsprechenden Salze bildet und mit Sauerstoff und Schwefel in der Wärme Verbindungen eingeht. Wasser wird langsam zersetzt.

E. Thiele.

Über kristallisiertes Thoriumnitrat, von OTTO FUSSE. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 115—116.)

Es galt bisher im allgemeinen für sehr schwierig, das Thoriumnitrat im kristallisierten Zustand zu gewinnen. Dampft man jedoch eine wässrige Lösung desselben ein und läßt in der Wärme kristallisieren, so erhält man gut ausgebildete Krystalle von der Zusammensetzung $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die

dem quadratischen System angehören. Neben Schwefelsäure verlieren sie kein Krystallwasser.

Rosenheim.

Beiträge zur Kenntnis einiger seltener Erden, von L. HABER. (*Monatsh. Chem.* 18, 687.)

Der Verf. hat die seltenen Erden hauptsächlich in ihrem Verhalten gegen Chromsäure und Kaliumbichromat, gegen Natriumacetat und Formyat, ferner zu den gewöhnlichen organischen Säuren, Weinsäure, Citronensäure und Apfelsäure näher untersucht. Beim Kochen von angesäuerter Thoriumnitratlösung mit Chromsäure bildet sich ein krystallinischer, orangegelb gefärbter Niederschlag von Thoriumchromat, welches die Zusammensetzung $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ besitzt. — Cer, Lanthan und Didym bilden bei Gegenwart von freier Säure keine Chromate. Zirkon dagegen fällt unter den gleichen Bedingungen in ebenfalls orangegelb gefärbten Flocken, deren Zusammensetzung auf ein basisches Chromat hinwies. Beim Kochen von Thoriumsalzlösungen mit Natriumacetat entsteht ein feinkörniger weißer Niederschlag, während Cer, Lanthan und Didym hierdurch nicht gefällt werden. Letztere Methode eignet sich auch recht gut zum Reinigen von Thorpräparaten. Zirkon wird gleichfalls gefällt, jedoch in gelatinöser Form, die beim Trocknen in eine amorphe Masse von harzartiger Konsistenz übergeht. Das dem Thoriumacetat entsprechende Thoriumformiat bildete sich schwerer und konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Leichter bilden sich bei Siedehitze und hinreichender Konzentration die Verbindungen der Ameisensäure mit Cer, Lanthan und Didym in prächtig krystallisierter Form. Das Zirkon fällt schon bei gelindem Erwärmen der mit ameisen-saurem Natrium versetzten Lösung als flockiger, weißer Niederschlag. Zum Unterschied von den bisher geschriebenen Salzen, die durch Fällung mit freier Säure nicht gebildet werden, wirken Weinsäure, Citronensäure und Apfelsäure als solche direkt fällend auf Thor und Zirkon, dagegen nicht auf Cer, Lanthan und Didym.

E. Thiele.

Über die Löslichkeit von Blei in Ammoniak, von H. ENDEMANN. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 890.)

Sehr abweichende Resultate, welche bei Untersuchung von organischen Säuren auf Blei vor längerer Zeit erhalten waren, führten zu der Vermutung, daß das bei der einen Reihe von Analysen verwandte Ammoniak bleihaltig gewesen war. Verf. untersuchte diese Erscheinung näher und fand, daß Blei, in konz. Ammoniak getaucht, scheinbar keine Veränderung eingeht, daß aber die Lösung einen deutlich nachweisbaren Gehalt an Blei zeigt. Nach dreitägigem Stehen enthält eine derartige Ammoniaklösung 0.0139% Blei; ein Teil des Bleis scheidet sich als weißer Niederschlag ab, während ein anderer Teil in Lösung bleibt, und zwar scheint es hier in Form eines Superoxyds vorhanden zu sein. Von praktischem Interesse dürfte diese Entdeckung insofern sein, daß bei Darstellung von Ammoniakwasser keine Bleigefäße verwandt werden dürfen. Auch Ätzkalk in Lösung wirkt in ähnlicher Weise auf Blei.

E. Thiele.

Über die Reaktionen zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels, von H. C. JENKINS und E. A. SMITH. (*Chem. News* 75, 241.)

Beim starken Erhitzen von Blei in einem Strome von Schwefeldioxyd entstehen sowohl Bleisulfide wie Bleioxyde. HANNAY, welcher diese Reaktionen

studierte (*Chem. News* 70, 43), fand, als er Luft über erhitzten Bleiglanz leitete, daß nur die Hälfte des angewandten Bleis im Rückstand enthalten ist. Er glaubt, daß sich eine flüchtige Verbindung PbS_2O_3 bildet. Nach Versuchen der Verf. ergab sich, daß das Verhältnis des zurückbleibenden Bleis zu dem flüchtigen nicht konstant ist. Über die Gleichgewichtszustände bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Blei beschreiben die Verf. verschiedene Versuche, die jedoch noch zu keinem definitiven Resultat geführt haben. *E. Thiele.*

Über einige Verbindungen von Bleijodid mit anderen metallischen oder organischen Jodiden, von A. MOSNIER. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 374.)

Verf. hat die Reihe der Doppelverbindungen des Bleijodids mit anderen metallischen und organischen Jodiden besonders in thermochemischer Beziehung eingehend untersucht und beschreibt 26 neue Doppelverbindungen, mit denen er die große Zahl der schon bekannten ähnlichen Verbindungen vervollständigt hat. Von allgemeinerem Interesse ist die Thatsache, daß Thalliumjodid kein dem Blei analoges Doppeljodid giebt. Weiter konnten zu den schon bekannten Doppeljodiden des Baryums und den vom Verf. dargestellten Doppeljodiden keine analogen Verbindungen des Bleis gefunden werden, was nach der Stellung des Bleis im periodischem System wohl nicht zu erwarten gewesen wäre.

E. Thiele.

Gruppe V: Stickstoff und Analoga.

Über die elektrische Absorption des Stickstoffes durch Kohlenstoffverbindungen, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 35.)

Über die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser bei Temperaturen unter 0°, von J. W. MALLET. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 804.)

Bei einem Atmosphärendruck von 743—744.5 mm löst 1 g Wasser bei -10° 1.115 g, bei -20° 1.786 g, bei -30° 2.781 g, bei -40° 2.946 g Ammoniak.

E. Thiele.

Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure, von A. HANTSCH und LUDWIG KAUFMANN. (*Lieb. Ann.* 292, 317—340.)

Von den vielen, für die Darstellung der untersalpetrigen Säure vorgeschlagenen Methoden giebt außer der neuerdings von PILOTY publizierten nur die Reduktion von Nitriten mit Natriumamalgam einigermaßen befriedigende Ausbeuten. — Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Silberhyponitrits wurde Natriumnitrit in stark alkalischer Lösung unter starker Kühlung mit Natriumamalgam langsam versetzt, das neben dem Hyponitrit gebildete Hydroxylamin durch HgO zerstört und die Lösung nach dem Neutralisieren mit HNO_3 durch $AgNO_3$ gefällt. Entgegen älteren Angaben ist das Salz nicht explosiv. Durch Eintragen des Silberhyponitrits in mit Chlorwasserstoff völlig gesättigten absolut wasserfreien Äther wurde eine Lösung der freien untersalpetrigen Säure erhalten, die beim äußerst vorsichtigen Verdunsten weiße Krystallblättchen, die reine Säure, hinterließ. Die letztere ist sehr explosiv und ließ sich infolgedessen nicht analysieren. Das Molekulargewicht wurde aus der Gefrierpunktniedrigung einer wässrigen Lösung bestimmt; es ergab sich hieraus die Formel $H_2N_2O_2$. Beim Titrieren einer wässrigen Lösung mit Alkalien unter Anwendung von Phenolphthalein tritt bereits Rotfärbung ein,

wenn die Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Basismenge verbraucht ist. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung der untersalpetrigen Säure wurde das saure Ammonsalz $\text{NH}_4\text{—ON:N—OH}$ als ein sehr zersetzlicher Körper gewonnen. Das neutrale Salz konnte nicht erhalten werden. Aus Silberhyponitrit und Benzyljodid liefs sich leicht der Benzylester darstellen; das Molekulargewicht dieses schön krystallisierenden Körpers stimmt auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON:NOC}_7\text{H}_7$. — Der Zerfall der untersalpetrigen Säure erfolgt nicht glatt in N_2O und H_2O , sondern es bilden sich durch Nebenreaktionen noch HNO_2 und HNO_3 sowie NH_3 . Infolgedessen ist die Anwendung der Gleichung der monomolekularen Reaktionen, $c = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, auf den Zerfall der untersalpetrigen Säure nicht möglich, wie durch den Versuch bestätigt wird. Aus der geringen Leitfähigkeit folgt, dafs die untersalpetrige Säure nur sehr schwach ist. Ihre nur ganz angenähert zu bestimmende Dissoziationskonstante ist etwa von der Gröfsenordnung der der Kohlensäure. — Die Leitfähigkeit des Dinatriumhyponitrits läfst auf eine weitgehende hydrolytische Spaltung schliessen. — Zum Vergleich mit der untersalpetrigen Säure wurde das isomere Nitramid einer Untersuchung unterzogen. Das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht stimmt auf die Formel $\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_2$, die Leitfähigkeit ist kleiner als bei jener; also ist auch das Nitramid nur eine schwache Säure. Versuche, die beiden nach der Annahme des Verf. stereoisomeren Körper in einander überzuführen, führten zu keinem Resultat. *Rosenheim.*

Zur Isomerie der Verbindungen N_2O_2 , von A. HANTSCH. (*Lieb. Ann.* 292, 340—358.)

Der Verf. sucht den Nachweis zu führen, dafs das von THIELE entdeckte Nitramid ein Stereoisomeres der untersalpetrigen Säure sei. Ersteres sei die Syn-, letzteres die Antiverbindung. Eine Strukturisomerie, wie man sie bisher zwischen den beiden Körpern angenommen, hält der Verf. überhaupt in der anorganischen Chemie für ausgeschlossen. *Rosenheim.*

Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure, von EDWARD DIVERS. (*Lieb. Ann.* 295, 366—370.)

Der Verf. nimmt die Entdeckung der untersalpetrigen Säure, die von verschiedenen Autoren MAUMENÉ zugeschrieben wurde, für sich in Anspruch. *Rosenheim.*

Über die Leitfähigkeit des Nitramids, von E. BAUR. (*Lieb. Ann.* 296, 95—100.)

Die Leitfähigkeit des Nitramids wurde an ganz reinem Material niedriger gefunden, als die von HANTSCH und KAUFMANN ermittelten Werte. Auch wurde eine ganz regelmäfsige Zunahme mit der Verdünnung beobachtet. Die abweichenden Resultate von HANTSCH und KAUFMANN führt der Verf. auf einen minimalen Gehalt des Materials an HNO_2 zurück. Zum Vergleich wurde eine Leitfähigkeitsbestimmung der Essigsäure ausgeführt, aus der sich ergibt, dafs dieselbe etwa 5—6mal so stark als das Nitramid ist. Die Differenz in der Leitfähigkeit von Nitramid und untersalpetriger Säure soll für Strukturisomerie beider sprechen. *Rosenheim.*

Zur Konstitution des Nitramids, von JOHANNES THIELE. (*Lieb. Ann.* 296, 100—110.)

Die Formel $\text{NH}_2\text{—NO}_2$ resp. die tantomere Form $\text{HN}=\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ wird für das

Nitramid entgegen den Anschauungen HANSCH's aufrecht erhalten. *Rosenheim.*

Bemerkungen über Nitramid, von A. HANTSCH. (*Lieb. Ann.* 296, 111—119.)

Polemik gegen die Leitfähigkeitsbestimmungen BAUR's am Nitramid (*Lieb. Ann.* 296, 95—100) und die Constitutionserklärungen dieses Körpers von THIELE (*Lieb. Ann.* 296, 100—110). *Rosenheim.*

Über Nitrogurete, von H. PAULI. (*Zeitschr. Elektrochem.* 4, 137.)

GROVE hat im Jahre 1841 eine Reihe von merkwürdigen Metallstickstoffverbindungen beschrieben, die er auf elektrolytischem Wege erhalten haben wollte und der er den obigen Namen beilegte. Der Verf. hat die Versuche wiederholt, konnte die Angaben von GROVE jedoch nicht bestätigen, da in keinem Falle Verbindungen zwischen Stickstoff und Metallen nachgewiesen werden konnten. Der Irrtum GROVE's beruht darauf, daß das abgeschiedene Metall Gase mechanisch eingeschlossen hielt und dadurch ein schwammiges, an das Ammoniumamalgam erinnerndes Aussehen erhalten hatte. *E. Thiele.*

Über einige Reaktionen des Phosphams, von R. VIDAL. (*Mon. scient.* [4] 11, 571.)

Beim Erhitzen des Phosphams PN_2H auf Rotglut in Gegenwart von Alkalikarbonaten entstehen Alkalicyanate. Unter gleichzeitiger Anwendung eines Reduktionsmittels wie Kohle werden Cyanalkalien gebildet. Bei Gegenwart von Eisen und Schwefel entstehen Ferrocyanide, resp. Sulfoeyanide. Erhitzt man das Phospham mit Alkalioxalaten, so wird Cyanwasserstoff gebildet. Mit einwertigen Alkoholen reagiert das Phospham unter Bildung sekundärer Amine; zweiwertige Alkohole werden vollständig reduziert; so entsteht aus Glykol Acetylen. *E. Thiele.*

Über die Phosphorsäure und die Bestimmung derselben, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 190.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* 16, 317 R.

Über die Umformung der Pyrophosphorsäure, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 197.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* 16, 317 R.

Zur Geschichte der Metaphosphorsäure, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 204.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* 16, 317 R.

Über Verteilung von Phosphorsäure in Äther und Wasser bei niedrigen Temperaturen. Teilungskoeffizient, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 11, 210.)

Siehe *Z. anorg. Chem.* 16, 317 R.)

Über die Chlornitride des Phosphors, von H. N. STOKES. (*Amer. Chem. Journ.* 19, 782.)

Nach einer früheren Abhandlung (*Amer. Chem. Journ.* 17, 275) über diesen Gegenstand wurden die Chlornitride des Phosphors durch Destillation von

Phosphorpentachlorid mit einem Überschuss von Ammoniak dargestellt und durch fraktionierte Destillation bestimmt. Verf. hat nun gefunden, daß durch Ausführung dieser Operation in geschlossenen Röhren unter Druck eine weit bessere Ausbeute an diesen Produkten erhalten werden kann. Die bisher dargestellten Verbindungen dieser Klasse sind die folgenden:

	Schmelzpunkt	Siedepunkte: 13 mm Druck	Siedepunkte: 760 mm Druck
Triphosphonitrilchlorid (PNCl ₂) ₃	114°	127°	256.5°
Tetraphosphonitrilchlorid (PNCl ₂) ₄	123.5°	188°	328.5°
Pentaphosphonitrilchlorid (PNCl ₂) ₅	41°	223—224°	polymerisiert
Hexaphosphonitrilchlorid (PNCl ₂) ₆	91°	261—263°	"
Heptaphosphonitrilchlorid (PNCl ₂) ₇	-18°	289—294°	"
Polyphosphonitrilchlorid (PNCl ₂) _X	unter Rotglut	zerfällt unter Destillation	zerfällt

Außerdem wurde noch ein flüssiger Rückstand erhalten, welcher die gleiche empirische Zusammensetzung hatte und eine kleine Menge eines Chlornitrids P₃N₇Cl₆, welche Verbindung nicht in die obige Reihe gehört. Eine der charakteristischsten Eigenschaften dieser Phosphorchlornitride ist ihre Polymerisationsfähigkeit. Sie gehen beim Erhitzen auf 250—350° in eine gelatinöse Masse über; dieselbe besitzt ein sehr hohes Molekulargewicht und bildet einen elastischen, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslichen Körper. Bei weiterem Erhitzen zerfällt diese Verbindung wieder und läßt sich dann destillieren, indem dabei, je nach den Versuchsbedingungen, die ganze obige Reihe der Phosphorchlornitride erhalten wird. Die Körper sind mehr oder weniger leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Gasolin löslich und lassen sich aus denselben durch Umkrystallisieren rein darstellen. Einige lassen sich auch durch fraktionierte Destillation reinigen.

E. Thiele.

Beitrag zur Geschichte der Phosphorjodide, von A. Besson. (Compt. rend. 124, 1346.)

Die beiden Phosphorjodide PJ₃ und P₂J₄ können durch direkte Einwirkung der Elemente in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff erhalten werden. P₂J₄ krystallisiert dabei leicht in reiner Form aus. PJ₃ ist sehr leicht löslich, und stellt man dasselbe besser dar durch Wechselwirkung von PCl₃ und Jodwasserstoff in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

E. Thiele.

Über die Kaliumsulfantimonite, von Pougët. (Compt. rend. 124, 1445.)

Durch Lösen von Antimonsulfid in Schwefelalkali und Verdampfen im Vakuum erhielt DITTE die Verbindungen Sb₂S₃K₄ und Sb₄S₇K₂·3H₂O. Durch Anwendung von Lösungen im Verhältnis von Sb₂S₃·3K₂S resp. Sb₂S₃·2K₂S gelang es dem Verf., das noch unbekannt normale Sulfantimonit SbS₂K₂ und das auf anderem Wege von DITTE schon dargestellte Metasulfantimonit SbS₂ zu erhalten. Das erstere bildet weiße, das zweite rote Krystallnadeln.

E. Thiele.

Über Silbersulfantimonite, von POUGET. (*Compt. rend.* 124, 1518.)

Durch Umsetzung des oben beschriebenen normalen Kaliumsulfantimonits mit Silbernitrat wurden die Verbindungen SbS_2Ag_2 (schwarzer Niederschlag) und $\text{SbS}_2\text{Ag}_2\text{K}$ (gelb, krystallinisch) erhalten.

E. Thiele.

Über einige Halogendoppelverbindungen von Cäsium und Rubidium, von

H. L. WELLS und H. W. FOOTER. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [4] 3, 461—465.)

Auf Grund genauer Analysen schlagen die Verf. vor, die Formeln für die von REMSEN und SAUNDERS beschriebenen Verbindungen $23\text{RbCl}\cdot 10\text{SbCl}_5$ und das analoge Kaliumsalz abzuändern in $7\text{RbCl}\cdot 3\text{SbCl}_5$, resp. in $7\text{KCl}\cdot 3\text{SbCl}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$. — Beim Umkrystallisieren der Rubidiumverbindung aus sehr verdünnter Salzsäure erhielten sie ein Oxychlorid $2\text{RbCl}\cdot \text{SbCl}_5\cdot \text{SbOCl}$. — Die Formeln für REMSEN und BRIGHAM's Cäsiumwismutdoppelchloride $3\text{CsCl}\cdot \text{BiCl}_3$ und $3\text{CsCl}\cdot 2\text{BiCl}_3$ werden bestätigt, dagegen konnte nur ein entsprechendes Jodid $3\text{CsJ}\cdot 2\text{BiJ}_3$ isoliert werden.

Rosenheim.

Über den elektrischen Widerstand des Wismuts bei der Temperatur der flüssigen Luft, von JAMES DEWAR und J. A. FLEMING. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 72—75.)

Eine frühere Arbeit der Verf. über die Veränderung des Leitungswiderstandes von (auf chemischem Wege dargestellten) reinem Wismut bei niedrigen Temperaturen hatte zu dem merkwürdigen Resultat geführt, daß derselbe bei -80° ein Minimum erreicht und bei weiterer Abkühlung wieder steigt. Mit elektrolytisch dargestelltem reinen Wismut wurden die Versuche wiederholt, und es zeigte sich, daß bei diesem die Abnahme des Widerstandes bis zu den niedrigsten erreichten Temperaturen ganz regelmäßig erfolgt, wie es auch dem allgemeinen Gesetz entspricht. Die früheren abweichenden Resultate sind also auf geringe Verunreinigungen des Wismuts zurückzuführen. — Weiterhin wird gezeigt, daß die Änderung, die ein starkes magnetisches Feld auf die Leitfähigkeit des Wismuts ausübt, mit der Temperatur sehr variiert. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Widerstand durch ein magnetisches Feld von 2750 c.g.s.-Einheiten von 1.679 auf 1.792 erhöht, während bei -202° ein gleichstarkes Feld den Widerstand von 0.5723 auf 2.6801, also auf das $4\frac{1}{2}$ -fache erhöht. Die Versuche sollen mit sehr starken magnetischen Feldern fortgesetzt werden.

Rosenheim.

Über den elektrischen Widerstand von elektrolytischem Wismut bei niedrigen Temperaturen und im magnetischen Feld, von JAMES DEWAR und J. A. FLEMING. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 425—432.)

Der elektrische Widerstand von elektrolytisch dargestelltem Wismut, das bei verschiedenen Temperaturen (von $+19$ bis -203°) dem Einfluß sehr verschieden starker magnetischer Felder ausgesetzt werden konnte, wurde in zahlreichen Fällen gemessen. Das — bereits in einer vorigen Arbeit ange deutete — Resultat war, daß der Widerstand des Wismuts ganz regelmäßig mit der Temperatur abnimmt, daß aber durch ein magnetisches Feld der Widerstand beträchtlich wächst, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. So kann durch ein passend gewähltes magnetisches Feld die durch Abkühlung hervorgerufene erhöhte Leitfähigkeit wieder auf ihr normales Maß

zurückgebracht werden. Das Wismut verhält sich sehr abweichend von den anderen Metallen, auf die ein magnetisches Feld nur einen geringen Einfluss ausübt.

Rosenheim.

Gruppe VI: Sauerstoff und Analoga.

Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz,
VON LUDWIG MOND, WILLIAM RAMSAY UND JOHN SHIELDS. (*Proc. Roy. Soc.* 58, 242—243.)

Über die magnetische Permeabilität von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft, VON J. A. FLEMING UND J. DEWAR. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 283—296.)

Über die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft, VON J. A. FLEMING UND J. DEWAR. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 358—367.)

Über das Ozon, seine industrielle Darstellung und sein Anwendungsgebiet, VON A. E. ANDREOLI. (*Mon. scient.* [4] 11, 785.)

Über die Rolle der Peroxyde in den Erscheinungen langsamer Oxydation, VON A. BACH. (*Mon. scient.* [4] 11, 479.)

Verf. beschreibt die Bildung von Peroxyden durch Oxydation an der Luft, besonders in Beziehung auf den Mechanismus der Oxydation im Tierkörper.

E. Thiek.

Über die Bestimmung des Brechungsexponenten verschiedener Substanzen für elektrische Strahlen. I. Brechungsexponent des Schwefels, VON J. C. BOSE. (*Proc. Roy. Soc.* 59, 160—167.)

Der Verf. verwendet die Methode der Totalreflexion für die Bestimmung der Brechungsexponenten undurchsichtiger Substanzen für elektrische Strahlen. Der zu untersuchende Körper wurde in Form zweier Halbcylinder gebracht, die auf einem mit Teilkreis versehenen drehbaren Tisch mit ihren Durchschnittsflächen nahe an einander gestellt waren. Im Fokus des einen Halbcylinders P befand sich der Funkengeber O ; im Fokus des zweiten Q der „Empfänger“ O' . Die von O kommenden Strahlen wurden durch P parallel gemacht, passierten so die Luftschicht zwischen P und Q und trafen, durch letzteren wieder konvergent gemacht, auf O' , der in den Stromkreis einer Kupfer-Eisenzelle und eines Galvanometers eingeschaltet war. Letzteres gab einen Ausschlag, solange die elektrischen Strahlen O' erreichten. Durch Drehen des Tisches konnte nun der Einfallswinkel der Strahlen für die Luftschicht so vergrößert werden, daß sie nicht mehr austreten konnten, sondern in P total reflektiert wurden. In diesem Punkte gab das Galvanometer plötzlich keinen Ausschlag mehr. Durch Zurückdrehen des Tisches konnte leicht der zweite Punkt bestimmt werden, wo Totalreflexion eintrat. Die Hälfte des Drehungswinkels ist der Grenzwinkel. Für Schwefel wurde nach dieser Methode aus einer größeren Zahl von Ablesungen der Grenzwinkel zu $35^{\circ} 22'$ gefunden, woraus sich der Brechungsexponent berechnet zu $\mu = 1.73$.

Rosenheim.

Über die Darstellung und Anwendung der Persulfate in der Industrie,
VON H. MARSHALL. (*Mon. scient.* [4] 11, 818.)

Tellurerzeugung auf der K. ung. Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn, von J. FARRAKY. (Zeitschr. angew. Chem. 1897, 11.)

Die tellurhaltigen Erze werden in kochende, konz. Schwefelsäure eingetragen und ca. 6 Stunden unter beständigem Umrühren damit gekocht. Die Masse nimmt schliesslich Syrupskonsistenz an. Ungelöst bleibt neben der Kieselsäure nur das Gold. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt, und dann die tellurhaltige Flüssigkeit vom Rückstande durch Filtrieren getrennt. Der Rückstand, der alles Gold und Silber enthält, wird auf diese Metalle verarbeitet, in der Lösung wird das Tellur durch schweflige Säure ausgefällt. Der so gewonnene Niederschlag, der 72—75% Te enthält, kann durch Wiederholung der Operation nicht mehr angereichert werden; er wird deshalb direkt in den Handel gebracht. *Rosenheim.*

Über die Verbindung des Tellurjodids und -Bromids mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren, von R. METZNER. (Compt. rend. 124, 1448.)

Verf. bespricht die Verbindungen: $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_4 \cdot \text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$.

E. Thiele.

Über die Einwirkung von Tellur-Chlorid und -Fluorid auf die entsprechenden Halogensäuren, von R. METZNER. (Compt. rend. 125, 23.)

In gleicher Weise, wie Verf. Tellur-, Jod- und Bromhydrate dargestellt hat, erhält er auch das Chlor- und Fluorhydrat. Das Tellurchlordichlorhydrat besitzt die Zusammensetzung $\text{TeCl}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und bildet feine citronengelbe, leicht zersetzliche Nadeln. Das Tellurfluorid bildet verschiedene basische Fluorhydrate, von denen die Verbindungen $2\text{TeFl}_4 \cdot 3\text{TeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TFl}_4 \cdot \text{TeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden. Das neutrale Fluorhydrat konnte nicht erhalten werden. Beim Abkühlen auf -70° wurde eine Krystallisation beobachtet, doch waren diese Krystalle reines Tellurfluorid. *E. Thiele.*

Zur Kenntnis des Chromsulfids und der Sulfochromite, von R. SCHNEIDER. (Journ. pr. Chem. 56, 401.)

Nach BERZELIUS erhält man Chromsulfid, wenn man Chromoxyd mit Schwefelleber bei sehr hohen Temperaturen zusammenschmilzt und der erkalteten Schmelze durch Auslaugen mit Wasser das Schwefelalkali entzieht. Es zeigt sich jedoch, daß hierbei in der Hauptsache nicht Chromsulfide, sondern Sulfochromite entstehen. Diese Körper, welche zum Teil sehr schön krystallisieren, hat Verfasser des näheren untersucht. Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von chromsaurem Kali, kohlensaurem Kali und Schwefel im bedeckten Tiegel und Auslaugen der erkalteten Schmelze, erhält man in der abfiltrierten Lösung rötlich blaugraue Krystallblätter, welche die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{S}_7$ besitzen und also als Kaliumsulfidichromit bezeichnet werden müssen. Durch konzentrierte Salpetersäure und Königswasser wird der Körper beim Erhitzen unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Alkalien greifen ihn dagegen nicht in bemerkenswerter Weise an. Erhitzt man die Krystalle im Wasserstoffstrom, so gehen sie unter Beibehaltung der Krystallform und des Glanzes in eine stahlgraue Verbindung über, welche die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{S}_8$ zeigt und als eine lose Verbindung von Kaliumsulfschromid mit Chromsulfür angesehen werden kann.

Durch verdünnte Salzsäure wird dem Kaliumsulfodichromit in der Kälte und unter Abschlufs der Luft der ganze Gehalt an Alkali entzogen und es bildet sich dann die freie Sulfochromsäure, die jedoch schon durch Berührung mit der atmosphärischen Luft sofort zersetzt wird. Es entsteht dabei die Verbindung Cr_4S_7 . In gröfserer Reinheit gelangt man zu dieser Verbindung, wenn man die verdünnte Salzsäure bei Gegenwart von Luft auf das Kaliumsulfodichromit einwirken läfst. Beim mäfsigen Erhitzen dieser Schwefelverbindung im Kohlensäurestrom giebt sie $\frac{1}{7}$ ihres Schwefelgehaltes ab und es bleibt reines Chromsulfid Cr_2S_3 zurück. Auch durch Modifikation des BERZELIUS'schen Verfahrens konnte der Verf. ziemlich reines Chromsulfid erhalten.

Bei Anwendung von Natriumkarbonat wurde unter gleichen Bedingungen das Natriumsulfochromit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ erhalten. Die Verbindung krystallisiert in dünnen, blättrigen, diamantglänzenden Kryställchen, von sehr schöner Form mohnroter Farbe. Das Verhalten derselben ist ähnlich wie das des Kaliumsalzes. Durch Versetzen des Natriumsulfochromits mit Lösungen von Salzen der Schwefelmetalle erhielt Verf. die Sulfochromite des Silbers, des Kupfers und des Bleis.

E. Thiele.

Über die Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff,
von M. GUICHARD. (*Compt. rend.* 125, 26.)

Verf. hat Versuche ausgeführt bez. der Temperatur, bei welcher die Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch reinen Wasserstoff stattfindet. Es ergibt sich, dafs unterhalb einer Temperatur von 470° direkt das Dioxyd Mo_2O_3 entsteht, ohne Bildung der intermediären Oxyde Mo_2O_5 und Mo_2O_{12} .

E. Thiele.

Gruppe VII: Fluor und Analoga.

Untersuchung des DEAKON'schen Chlordarstellungsverfahrens, von G. LUNGE
und Ed. MARMIER. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 105—115.)

Die vorliegende Untersuchung bezweckt, die folgenden Punkte im DEAKON'schen Verfahren zu studieren: 1. Einflufs des Mischungsverhältnisses von HCl und O ; 2. Einflufs der Temperatur; 3. Einflufs des Feuchtigkeitsgehaltes der verwendeten Gase. Aus den sehr zahlreichen, mit teils trockenen, teils feuchten HCl -Luft und HCl -Sauerstoffgemischen angestellten Versuchen ergibt sich, dafs mit zunehmendem HCl -Gehalt — wie theoretisch vorauszu-
sehen — die Zersetzung herabgeht. Sauerstoff wirkt im allgemeinen besser als Luft. Die Feuchtigkeit drückt zwar die Chlorbildung herab, doch würde es aus ökonomischen Gründen nicht praktisch sein, die Gase zu trocknen. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 450 — 460° . — Eine tabellarische Zusammenstellung des umfangreichen Zahlenmaterials findet sich in Ed. MARMIER's Dissertation (Zürich 1897).

Rosenheim.

**Untersuchungen über das MOND'sche Nickelverfahren zur Darstellung
von Chlor,** von G. LUNGE und Ed. MARMIER. (*Zeitschr. angew. Chem.*
[1897] 5, 137—138.)

Die Zersetzung eines HCl -Luftgemisches durch Nickelchlorid zur Darstellung von Chlor beginnt bei 400° und ist am besten (54%) bei 650° ; doch

sublimiert bei dieser Temperatur eine große Menge der Kontaksubstanz aus dem Rohr hinaus, so daß ein kontinuierlicher Betrieb nicht stattfinden kann. Arbeitet man nach MOND'S Angaben, daß also zunächst Nickelchlorid durch Luft zersetzt und dann das entstandene Nickeloxyd durch HCl wieder regeneriert wird, so erhält man zwar gute Ausbeuten an Chlor (bis 91%), doch nimmt die Aufnahmefähigkeit der Kontaksubstanz für HCl bald stark ab, so daß aus diesem Grunde eine Verwendung des genannten Verfahrens im Großbetriebe nicht möglich erscheint, wie es sich denn auch tatsächlich nie bewährt hat.

Rosenheim.

Über die Einwirkung des Lichtes auf Mischungen von Chlor und Wasserstoff, von A. GAUTIER und H. HÉLIER. (*Compt. rend.* 124, 1276.)

Die Verf. haben ihre Versuche (*Z. anorg. Chem.* 14, 198 R.) fortgesetzt und die Einwirkung starker künstlicher Lichtquellen und des Sonnenlichtes auf Gemische von Chlor und Wasserstoff untersucht. Die Gegenwart von Wasser begünstigt die Bildung von Salzsäure. Den gleichen Einfluß scheint ein Überschufs eines der beiden Gase zu haben. Die Wirkungsweise des weißen Lichtes auf labile Gasgemenge unterscheidet sich von derjenigen der Wärme. Bei letzterer ist das Reaktionsmaximum sehr schnell erreicht, bei der Einwirkung des Lichtes steigt die Intensität der Wirkung sehr langsam. Die Reaktion des Lichtes wird im Verhältnis der Menge der entstehenden Salzsäure verlangsamt, aber nicht aufgehoben.

E. Thiele.

Über das Dissoziationsspektrum geschmolzener Salze. Metalloide: Chlor, Brom, Jod, von A. GRAMONT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 10, 145.)

Verf. hat nach der früher beschriebenen Methode (*Z. anorg. Chem.* 12, 63, 407 R. 14, 200, 219, 224 R.) das Spektrum der 3 Halogene in den Spektren geschmolzener Metallsalze untersucht. Die gefundenen Zahlen wurden mit den Angaben von SALLET verglichen und nur geringe Unterschiede beobachtet. Die charakteristischsten Linien der Spektren der 3 Metalloide liegen im Grün und Blau und zwar nimmt die Kompliziertheit des Spektrums vom Chlor zum Jod zu, entsprechend dem steigenden Atomgewicht.

E. Thiele.

Über unterjodige Säure und deren Salze, von R. L. TAYLOR. (*Chem. News* 76, 17.)

Die bekannte Entstehung der unterjodigen Säure und deren Salze durch Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von Jodid in Wasser wurde zuerst von SCHÖNBEIN beschrieben. Die Lösung bleichte Indigo ebenso wie die auf gleiche Weise mit Chlor- und Bromwasser erhaltenen Verbindungen; sie färbte auch eine Lösung von Jodkaliumstärke und gleichfalls Stärke selbst. Er erklärte den Vorgang nach folgender Gleichung: $J_2 + 2KOH = KJ + KOJ + H_2O$; das gebildete Kaliumhypoiodid zerfällt dann weiter in folgender Weise: $3KOJ = 2KJ + KJO_3$.

Die Richtigkeit der ersten Gleichung konnte Verf. nachweisen, indem er die Menge an gebildetem Hypoiodid durch die bleichende Wirkung desselben auf Indigo bestimmte; ein Überschufs an Alkali darf dabei nicht zugegen sein. Eine fast theoretische Ausbeute an Hypoiodid erhält man bei Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von Jod in destilliertem Wasser. Geringere Ausbeute, jedoch konzentriertere Lösungen, von Hypoiodid lassen sich darstellen

durch Einwirkung von Alkalien auf in Wasser suspendiertes fein zerteiltes Jod. Bei Einwirkung von Alkali auf eine Jodkaliumlösung entsteht nur wenig Hypojodid, weil dieses mit dem Jodkalium wieder in umgekehrtem Sinne reagiert. Freie unterjodige Säure wird dargestellt durch Einwirkung von wässriger Jodlösung auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd und zwar in einer Ausbeute von ca. 80—90 %. Die Angaben über diese Reaktion waren bisher widersprechend, da die freie unterjodige Säure ein bedeutend geringeres Bleichvermögen auf Indigo besitzt als die Hypojodide; es wirkt nämlich dabei der entstandene Jodwasserstoff auf die noch vorhandene unterjodige Säure reduzierend ein. Setzt man indessen der Lösung zunächst Alkali zu, so wirkt die ganze Menge der vorhandenen unterjodigen Säure bleichend auf Indigo-lösung ein. Auch durch Schütteln von wässriger, Jod enthaltender Jodlösung mit Lösungen von Silbersulfat oder mit Silberkarbonat läßt sich, jedoch nicht in so guter Ausbeute, unterjodige Säure darstellen, E. Thiele.

Über die Verflüssigung des Fluors, von H. MOISSAN und J. DEWAR. (Compt. rend. 124, 1202.)

Aus den physikalischen Eigenschaften vieler Fluorverbindungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Verflüssigung des Fluors erst bei sehr niedriger Temperatur eintritt. So ist z. B. Chlorsilicium bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, während Fluorsilicium ein gasförmiger Körper ist. Den gleichen Unterschied finden wir bei den organischen Fluorverbindungen: Acetylchlorid siedet bei +12°, Acetylfluorid bei -32°. Andererseits nähert sich das Fluor, obgleich es an der Spitze der Halogene steht, doch in seinen Eigenschaften vielfach dem Sauerstoff.

Das für die beschriebenen Versuche verwandte Fluor wurde durch Elektrolyse von in Flußsäure gelöstem Fluorkalium hergestellt. Durch Abkühlung mittels fester Kohlensäure und zwei Vorlagen mit wasserfreiem Fluornatrium wurde das Gas von mitgerissener Flußsäure befreit und nun in den Verflüssigungsapparat geleitet. Dieser bestand aus einem kleinen Glaszylinder, an dessen oberen Ende eine doppelwandige Platinröhre angeschmolzen war. Durch die äussere, ringförmige Röhre strömte das Fluor in den Glaszylinder und verlief denselben durch die innere Röhre. Der ganze Apparat wurde gekühlt durch flüssigen Sauerstoff. Bei ruhigem Sieden des letzteren (-183°) verdichtete sich das Fluor nicht. Es zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß bei dieser niedrigen Temperatur das Fluor seine chemische Aktivität verloren hatte: Das Glas wurde nicht mehr angegriffen. Bringt man den Sauerstoff zu kräftigem Sieden durch Evakuieren, so bemerkt man eine Verflüssigung des Fluors, und nach Verschließen des Abzugsrohres füllt sich der Glaszylinder allmählich mit einer gelblichen Flüssigkeit, deren Farbe derjenigen einer meterdicken Schicht von gasförmigem Fluor gleichkommt. Das Fluor verflüssigt sich also bei einer Temperatur von -185°.

Eigentümlich sind die chemischen Eigenschaften des Fluors bei dieser niedrigen Temperatur. Glas wird, wie erwähnt, nicht angegriffen. Silicium, Bor, Schwefel, Eisen, in flüssigem Sauerstoff gekühlt, verbrennen nicht in einer Atmosphäre von Fluorgas. Jod wird aus seinen Salzen nicht ausgeschieden. Nur die Verwandtschaft zum Wasserstoff scheint noch rege zu sein, denn Benzol wird unter Feuererscheinung zersetzt. Beim Einleiten von Fluor in

flüssigen Sauerstoff entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, der sich abfiltrieren läßt, und dann, sobald die Temperatur steigt, unter Feuererscheinung zersetzt wird. Die Untersuchung dieses Körpers wird fortgesetzt. *E. Thiele.*

Über die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure, von J. ZELLNER. (*Monatsh. Chem.* 18, 749.)

Der Verf. beschreibt einen Apparat, der den Zweck verfolgt, aus einem undurchsichtigen oder nicht zu kalibrierenden Gefäß bestimmte Flüssigkeitsmengen abfließen lassen zu können. Es geschieht dies in der Weise, daß das undurchsichtige, in diesem Falle aus Hartgummi bestehende Gefäß durch einen Schlauch mit einem zweiten Röhrengefäß verbunden ist, in welches aus einer Burette soviel Wasser einfließt, wie der aus dem undurchsichtigen Gefäß entnommenen Flüssigkeit entspricht. *E. Thiele.*

Über die Manganimolybdate, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 125, 29.)

Beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Ammoniummolybdat mit einem Mangansalz entsteht ein gelber Niederschlag, der in Wasser suspendiert und mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt wird. Die violette Farbe des Permanganats verschwindet sofort, indem die Lösung die rote Farbe des Manganimolybdates annimmt und zugleich Braunstein ausfällt. Die Manganimolybdate sind rot gefärbte Salze, die leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind und gut krystallisieren. Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zersetzen sich aber beim Erhitzen. Die folgenden Salze werden beschrieben: Ammoniumsalz: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, schöne rote Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich. Kaliumsalz: $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kleine rote Krystalle, in kaltem Wasser unlöslich. Natriumsalz: $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, große blutrote Krystalle, leicht löslich. Durch Fällung der Baryumsalze mit Schwefelsäure und Eindampfen des rotgefärbten Filtrates erhält man eine glänzende schwarze Masse von glasigem Bruch, welche Manganimolybdänsäure darstellt. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich und besitzt die Formel $\text{MnO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *E. Thiele.*

Gruppe VIII.

Über die Veränderungen, die im magnetischen Eisen und Stahl durch Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft hervorgerufen werden, von JAMES DEWAR und J. A. FLEMING. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 57—71.)

Die an dem magnetischen Moment eines kurzen Eisenstäbchens durch Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft (-185°) hervorbrachte Änderung wurde an einer großen Anzahl von Stahl und Eisensorten, u. a. Kohle-, Chrom-, Nickel-, Aluminium-, Mangan-, Siliciumstahl etc., untersucht. Das zur Messung verwendete Instrument war ein nach Art der Spiegelgalvanometer eingerichtetes „Magnetometer“, in dessen Nähe die zu untersuchenden Stäbchen und die Abkühlungsvorrichtung gebracht werden konnten. Das allgemeine Verhalten der genannten Metalle war folgendes: Die erste Abkühlung auf -185° verursacht eine — mehr oder weniger starke — Abnahme des magnetischen Momentes; ebenso wirkt meistens die darauf folgende Erwärmung auf -5° . Hierauf pflegt jedoch ein Stabilitätszustand einzutreten, in welchem Abkühlung eine regelmäßige Erhöhung, Erwärmung eine Erniedrigung des

magnetischen Momentes bewirkt. Eine Ausnahme macht Nickelstahl mit 19—29% Nickel, der nach dem Eintreten des „permanenten Zustandes“ sich umgekehrt verhält. — Um also einen permanenten Magneten zu erhalten, der bei Temperaturänderungen sein magnetisches Moment immer in demselben Sinne ändert, kann man so verfahren, daß man das magnetisierte Eisenstück mehrmals auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlt. — Da das magnetische Moment des 19—29%igen Nickelstahls von -185° bis $+5^{\circ}$ zunimmt, bei einigermaßen erhöhter Temperatur jedoch bekanntlich abnimmt, so war es von Interesse, den Punkt seines Maximums zu bestimmen. Derselbe fand sich bei 30° ; jedoch verschob er sich bei mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen bis an 56° C.

Rosenheim.

Über die magnetische Permeabilität und Hysterisis von Eisen bei tiefen Temperaturen, von J. A. FLEMING und J. DEWAR. (*Proc. Roy. Soc.* 60, 81—95.)

Über ein oder mehrere, wahrscheinlich neue Elemente im Gußeisen und in Hochofengasen, von G. G. BOUCHER. (*Chem. News* 76, 99.)

Verf. hat im Gußeisen ein bisher unbekanntes Metall entdeckt. Nach vorläufigen Bestimmungen enthält das Gußeisen davon 0.0019—0.0060%, dieses neuen Metalles. Dargestellt wurde dasselbe in folgender Weise: Die Metalle wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet und die klare Lösung abfiltriert. Der neue Körper befindet sich im Rückstand; derselbe wird mit chloresurem Kali und Salzsäure oxydiert und die Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, welcher das neue Metall fällt. Nachdem Arsen, Kupfer und Antimon nach bekannter Methode entfernt sind, bleibt schließlich das Sulfid des unbekanntes Metalles als ein brauner, schwerer Körper zurück. Durch Erhitzen desselben wird ein Oxyd von hellgelber Farbe erhalten, welches leicht schmilzt und bei voller Rotglut vollständig verdampft. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom wird es leicht zu Metall reduziert, welches ein schwarzes Pulver darstellt, in konzentrierten Säuren in der Kälte leicht löslich ist, dagegen schwer in der Wärme und unlöslich in verdünnten Säuren. Die charakteristische Reaktion des neuen Körpers ist die folgende: Beim Eindampfen der Nitrat- oder Chloridlösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure nimmt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit eine intensiv blaue Farbe an, eine Reaktion, die schon die geringsten Spuren des Metalles zeigen. Durch Verdünnung der Lösung wird die Farbe wieder zerstört. Einen Körper mit fast den gleichen Eigenschaften konnte der Verf. aus den Hochofengasen erhalten. Ob die beiden Metalle wirklich als neue Elemente anzusprechen sind, entscheidet der Verf. nicht, da noch keine Spektraluntersuchungen ausgeführt werden konnten. Von Interesse ist jedenfalls, daß ein derartiger Körper bisher im Gußeisen und den Hochofengasen übersehen worden ist. CROOKES, der kleine Mengen des Körpers in Händen hat, dürfte die Frage, ob ein neues Element vorliegt, in nächster Zeit entscheiden.

E. Thiele.

Zur Kenntnis der eisensauren Salze, von E. MOESER. (*Journ. pr. Chem.* 56, 425.)

Schon STAHL war die Entstehung einer dunkelroten unbeständigen Lösung bekannt, wenn man die durch Verpuffen der Eisenfeile mit Salpeter er-

haltene Schmelze mit Wasser behandelt. FREMY erkannte, daß die rote Farbe von einem höheren Oxyd des Eisens, der Eisensäure, herrührt. Verf. beschreibt die verschiedenen Verfahren zur Herstellung der eisensauren Salze. Er hat dann weiter versucht, das Kaliumferrat, welches immer einen Gehalt an Ätzkali zeigt, wodurch der Körper sehr hygroskopisch und leicht zersetzbar ist, in reiner Form zu erhalten. Das Kaliumferrat wurde hergestellt, indem man frisch bereitetes Eisenhydroxyd in reiner Ätzkalilösung mit Brom behandelte, das abgeschiedene Kaliumferrat auf porösen Tonplatten trocknete und dann durch Dekantieren mit Alkohol vom anhaftenden Kaliumhydroxyd befreite. Das so erhaltene reine eisensaure Kalium ist ein rötlich schwarzes, nur wenig hygroskopisches Pulver, das sich auch an der Luft einige Zeit unzersetzbar hält; in Wasser ist es sehr leicht mit tiefdunkelroter bis schwarzer Farbe löslich. Die Lösung besitzt denselben Geschmack und Ozongeruch wie eine Kaliumpermanganatlösung, wirkt indessen viel langsamer oxydierend als eine Kaliumpermanganatlösung, die gleichen Gehalt an aktivem Sauerstoff besitzt. Eine konzentrierte wässrige Kaliumferratlösung zersetzt sich rasch unter lebhafter Sauerstoffentwicklung; Ammoniak wird von Kaliumferratlösung schon in der Kälte, unter Bildung von Stickstoff und Wasser, zersetzt, durch welche Reaktion sich dasselbe vom Permanganat unterscheidet, welches letztere erst in der Hitze auf Ammoniak einwirkt.

Reines Baryumferrat, das ebenfalls im Laufe der Versuche dargestellt wurde, ist ein dunkles, carmoisinrotes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Trocken ist es beständig, bei Gegenwart von Wasser wird es langsam unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Versuche, andere Ferrate, speziell Calcium- und Strontiumferrate, zu erhalten, waren ohne Erfolg. *E. Thiele.*

Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässerigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids, von F. FOERSTER. (Zeitschr. Elektrochem. 4, 160.)

Die Einführung der Elektrolyse in der Metallurgie des Nickels ist in den letzten Jahren von großer Bedeutung gewesen. Verf. bespricht die verschiedenen Verfahren, die jedoch mehr technisches als wissenschaftliches Interesse voraussetzen. *E. Thiele.*

Über die Leichtflüssigkeit des geschmolzenen Nickels, von J. GARNIER. (Compt. rend. 124, 1447.)

Bei sehr hoher Temperatur geschmolzenes Nickelmetall ist ausserordentlich leicht flüssig. Durch Zufall war ein Stück Holzkohle mit solch leichtflüssigem Nickel übergossen worden und enthielt nun das Metall in feinsten Verästelung innerhalb der Zwischenräume der porösen Substanz. Vielleicht erklärt diese Erscheinung die guten Eigenschaften, welche nickelhaltiges Eisen in Bezug auf Festigkeit zeigt, indem man annehmen darf, daß das flüssige Nickel alle intramolekularen Zwischenräume des geschmolzenen Eisens vollkommen ausfüllt. *E. Thiele.*

Über die Durchlässigkeit von heißem Platin für Gase, von WYATT W. RANDEL. (Amer. Chem. Journ. 19, 682.)

Bei Gelegenheit von Versuchen für spektroskopische Untersuchungen, absolut reinen Wasserstoff herzustellen, verfuhr der Verf. in der Weise, daß

er das Gas von Verunreinigungen durch Filtration durch ein Diaphragma von heißem Platin filtrierte. Ohne hier auf die neuere Beschreibung des Apparates einzugehen, sei hier nur erwähnt, daß der Hauptteil desselben aus einem 850 mm langen Platinrohr bestand, welches an einem Ende geschlossen war. Das andere Ende war an ein schwer schmelzbares Glasrohr angeschmolzen, durch welches der sorgfältig getrocknete und gereinigte Wasserstoff eingeführt wurde. Das Platinrohr wurde während des Versuches auf Weißglut erhitzt. Die Schnelligkeit, mit welcher der Wasserstoff durch das glühende Platin passierte, war geringer, als wie sich nach den Versuchen von GRAHAM (*Journ. Chem. Soc.* 20, 257) ergeben hatte. Wahrscheinlich lag dies daran, daß die Platinschicht dicker war, und die Temperatur nicht so hoch gesteigert wurde, wie bei diesen Versuchen. Der Druck in dem Röhrensystem änderte sich innerhalb 3—5 Minuten nur um 1 mm. Sauerstoff und Stickstoff durchdringen für sich oder mit Wasserstoff gemischt das erhitzte Platin unter den eingehaltenen Bedingungen nicht.

E. Thiele.

Über die Darstellung von Kaliumplatinchlorür, von MAX GRÖGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 152—155.)

8 g krystallisiertes Kupferchlorid werden in einem Fläschchen in 100 g kaltem Wasser gelöst und mit 14 g Zinkstaub stark geschüttelt. Dann fügt man 10 g fein zerriebenes Kaliumplatinchlorid hinzu, schüttelt wieder und fügt sodann 5 g Zinkoxyd hinzu, worauf das Schütteln bis zum Verschwinden des Kaliumplatinchlorids fortgesetzt wird. Das Filtrat des Niederschlages wird ausgewaschen, schwach angesäuert, bis zur Krystallisation eingedampft und nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt und getrocknet. Ausbeute 70—76 % der theoretischen. Reduktion von Kaliumplatinchlorid mit saurem Kaliumsulfid und KSO_3 , sowie von Wasserstoffplatinchlorid mit SO_2 liefern schlechtere Ausbeuten.

Rosenheim.



Ammoniak-Pyridinsalze und Hydrate bivalenter Metalle.

Von

FRITZ REITZENSTEIN.

I.

Im nachfolgenden wollen wir die Metallammoniaksalze in ihren Beziehungen zu Hydraten und späterhin zu Pyridinverbindungen besprechen.

H. ROSE¹ hat zuerst auf die auffallende Ähnlichkeit der Verbindungen von Sauerstoffsalzen und Haloiden mit Ammoniak mit den Verbindungen dieser Salze mit Wasser hingewiesen. Auch das Wasser verbinde sich nicht mit allen Salzen; denn Salze, die in ihren Eigenschaften höchst ähnlich seien, enthielten teils Wasser, teils nicht. Chlorcalcium absorbiert viel Ammoniak,² Chlorbaryum nimmt keine Spur auf, ebenso kann Calciumsulfat Krystallwasser enthalten, Baryumsulfat aber nicht. Das Krystallwasser sei in allen Verbindungen mit Salzen in bestimmten Verhältnissen, doch nähmen oft Salze, die in ihren Eigenschaften sehr ähnlich seien, sehr ungleiche Verhältnisse davon auf. Das Wasser könne in seinen Verbindungen mit Salzen als eine Base, aber als eine sehr schwache betrachtet werden, die sich aus diesen Verbindungen meistens durch schwaches Erwärmen austreiben ließe.

MENDELEJEFF³ hat in seinen „Grundlagen der Chemie“ die ROSE'sche Ansicht weiter ausgebaut. Wie das Krystallisations-

¹ *Pogg. Ann.* 147.

² Nach PERSOZ (*Ann. Chem. Phys.* 1830) verbindet sich Chlorcalcium gar nicht, oder nur, wenn es Ferrichlorid eingemengt enthält, mit Ammoniak.

³ J. LUTSCHAK's, auf Vorschlag MENDELEJEFF's ausgeführte Untersuchungen der Verbindungen von Ammoniak mit organischen Zinksalzen deuten gleichfalls auf die Übereinstimmung der in diesen Verbindungen enthaltenen Mengen Wasser und Ammoniak. (KURNAKOW, *Journ. pr. Chem.* 52, 490. *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* [1872] 4, 28.)

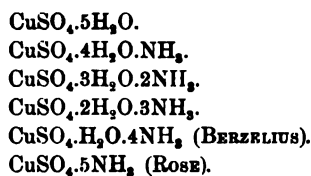
Z. anorg. Chem. XVIII.

wasser in verschiedenen Salzen sehr leicht, in anderen wieder sehr fest gebunden sei, wie ein Teil dasselbe an der Luft, andere selbst beim Erhitzen schwer abgeben, so auch zeige das addierte Ammoniak- oder „Krystallisationsammoniak“ dasselbe Verhalten. Im allgemeinen sollen diejenigen Salze beständige Ammoniakverbindungen bilden, die auch beständige Verbindungen mit Krystallisationswasser aufweisen.

Als typisches Beispiel einer vollkommenen Substitution giebt er Kupfervitriol an:



entspreche. Und als Beweis, dafs die Übereinstimmung des Ammoniaks mit den Wassermolekülen keine zufällige ist, dürfte die Thatsache gelten, dafs das Wasser und Ammoniak einander Molekül für Molekül ersetzen können, wie es nachstehend veranschaulicht wird:



Beständigere und leichter entstehende Metallammoniaksalze sollen nach MENDELEJEFF¹ solchen Metallen und deren Oxyden entsprechen, welche schwächer basische Eigenschaften besitzen. Hierdurch erkläre es sich, warum die Salze des Kaliums, Baryums und ähnliche keine Metallammoniksalze bilden, wohl aber die des Silbers, Kupfers, Zinks u. s. w. Das ist recht plausibel, allein von Baryum existiert eine Ammoniakverbindung, wie WEIL² gezeigt hat: $\text{BaCl}_2 \cdot \text{XNH}_3$ ³ ($\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$; $\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$); $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ von JOANNIS; auch Chlorkalium absorbiert unter hohem Druck viel Ammoniak, indem es aufschwillt. Allerdings giebt es dasselbe rasch wieder ab.

MENDELEJEFF hat wiederholt die zusammengesetzten Ammoniakverbindungen mit Doppelsalzen, Hydraten und ähnlichen Ver-

¹ „Grundlagen der Chemie“, S. 1037 u. s. w.

² *Pogg. Ann.* 123, 362.

³ Hier cirkulieren verschiedene Angaben. Nach H. ROSE sollen von Chloratrium und Chlorbaryum keine Ammoniakverbindungen existieren. Vergl. auch die Angaben von PERROZ, S. 81, Anm.

bindungen verglichen. WERNER hat jenen Gedanken wieder aufgegriffen und ihm in seiner Theorie ein neues Gepräge gegeben.

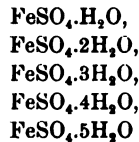
Die markantesten Sätze sind:

1. Durch Ersatz sämtlicher Moleküle Ammoniak in den Metallammoniaksalzen gelangen wir zu den bei vielen Metallen am häufigsten auftretenden Hydratformen ihrer Salze.
2. Eine Grenze der Substitutionsfähigkeit des Ammoniaks durch Wasser besteht nicht; in den Metallammoniaksalzen können sämtliche Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt werden.

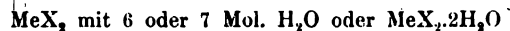
Läfst sich eine derartige Substitution streng durchführen? Wie verhalten sich die verschiedenen existenzfähigen Hydrate eines und desselben Salzes zu den Ammoniakverbindungen? Versuchen wir die bekannten Hydrate der Salze bivalenter Metalle den Ammoniaksalzen gegenüberzustellen. (Siehe Tabelle S. 296—304.)

Der erste Überblick würde wohl kaum zu Gunsten der Substitution von Ammoniak für Wasser sprechen. Allein wir müssen uns vergegenwärtigen, daß viele oder die meisten der in den Sammelwerken aufgeführten Hydrate einem Gewaltakt ihre Existenz verdanken. Manche entstehen nur durch sehr energische Eingriffe aus den gewöhnlichen Hydraten (Erhitzen auf höhere Temperatur; Erhitzen mit konz. Salzsäure u. s. w. — niedrige Temperaturen u. s. w.).

Hydrate wie:



erscheinen als chemische Individuen gewissermaßen als Krüppel. Sie vegetieren, um bei der Metapher zu bleiben, nach Verlust von einem oder zwei, oder mehreren Molekülen Wasser, wie ein Mensch, dem ein Arm, die Beine oder einige Finger amputiert worden sind. Ursprünglich muß als natürlichste Form, gewissermaßen als chemisch gesundes Individuum, ein Hydrat:



gelten; alle anderen Formen sind mehr oder weniger pathologisch. Es soll damit keineswegs gesagt sein, daß sie unnütz und für die Wissenschaft ohne Interesse wären, — im Gegenteil, sie liefern neben dem Beweis von der Technik der gelungenen Operation

mannigfache theoretische Folgerungen. Nur müssen wir immer wieder berücksichtigen, daß sie wegen der Art ihres Entstehens als „typische Beispiele“ kaum in Anwendung gebracht werden dürfen. Vielleicht folgte WERNER bei Aufstellung seiner Theorie diesem Gefühl, denn von ihm geleitet gelangt man leicht zu den häufig auftretenden Hexahydraten, ausserdem fügen sich die Di- und Tetrahydrate vollständig in seine Theorie. Für die Pentahydrate (z. B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ist eine Ergänzungshypothese wohl kaum von nöten, wie dies KURNAKOW wünscht, zumal der WERNER'schen Auffassung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ kein triftiger Grund entgegensteht.

Beim Studium der Hydrate und Ammoniakverbindungen stößt die Ungenauigkeit der Angaben in unerfreulicher Weise auf. Manchen Verbindungen mißtraut man nicht mit Unrecht von Haus aus; und sehr häufig finden wir eben, daß spätere Forscher die in alle Sammelwerke übergegangenen Daten für unrichtig erklären.¹

Ein Blick auf die beigegebene Nebeneinanderstellung von Hydraten, Ammoniak- und Pyridinverbindungen zeigt, daß eine völlige Harmonie im Bau bei folgenden Salzen vorhanden ist:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Pyr.}$
$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{Pyr.}$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CoCl}_2 \cdot 3\text{Pyr.} \cdot 3\text{H}_2\text{O.} \\ \text{CoCl}_2 \cdot 1\text{Pyr.} \cdot 5\text{H}_2\text{O.} \end{array} \right.$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{NiCl}_2 \cdot 1\text{Pyr.} \cdot 5\text{H}_2\text{O.}$
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$

Eine Übereinstimmung zwischen Hydraten und Ammoniakverbindungen liegt vor bei:

¹ Was häufig genug von Angaben über die Darstellung von verschiedenen chemischen Individuen zu halten ist, auf Grund deren angeblicher Existenz man sich zu den verschiedenartigsten Spekulationen geneigt sieht, das drängte sich mir beim Lesen der H. L. WELLS'- und W. R. JOHNSTON'schen Arbeit „Über die Ammoniumbleihalogenide“ auf (*Z. anorg. Chem.* 4, 121). Die Verf. führen darin 11 von ANDRÉ (*Compt. rend.* 96, 435/1502, *Bull. Soc. Chim.* [2] 40, 14) dargestellte und beschriebene Verbindungen auf, und bemerken nach Wiederholung der ANDRÉ'schen Versuche, daß kein einziges der von ANDRÉ beschriebenen Salze existiert! Zu dem gleichen Resultat wie WELLS und JOHNSTON kam übrigens auch W. W. RANDALL bei seinen diesbezüglichen Untersuchungen (*Amer. Chem. Journ.* 15, 494—503).

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3$
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{NH}_3$
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$
$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$
$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$
$\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$
	$\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

Zwischen Ammoniak- und Pyridinverbindungen ergibt sich:

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3(?)$	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{Pyr}$
$\text{CuBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CuBr}_2 \cdot 6\text{Pyr}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4\text{Pyr}$
$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{CdJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CdJ}_2 \cdot 6\text{Pyr}$
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4\text{Pyr}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{Pyr}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2$	$\text{PtCl}_2(2\text{Pyr} \cdot 2\text{NH}_3) \cdot \text{PtCl}_2$
$\text{PtBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{PtBr}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{Pyr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Zwischen Hydraten einerseits und Pyridinverbindungen andererseits unter Umgehung der fehlenden Ammoniaksalze:

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Pyr}$
$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{Pyr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{Pyr}$
$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{Pyr}$

Wir finden bei einer ziemlichen Anzahl völlige, bei einer großen Zahl partielle Übereinstimmung hervortreten. Wie lückenhaft auch noch die Pyridinverbindungen in diesen Aufstellungen figurieren, ergibt sich doch, daß die gemeinsamen Gesichtspunkte zwischen

Hydraten, Ammoniak- und Pyridinverbindungen sehr erheblich sind; die trennenden müssen ihre Erklärung in S. 255 über die gewaltsam erhaltenen Hydrate finden.

Der Zusammenhang zwischen Pyridinverbindungen und Hydraten läßt sich aus folgenden von mir gemachten Beobachtungen erkennen: „ $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{Pyr}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 1\text{Pyr}$ liefs ich einige Zeit an der Luft stehen, sie ergänzten die Reste auf die Koordinationszahl 6 unter Aufnahme von 5 Mol. Wasser und Bildung von $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{Pyr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 1\text{Pyr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Auf demselben Wege verlor $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Pyr}$ zunächst 1 Mol. Pyridin, ergänzte sich dann unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser zu $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{Pyr} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{Pyr}$, längere Zeit an der Luft stehend (der Versuch wurde willkürlich abgebrochen) lieferte $\text{CoCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{Pyr} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Wir können hier mit gutem Recht von einer Substitution sprechen, die überdies noch auf freiwilligem, natürlichem Wege bewerkstelligt deutlich auf die Zahl „6“, und das vorhandene Bestreben, wiederum die stabilste Verbindung zu bilden, hinweist.

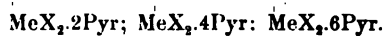
Schon früher ventilirte ich die Frage, ob sich wohl aus den bekannten Metallpyridinverbindungen gewisse Gesetzmäßigkeiten ableiten ließen. Wir finden bei Metallsalzen der allgemeinen Formel

MeX_2 z. B.:

$\text{PbCl}_2 \cdot 1\text{Pyr}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{Pyr}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Pyr}$.
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr}$	$2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Pyr}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Pyr}$.
$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Pyr}$	$\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Pyr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{Pyr}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Pyr}$	$3\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{Pyr}$.
		$5\text{PbBr}_2 \cdot 7\text{Pyr}$ u. s. w.
$\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{Pyr}$		

Verbindungen mit 5 Mol. scheinen zu fehlen, wenigstens finde ich in der Litteratur keine solchen aufgeführt. Die entsprechende Kupfersulfatverbindung, die ich mich zu erhalten bemühte, konnte nicht erzielt werden.

Eine Gesetzmäßigkeit läßt sich nur schwer formulieren; es tritt einfach zu Tage, daß die Metallsalze in sehr variabler Menge Pyridin aufzunehmen befähigt sind, von $\frac{1}{3}$ —6 Mol. durch allerlei Bruchzahlen hindurch. Trotzdem ergibt ein genauerer Überblick über die gesamten, bekannten Pyridinverbindungen ein wesentlich anderes Bild. Es wird ersichtlich, daß mit nicht vielen Ausnahmen immer wieder die Typen:



wiederkehren, ganz im Sinne der bevorzugten WERNER'schen Typen:

CuCl ₂ .2Pyr	CuSO ₄ .4Pyr	CuBr ₂ .6Pyr
CuC ₂ O ₄ .2Pyr	CuS ₂ O ₆ .4Pyr	
Cu(CN) ₂ .2Pyr	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4Pyr	
ZnCl ₂ .2Pyr	Zn(MnO ₄) ₂ .4Pyr	
ZnBr ₂ .2Pyr		
ZnJ ₂ .2Pyr		
CdCl ₂ .2Pyr	Cd(MnO ₄) ₂ .4Pyr	CdBr ₂ .6Pyr
CdBr ₂ .2Pyr		CdJ ₂ .6Pyr
CdJ ₂ .2Pyr		
MnCl ₂ .2Pyr		
CoCl ₂ .2Pyr	CoCl ₂ .4Pyr	
	Co(NO ₃) ₂ .4Pyr	
NiCl ₂ .2Pyr	NiCl ₂ .4Pyr	
NiBr ₂ .2Pyr	NiBr ₂ .4Pyr	
	Ni(MnO ₄) ₂ .Pyr	
PdCl ₂ .2Pyr		
PtCl ₂ .2Pyr		
PtBr ₂ .2Pyr u. s. w.		

Es wurden hier nur die reinen Pyridinverbindungen aufgeführt; beim Hereinziehen der Wasser-Substitutionsverbindungen würde sich die Zahl noch mehren.

Für dieses häufige Auftreten bestimmter Typen giebt doch eigentlich nur die WERNER'sche Theorie eine befriedigende Erklärung. Mit der Zahl „6“ ist das Maximum der Pyridinverbindungen erreicht. Wir kennen auch nicht eine Verbindung, die mehr als 6 Mol. Pyridin enthält. Nach den BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Formeln könnte eine Grenze der zutretenden Pyridine überhaupt nicht normiert werden. Auffallend bleibt, daß bei den meisten Pyridinverbindungen die Maximalzahl „6“ unerreichbar ist. Nur 3 Hexapyridinverbindungen sind bekannt:



Trotz aller meiner Bemühungen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, Verbindungen von Kobalt- und Nickelchlorür mit 6 Mol. Pyridin oder Chinolin darzustellen. Als Maximalzahl der eingetretenen Pyridin- oder Chinolin-Moleküle ergab sich immer „4“. Diese Thatsache an sich würde durch einen WERNER'schen Satz eine Erklärung finden. WERNER sagt nämlich von den Metall-

ammoniaksalzen der II. Klasse, das sind die der allgemeinen Formel $(MeA_4)_X_2$:

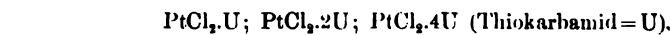
„Die Verbindungen der Formel $(MeA_4)_X_2$ erscheinen als unvollständige Moleküle $(MeA_6)_X_2$. Sie verhalten sich so, als ob das im Oktaëderzentrum befindliche Metallatom nicht mehr alle 6 Gruppen zu binden vermöge, und sich deshalb zwei derselben unter Zurücklassung des Bruchstückes $(MeA_4)_X_2$ loslösen.“

Eine Beantwortung der Frage, warum das Metallatom nur 4 Pyridinmoleküle zu bilden vermöge, wurde in meiner vorigen Abhandlung durch Hinweis auf die Gröfse des Pyridinmoleküls selbst zu geben versucht. Dieser Hinweis wird durch folgendes noch an Beweiskraft gewinnen:

Die allermeisten Chinolinverbindungen sind nach der allgemeinen Formel $MeX_2 \cdot 1Chin$ oder $MeX_2 \cdot 2Chin$ zusammengesetzt. Eine Verbindung mit 6 Mol. Chinolin existiert nicht; von Tetrachinolinverbindungen sind nur bekannt ein $CuCl_2 \cdot 4Chin$ von LACHOWICZ und das von mir dargestellte $CoCl_2 \cdot 4Chin$. Meine Bemühung, in Analogie wie bei der Darstellung von $CdBr_2 \cdot 6Pyr.$ ein Hexachinolinprodukt zu erhalten, war erfolglos; ich erhielt nur eine „Dichinolinverbindung“.

Als plausible Annahme bleibt eine, aus dem WERNER'schen Satze sich ableitende, dafs diese Verbindungen in statu nascendi vielleicht alle nach der Form $MeX_2 \cdot 6Pyr$ zusammengesetzt seien, dafs aber im Vergleich des gröfseren Komplexes des Pyridins zu Ammoniak oder Wasser — in den Hydraten — die Hexaverbindungen nicht stabil seien, wohl aber durch Verlust einiger Pyridinmoleküle in stabilere Produkte übergehen, — entsprechend der dem einzelnen Metallatom dem Pyridin gegenüber verfügbaren Energiesumme (vergl. vorige Abhandlung).

Ich stand den drei von VARET beschriebenen Hexapyridinverbindungen etwas skeptisch gegenüber. In meinen Zweifeln wurde ich noch bestärkt durch die KURNAKOW'sche Arbeit: „Über die Metallverbindungen des Thiokarbamids“,¹ die gleichzeitig mit meiner ersten Abhandlung erschien. KURNAKOW erhielt genau die den Kobalt-, Nickel-, Pyridin- bzw. Chinolinverbindungen entsprechenden Platinchlorürthiokarbamidprodukte:



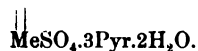
¹ Journ. pr. Chem. 50, 481.

und bemerkt: „Es gelingt nicht, Verbindungen zu erhalten, welche mehr als 4 Mol. Thioharnstoff enthalten“.¹

Der Versuch lehrte indessen, daß meine Zweifel nicht berechtigt waren. Nach derselben Methode, nach welcher ich Kobalt-Nickel-Tetrapyridinprodukte darstellte (aus der wässerigen Salzlösung mit überschüssigem Pyridin), erhielt ich ein Hexapyridincadmiumbromür. VARET stellte dieses Produkt durch Eintragen von entwässertem Cadmiumbromür in Pyridin dar. (Während wasserhaltiges und wasserfreies Kobalt- und Nickelsalz nur Tetrapyridinprodukte liefern, geben beim Cadmium sowohl wasserhaltiges, wie wasserfreies Salz die Hexapyridinverbindung.²

Wie schon aus dem gefundenen, etwas zu hohen Bromgehalt hervorgeht, verlieren diese Verbindungen rasch Pyridin. Stabil scheinen die Hexapyridinverbindungen eben überhaupt nicht zu sein. So bemerkt VARET³ z. B. vom Hexapyridincadmiumjodid: „C'est un corps très altérable à l'air. Il exhale une forte odeur de pyridine.“

Daß der Charakter der Säurereste einen bedingenden Einfluss auf die Anzahl der eintretenden Pyridinmoleküle ausübt, wurde bereits in der vorigen Abhandlung erwähnt.⁴ Eine Darstellungsweise, die bei den Chloriden von Kobalt und Nickel immer Tetrapyridinprodukte lieferte, gab bei den Sulfaten von Kobalt, Nickel, Eisen, Cadmium Verbindungen der Form



¹ Auch mit Thioacetamid und Xanthogenamid hat KURNAKOW Metallverbindungen erhalten, die im Maximum 4 Mol. der betr. Komponenten enthalten. (*Journ. pr. Chem.* 51, 247—251.)

² Das gewonnene Produkt entspricht der VARET'schen Beschreibung. 0.4060 g Substanz gaben 0.2177 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für CdBr ₂ .6Pyr:
Br = 22.80 %	21.45 %
Für CdBr ₂ .4Pyr berechnen sich	27.21 % Br.
Für CdBr ₂ .2Pyr	„ „ 37.21 % Br.

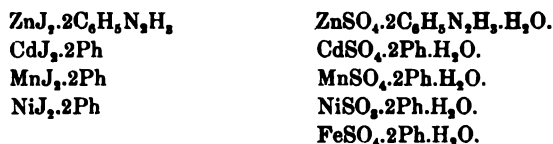
³ *Compt. rend.* 115, 465.

⁴ VARET wies ebenfalls auf den Unterschied von Cadmiumchlorid und -bromid hin. „La pyridine, en agissant pendant quinze jours à 25°, sur le chlorure de cadmium sec et finement pulvérisé, ne m'a fourni qu'une combinaison déjà signalée. Elle a pour formule: CdCl₂.2Pyr. — Dans les mêmes conditions, j'ai obtenu avec le bromure de cadmium le composé CdBr₂.6Pyr.“

Zur Illustration dieses Verhaltens dienen die WOLDEMAB FELDT-
schen ¹ Verbindungen:



und die von H. SCHJERNING ² erhaltenen:



Zu welchem Resumé dürfen uns die voranstehenden Aus-
führungen gelangen lassen?

- I. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Hydraten, Ammoniak- und Pyridinverbindungen. Die häufige Wiederkehr derselben Typen ³ in diesen drei verwandten Gebieten ist nicht zufällig; sie findet ihre befriedigendste Erklärung in der WERNER'schen Theorie.
- II. Der Charakter des mit dem Metallatom verbundenen Säurerestes kommt bei der Anzahl der aufnehmbaren Pyridinmoleküle sicher in Betracht, doch ist ein Maßstab wegen der auch noch beim selben Säurerest wechselnden Verhältnisse nicht zu geben.
- III. Das Metallatom selbst fällt mit seinem verfügbaren Energiegehalte ins Gewicht.
- IV. Bestimmend muß die GröÙe der eintretenden Molekülkomplexe selbst sein. ⁴

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 401—406.

² *Journ. pr. Chem.* 47, 80 u. s. w.

³ Diese bestimmten Typen treten uns auch bei anderen Komplexen wieder entgegen. Es möge nur erinnert werden an die CURTIUS-SCHRADEE'schen Metallsalze mit Hydrazin, an die Verbindungen mit Phenylhydrazin (J. MOTTESSIER und H. SCHJERNING u. s. w.), an die Acetamidverbindungen von ANDRÉ, die Hydroxylaminverbindungen von LOSSEN und H. ALEXANDER, CRISMER FELDT und anderen.

⁴ Die Versuche in dieser Hinsicht gedenke ich speziell auszudehnen, indem ich z. B. Monchlorpyridine, in denen die basischen Eigenschaften des Pyridins noch ungeschwächt enthalten sind, einzuführen versuche; Dichlorpyridin, Trichlorpyridin, bei denen gleichzeitig neben der GröÙe des Moleküls die erloschene Basizität in Betracht kommt u. s. w.

Ich konstatiere mit Vergnügen, daß HERR K. A. HOFFMANN mir gegenüber brieflich die Basizität als das entscheidende Moment bei derartigen Verbindungen

Der Grenzwert für Pyridin ist „6“, erreicht in den Verbindungen mit CuBr_2 , CdBr_2 und CdJ_2 .

Der Grenzwert für Chinolin ist „4“, erreicht in den Verbindungen mit CuCl_2 und CoCl_2 .

V. Isomere von der allgemeinen Form $\text{MeX}_2 \cdot 2\text{Pyr}$, die sowohl nach der JÖRGENSEN'schen, wie der WERNER'schen Ansicht über die Konstitution derartiger Verbindungen zu erwarten wären, konnten bis jetzt nicht erhalten werden.¹

Kommt eine Gesamtwirkung dieser Sätze bei einer einzelnen Verbindung zur Geltung, so verhehlen wir uns keinesfalls, wie ungemein schwierig eine einwandfreie, allen thatsächlichen Verhältnissen entsprechende Erklärung sich ausmitteln läßt. Diese Sätze sollen auch durchaus nicht mit apodiktischer Sicherheit, sondern nur mit dem Stempel der Wahrscheinlichkeit behaftet sein, auf Grund des zur Zeit zur Verfügung stehenden Thatsachenmaterials.

hervorgehoben, und auf die Anwendung substituierter Aniline u. s. w. hingewiesen hat.

Anm. Den Ergebnissen bei der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit, die ich früher gemeinschaftlich mit Herrn Dr. MAX WIEN ausführte, legte ich schon damals keinen so grossen Wert bei, weil die betr. Salze, wie auch die meisten der neu erhaltenen, in Wasser nicht unzersetzt löslich sind, und die Resultate durch Gefrierpunktbestimmungen erst eine sichere Basis erhalten müßten. Herrn Prof. Dr. A. WERNER in Zürich bin ich für einen diesbezüglichen Hinweis zu lebhaftem Danke verpflichtet, wie auch für das gütige Interesse, das er an meiner Arbeit nahm.

Anm. Eine Reihe der neu dargestellten Verbindungen prüfte ich nochmals auf ihr molekulares Leitvermögen; und zwar wurden die Versuche bei 0° ausgeführt. Aus den Ergebnissen folgert wohl nur ein sehr rascher Zerfall des ursprünglich schliesslich komplexen Körpers in Metallsalz und Pyridin, obwohl gleich vorgekühltes Wasser zur Lösung verwandt, und mit thunlichster Raschheit gearbeitet wurde. Die Zeit konnte dabei nicht in Anschlag gebracht werden, da die Werte nach 12 Stunden noch dieselben blieben, wie sofort nach der Lösung.

Bei einzelnen Salzen sind den bei 0° erhaltenen Versuchswerten die bei 25° gewonnenen gegenübergestellt.

¹ Auch W. LANG stiefs bei seinen Untersuchungen über Metallpyridinverbindungen nicht auf die erwarteten Isomeren. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1588.

II.

Experimenteller Teil.

Mehrere der von mir neu dargestellten Verbindungen wurden bereits in den *Annalen* und in *Z. anorg. Chem.* beschrieben und werden an dieser Stelle deshalb nur namentlich aufgeführt.

Nickelverbindungen.¹

Tetrapyridinnickelchlorür, NiCl₂·4C₅H₅N.²

Tetrapyridinnickelchlorür wurde auch erhalten beim Eindampfen der Mutterlauge aus dem Einwirkungsprodukt von Nickeloxydul und salzsaurem Pyridin.

Molekulare Leitfähigkeit.

	<i>c</i>	<i>μ</i> (Mittel)
NiCl ₂ ·4C ₅ H ₅ N	0 ^o	32
„	0 ^o	64
„	0 ^o	128
„	0 ^o	256
„	0 ^o	512
		81.20
		94.43
		100.—
		102.10
		105.84

Dipyridinnickelchlorür, NiCl₂·2C₅H₅N.³

Monopyridinnickelchlorür, NiCl₂·C₅H₅N.⁴

Kocht man fleischfarbenes Nickelchlorürmonopyridinchlorhydrat mehrmals mit absolutem Alkohol, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der äußerlich schon leicht für Monopyridinnickelchlorür gehalten werden kann. Die Vermutung wurde durch die Analyse bestätigt.

0.1348 g Substanz gaben 0.1830 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für NiCl ₂ ·C ₅ H ₅ N:
Cl = 33.58 %	34.13 %

¹ Nickelpyridinverbindungen sind nur wenige bekannt. NiBr₂·4Pyr. NiBr₂·2Pyr von VARET. NiMnO₄·4Pyr von KLOBB; WILHELM LANG erwähnt ein Nickelsulfatpyridin, doch giebt er nichts über die Zusammensetzung an.

² Siehe *Z. anorg. Chem.* 11, 254.

³ Siehe *Lieb. Ann.* 282, 276.

⁴ Siehe *Z. anorg. Chem.* 11, 255.

Die Differenz im Chlorgehalt ergibt sich jedenfalls daraus, daß noch eine geringe Menge unveränderte Substanz vorhanden war.

Dasselbe Produkt wurde gewonnen durch Einwirkung der für 1 Mol. Salzsäure berechneten Menge feuchten Silberoxyds auf Monopyridinchlorhydratnickelchlorür in wässriger Lösung. Es fiel sofort Chlorsilber aus, das filtriert wurde. Das grüngerärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und hinterließ einen gelben Rückstand von Monopyridinnickelchlorür.

0.2592 g Substanz gaben 0.3247 g AgCl

Gefunden:	Berechnet für $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}$:
Cl = 34.96%	34.15%

Monopyridinnickelchlorürpentahydrat, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Monopyridinnickelchlorür wurde mehrere Tage an der Luft sich selbst überlassen: in der ersten Zeit war kaum eine Änderung bemerklich. Allmählich erfolgte von den Rändern aus Grünfärbung, und nach ca. 4—5 Tagen hatte sich das ursprünglich gelbe Produkt in ein hellgrünes verwandelt, das, wie die qualitative Prüfung ergab, noch stickstoffhaltig war.

Die Chlorbestimmung ließ, wenn auch nicht genau (die Substanz ist hygroskopisch) erkennen, daß die Tendenz vorlag, sich auf die Koordinationszahl 10ⁿ zu kompletieren.

0.1155 g Substanz gaben 0.1647 g AgCl

Gefunden:	Berechnet für $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:
Cl = 22.43%	23.53%

Monopyridinchlorhydratnickelchlorür, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Festes wasserhaltiges Nickelchlorür wurde in möglichst fein zerriebenen Zustand mit überschüssigem Pyridin versetzt. Zu dem dadurch entstandenen blauen Kristallbrei von Tetrapyridinnickelchlorür wurde konz. Salzsäure gegeben, bis eine smaragdgrüne Lösung entstanden war, und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Nach mehreren Stunden wurde von der dunkelgrünen Mutterlauge abgesaugt, und die restierenden, fleischfarbenen, schön glänzenden Kristallnadeln mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und schließlich im Exsiccator aufbewahrt. Die Mutterlauge nochmals mit konz. Salzsäure versetzt und eingedampft, ergab noch einen Teil des obigen Produktes.

Die Krystalle zerfließen an der Luft. Zwischen Filtrierpapier verschwinden sie nach kurzer Zeit und hinterlassen nur einen von Nickelchlorür durchtränkten, grünen Fleck. In Wasser löst sich das Salz sehr leicht in grüner Farbe.

- Schwefelammonium: Fällt sofort Nickelsulfür.
 Natronlauge: Apfelgrünes Nickeloxydulhydrat.
 Ammoniak: Im Überschufs giebt eine blaue Lösung, die beim Kochen grünes Nickelhydroxyd abscheidet.
 Cyankalium: Erzeugt einen milchweissen Niederschlag (Nickelcyanür ist hellgrün; die Farbe scheint von der Konzentration abzuhängen); im Überschufs löslich, und giebt mit Kalilauge und Bromwasser sofort schwarzes Nickelhydroxyd.
 Ferrocyankalium: Apfelgrünen Niederschlag, im Überschufs nicht löslich.
 Ferricyankalium: Gelbbraunen " " " " "

Die Krystalle verlieren nach einiger Zeit ihren feurigen Glanz und werden gelb.

0.9504 g Substanz gaben 0.6190 g AgCl.
 0.1829 g " " bei 20° und 747 mm Druck 9.5 ccm Stickstoff.
 0.2952 g " " 0.1916 g NiSO₄.

Gefunden:	Berechnet für NiCl ₂ .C ₅ H ₅ N.HCl:
Cl = 43.26 %	43.56 %
N = 5.83 "	5.72 "
Ni = 24.41 "	23.72 "

Die weiter eingedampfte Mutterlauge schied blaue Krystalle ab, die mit viel salzsaurem Pyridin durchsetzt waren. Da sich der Körper nicht gut reinigen liefs, wurde sein Platinsalz zur Analyse gebracht. Die konzentrierte, wässerige Lösung wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, worauf sofort goldgelbe Krystallblättchen ausfielen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Bei der Analyse lieferte der Körper Zahlen, die annähernd auf eine Formel:



stimmen. Der ursprünglichen Zusammensetzung entspricht diese Formel kaum. Jedenfalls ist schon beim Lösen in Wasser eine Spaltung eingetreten. Wird das blaue Produkt mit verdünntem Alkohol erwärmt, so fällt sofort das Monochlorhydratnickelchlorür aus. Beim Stehen an der Luft überzieht sich der blaue Körper an der Oberfläche mit einer Schicht dieser Verbindung. Wahr-

scheinlich ist das blaue Produkt eine Tetra-Chlorhydratverbindung, die sich rasch zersetzt.

I.	0.0970 g	Substanz gaben	0.0337 g	Pt.
II.	0.1025 g	„	„	0.0351 g Pt.
	0.2102 g	„	„	0.3153 g AgCl.
	0.0903 g	„	„	bei 24° und 749 mm Druck 4.0 ccm N.
	0.1470 g	„	„	0.0159 g NiSO ₄ .

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für NiCl ₂ ·C ₅ H ₅ N.HCl:
Pt = 34.75 %	34.24 %	34.99 %
Cl = 37.11 „	—	38.08 „
N = 4.88 „	—	4.15 „
Ni = 4.01 „	—	3.45 „

Dipyridinchlorhydratnickelchlorür, NiCl₂·2(C₅H₅N.HCl).

Nickeloxydul wurde in salzsaurem Pyridin gelöst, und die grüngefärbte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt, nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther zwischen Filtrierpapier abgepresst, und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Krystalle besitzen eine orangegelbe Farbe (Nuance der Bleiglätte).

0.2075 g Substanz gaben 0.3313 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für NiCl ₂ ·2C ₅ H ₅ N.HCl:
Cl = 39.50 %	39.44 %

Als ich das Produkt wiederholt darzustellen versuchte, erhielt ich immer nur das Monochlorhydrat, neben einigen anderen Körpern; ein Versuch, auf dieses Produkt feuchtes Silberoxyd einwirken zu lassen, wie ich es später bei einem Kobaltsalz ausführte, um zu sehen, ob ein identisches oder verschiedenes Dipyridinnickelchlorür entstehe, mußte somit unterbleiben.

Gelegentlich eines Versuches, wiederum das Dipyridinchlorhydratsalz aus Nickeloxydul und salzsaurem Pyridin zu erhalten, schieden sich beim Eindampfen der grünen Lösung zuerst grün-gelbliche Nadelchen aus, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurden.

In kaltem Wasser ist das Salz fast nicht löslich; beim Erwärmen tritt Lösung unter Pyridinentwicklung ein. Die zurückbleibende Lösung verhält sich wie Nickelchlorürlösung. In heißem absolutem Alkohol löst sich das Salz nicht.

Den gewonnenen Analysenresultaten zufolge dürfte das Produkt als ein Tripyridinidinnickelchlorür anzusprechen sein.

0.3429 g Substanz gaben 0.4018 g AgCl.
0.2000 g „ „ 0.1226 g NiSO₄.

Gefunden:	Berechnet für 2NiCl ₂ ·3C ₅ H ₅ N:
Cl = 28.98 %	28.68 %
Ni = 23.08 „	23.43 „
N ¹ = 8.66 „	8.48 „

0.7493 g Substanz wurden mehrere Stunden auf 165—170° erhitzt und zeigten dabei einen Gewichtsverlust von 0.2055 g
Mit der restierenden Substanz wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche 0.8563 g AgCl ergab, entsprechend 38.95 % Cl.
Ein Verlust von 1³/₄ Molekülen Pyridin aus 2NiCl₂·3C₅H₅N würde sich zu 0.2089 g berechnen, entsprechend einem Chlorgehalte von . . 39.80 %

Die Mutterlauge des grünlichen Produktes stark weiter eingedampft, lieferte einen schwefelgelben Körper, der wie der obige gewaschen und getrocknet wurde. Durch die Analyse identifizierte sich derselbe als Monopyridinidinnickelchlorür. Das Produkt enthielt noch Spuren von salzsaurem Pyridin, daher die Zahl für Chlor etwas höher, als die berechnete ausfiel.

I. 0.1857 g Substanz gaben 0.2677 g AgCl.
II. 0.1509 g „ „ 0.2157 g AgCl.
0.1812 g „ „ 0.1343 g NiSO₄.
N wurde titrimetrisch bestimmt.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für NiCl ₂ ·C ₅ H ₅ N:
Cl = 35.65 %	35.32 %	34.13 %
Ni = 27.93 „	—	27.88 „
N = 6.73 „	—	6.43 „

Da der Körper ursprünglich als ein Hydrochloridprodukt angesprochen wurde, wurde absichtlich vermieden zur weiteren Reinigung beispielsweise mit Alkohol zu kochen, weil in diesem Fall, wie es sich früher beim Monopyridinhydrochlorid ergab, Salzsäure heraus-

¹ Der Stickstoffgehalt wurde, wie zumeist, später titrimetrisch ermittelt. Es wurde mit Kalilauge überdestilliert, in norm. Schwefelsäure aufgefangen und unter Anwendung von Dimethylorange als Indikator mit 1/10-norm. Natronlauge titriert.

genommen wird, was leicht zu einem Irrtum über das zuerst entstandene Produkt führen könnte.

Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge fiel dann wieder das bekannte Monopyridinhydrochloridnickelchlorür aus, und bei nochmaligem weiteren Eindampfen krystallisierte ein blauer Körper aus, der aus Pyridin umkrystallisiert himmelblaue Nadeln vorstellte. Die Vermutung, daß dieses Produkt das früher erhaltene Tetrapyridinprodukt sei, wurde durch die Analyse bestätigt.

0.2772 g Substanz gaben	0.0932 g NiSO ₄ .
0.1779 g „ „	0.1150 g AgCl.
Gefunden:	Berechnet für NiCl ₂ .4C ₅ H ₅ N:
Ni = 12.66 %	13.03 %
Cl = 15.98 „	15.95 %

Der fernere Eindampfrückstand ist meist salzsaures Pyridin, das etwas Nickelchlorür enthält. Bei diesem Verfahren wurden demnach durch das partielle Eindampfen neben einander erhalten:

1. 2NiCl₂.3C₅H₅N.
2. NiCl₂.C₅H₅N.
3. NiCl₂.C₅H₅N.HCl.
4. NiCl₂.4C₅H₅N.

Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Nickeloxydul und Pyridin.

Der Versuch wurde in der Absicht unternommen, wieder zu dem nur einmal erhaltenen Dipyridinhydrochloridnickelchlorür zu gelangen, das zum Ausgang eines Versuches dienen sollte.

Nickeloxydul wurde mit etwas mehr, als der für 3 Mol. Pyridin berechneten Menge übergossen, mit absolutem Alkohol verdünnt, wenig verdünnte Salzsäure zugegeben, und unter zeitweiliger Wasserkühlung getrocknete Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit trat Grünfärbung ein; das Einleiten des Gases wurde fortgesetzt, bis nichts mehr absorbiert wurde. Dann wurde von etwas am Boden sitzendem, unverändertem Nickeloxydul abgossen und

Ann. Wenn Herr L. PINCUSOHN (*Z. anorg. Chem.* 14, 393) in Anwendung der Einwirkung wässeriger Pyridinsalze auf Metalloxyde eine „neue Herstellungs-methode“ eingeführt zu haben glaubt, so ist das meiner Ansicht nach kaum der Fall. Ich erinnere nur an die Darstellung von MgCl₂.NH₄Cl.6H₂O (v. HAUER, *Journ. pr. Chem.* 36, 434) aus Magnesiumoxyd und Chlorammoniumlösung; ZnCl₂.2NH₄Cl.H₂O (SCHINDLER, *Mag. Pharm.* 36, 47) aus Zinkoxyd und Chlorammoniumlösung u. s. w. Es kann sich also doch nur um eine analoge Darstellungsweise handeln.

Z. anorg. Chem. XVIII.

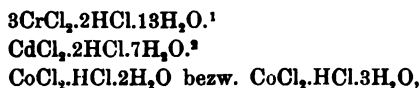
19



stehen gelassen. Es schied sich bald ein gelblichgrüner Körper ab, der filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und mehrmals abgepresst wurde. Das Filtrat wurde zur weiteren Konzentration auf dem Wasserbade eingedampft, und ergab immer wieder nur Monopyridinhydrochlorid. Das gelblichgrüne Produkt enthielt überhaupt kein Pyridin.

0.1604 g Substanz gaben	0.3225 g AgCl.
0.1500 g „ „	0.1426 g NiSO ₄ .
Gefunden:	Berechnet für 3NiCl ₂ .2HCl.1½H ₂ O:
Cl = 49.17 %	50.93 %
Ni = 35.80 „	35.73 „

Derartige Chlorhydrate sind bekannt; z. B.:



wie sie R. ENGEL³ neuerdings bei seinen Versuchen über die Farbenänderungen von Kobaltchlorürlösungen annimmt.

Dipyridinnickelchlorür an der Luft.

0.4738 g Dipyridinnickelchlorür wurden für die Dauer eines Monats an der Luft stehen gelassen, und in ein- oder zweitägigen Intervallen die Gewichtszu- bzw. -abnahme bestimmt. In den ersten 5 Tagen blieb das Gewicht konstant; am 6. Tage ergab sich eine Gewichtszunahme, genau entsprechend der für ½ Mol. Wasser berechneten, 0.0147 statt 0.0143 g; dann folgte abwechselnd Ab- und Zunahme, ein Zeichen, daß gleichzeitig Pyridin abgegeben und Wasser dafür aufgenommen wurde. Vom 20.—29. Tage war eine stetige Zunahme zu konstatieren, die am letzten Tage 0.0565 g betrug. Die mit dem Produkt vorgenommene Chlorbestimmung ergab 0.5410 g AgCl, was einem prozentischen Gehalt = 25.71 entspricht. Mit absoluter Sicherheit läßt sich aus dieser einen Analyse nicht sagen, wieviel Pyridin abgegeben, bzw. Wasser aufgenommen wurde. Es zeigt sich nur, daß in dem Maße des Pyridinverlustes Wasser aufgenommen wird, und daß die Zahl der aufgenommenen Moleküle „6“ zustrebt.

¹ RECOURA, *Compt. rend.* 100, 1227.

² BERTHELOT, *Compt. rend.* 91, 1024.

³ *Bull. Soc. Chim.* [3] 6, 239-251.

		0.4738 g	
nach	1 Tag	. . .	konstant.
"	3 Tagen	. . .	"
"	4	" . . .	"
"	5	" . . .	0.0147 g Zunahme.
"	7	" . . .	0.0071 g "
"	8	" . . .	konstant.
"	10	" . . .	0.0100 g Zunahme.
"	12	" . . .	0.0097 g "
"	14	" . . .	0.0075 g "
"	16	" . . .	0.0073 g "
"	17	" . . .	0.0069 g "
"	18	" . . .	0.0051 g "
"	20	" . . .	0.0031 g "
"	22	" . . .	0.0019 g "
"	24	" . . .	0.0139 g "
"	26	" . . .	0.0271 g "
"	29	" . . .	0.0565 g "

Tripyridinnickelsulfatdihydrat, $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Krystallisiertes Nickelsulfat nimmt beim Erwärmen mit Pyridin unter Volumvergrößerung und Zerfallen in ein blaugrünes Pulver Pyridin auf, das es an der Luft wieder sehr leicht verliert.

Besser empfiehlt sich folgende Darstellungsweise:

Man giebt zur wässerigen Nickelsulfatlösung Pyridin im Überschufs, hierauf absoluten Alkohol und kocht auf. Die blaugrüne Krystallmasse wird abgesaugt und getrocknet. In Wasser löst sich das Salz:

Gelbes Blutlaugensalz: Grünlichen Niederschlag.

Rotes Blutlaugensalz: Gelben Niederschlag (wie Nickelsulfat allein).

Cyankalium: Weissen, im Überschufs des Fällungsmittels mit gelber Farbe löslichen Niederschlag. Nickelsulfat giebt mit Cyankalium einen grünlichen Niederschlag; Cyankalium mit Pyridin eine milchige Trübung. Es erfolgt sehr rasch Dissoziation; beide Reaktionen verlaufen neben einander. Die grüne Farbe des Niederschlages wird durch die milchige Trübung verdeckt.

I.	0.4069 g Substanz gaben	0.2219 g BaSO_4 .
II.	0.4557 g " "	0.2460 g BaSO_4 .
	0.2419 g " "	bei 12° und 744 mm Druck 19.7 ccm N.
Gefunden:	I.	II. Berechnet für $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
	$\text{SO}_3 = 18.73 \%$	18.53 % 18.74 %
	N = 9.47 "	— 9.84 "

Kobaltverbindungen.

Tetrapyridinkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.¹

Noch auf eine dritte Art gelangt man zu dem gleichen Körper:

Krystallisiertes Kobaltchlorür wurde in heifsem, absolutem Alkohol gelöst, hierzu eine Lösung von salzsaurem Pyridin im Überschuß gegeben, und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Sehr rasch erstarrte das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallbrei; der abgesaugt wurde.

Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Alkohol und Äther ein Gemenge eines zartrosafarbenen und blauen Körpers aus (sehr wenig), das im Exsiccator bald völlig blau wurde. Mit der geringen Menge dieses blauen Körpers wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt. Beim Ubergießen mit Wasser wird der Körper sofort wieder rot und löst sich langsam vollständig klar auf.

0.0266 g Substanz gaben 0.02 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{Pyr}$:
Cl = 18.61 %	19.39 %

Vielleicht ist das blaue Produkt eine Tripyridinverbindung, entsprechend dem FREMY'schen Ammoniaksalz.

In der ersten Krystallausscheidung wurde von vornherein das Tetrasalz vermutet, was durch die Analyse Bestätigung fand.

0.2071 g Substanz gaben 0.1308 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:
Cl = 15.62 %	15.95 %

Wenn man diese Verbindung aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren sucht, erhält man zunächst ein blaues Produkt, das an der Luft rasch rötlich wird, oder auch beim Waschen mit Äther in das charakteristische Dipyridinprodukt übergeht. Vielleicht ist dieser blaue Körper sehr labiles



¹ Siehe *Lieb. Ann.* 282, 275 und *Z. anorg. Chem.* 11, 255.

² Analog der Verbindung $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; blaßrote Krystalle, die an der Luft Alkohol verlieren, unter Blaufärbung (LIPPMANN, STRECKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 79).

Molekulare Leitfähigkeit.

		ν	μ (Mittel)		ν	μ (Mittel)
CoCl ₂ .4C ₅ H ₅ N	0°	32	84.64	25°	32	166.07
„	0°	64	96.16	25°	64	176.41
„	0°	128	108.23	25°	128	188.16
„	0°	256	107.98	25°	256	197.91
„	0°	512	111.93	25°	512	207.08
„	0°	1024	—	25°	1024	214.63

Die molekulare Leitfähigkeit des Kobaltchlorürs selbst ergab folgende Werte:

		ν	μ (Mittel)
CoCl ₂ .6H ₂ O	0°	32	97.31
„	0°	64	102.90
„	0°	128	111.84
„	0°	256	114.91
„	0°	512	119.63
„	0°	1024	122.89

Dipyridinkobaltchlorür, CoCl₂.2C₅H₅N.¹

Molekulare Leitfähigkeit:

		ν	μ (Mittel)		ν	μ (Mittel)
CoCl ₂ .2C ₅ H ₅ N	0°	32	92.15	25°	32	165.73
„	0°	64	99.09	25°	64	187.36
„	0°	128	109.94	25°	128	194.56
„	0°	256	114.44	25°	256	202.44
„	0°	512	119.78	25°	512	214.06
„	0°	1024	123.69	25°	1024	218.78

Monopyridinkobaltchlorür, CoCl₂.C₅H₅N.²

Monopyridinkobaltchlorürpentahydrat, CoCl₂.C₅H₅N.5H₂O.

Ein aus Dipyridinkobaltchlorür gewonnenes Monoprodukt wurde einige Tage an der Luft stehen gelassen. Der hellblaue Körper verwandelte sich durch Wasseraufnahme in einen rötlichen.

¹ Siehe *Lieb. Ann.* 282, 273—275.

² Siehe *Z. anorg. Chem.* 11, 255 und *Lieb. Ann.* 282, 275.

0.1164 g Substanz gaben 0.1134 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:
Cl = 24.10 %	23.83 %

Es ist dies ein sehr einfacher Weg, um zu wasserhaltigen Pyridinverbindungen zu gelangen. Durch Anwendung variabler Temperaturen kann man aus solchen Verbindungen voraussichtlich niedrigere Hydrate erhalten, zumal das letzte Molekül Pyridin meist sehr hartnäckig zurückgehalten wird. Das Monopyridinnickelchlorür hat beispielsweise bei 200° noch nicht alles Pyridin verloren.

Das für Nickel so charakteristische Monopyridinhydrochloridsalz konnte ich bei Kobalt in keinem Falle erhalten.

Dipyridinhydrochloridkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$

kann intermediär durch Erhitzen der folgenden Verbindung erhalten werden.

Pentapyridinhydrochloridkobaltchlorür, $2\text{CoCl}_2 \cdot 5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$.

Tetrapyridinkobaltchlorür wurde in Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Es hinterblieb ein krystallinischer, dunkelblauer Körper, der zwischen Filtrierpapier abgepresst und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. In Wasser löst er sich mit roter Farbe auf; das Chlor ist in der Kälte vollständig durch Silbernitrat fällbar.

- | | |
|------------------------------|--|
| Essigsäure und Kaliumnitrit: | Geben sofort einen gelbkristallinen Niederschlag. |
| Ammoniak: | Einen blaugrünen im Überschuss löslichen Niederschlag. |
| Cyankalium: | Erzeugt eine blaugüne Fällung (Kobaltlösung allein giebt einen schmutzig fleischroten Niederschlag). |
| Platinchlorid: | Liefert in der Kälte beim Reiben mit dem Glasstabe eine gelbkristallinische Fällung. |
| Gelbes Blutlaugensalz: | Fällt einen smaragdgrünen Körper. |
| Rotes Blutlaugensalz: | Fällt einen rotbraunen Körper. |

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Cl-Bestimmungen:			
I.	0.7764 g Substanz	gaben	1.2040 g AgCl.
II.	0.3105 g	0.4831 g ..
III.	0.4307 g	0.6671 g ..
IV.	0.4198 g	0.6521 g ..

Co-Bestimmungen:

I. 0.5375 g	Substanz gaben	0.2073 g	CoSO ₄ .
II. 0.3516 g	„ „	0.1364 g	„
III. 0.3000 g	„ „	0.1162 g	„
IV. 0.3924 g	„ „	0.1415 g	„
V. 0.3814 g	„ „	0.1361 g	„

Bestimmung IV und V wurden mit frischbereitetem, sofort umkrystallisiertem, nochmals zwischen Papier abgepresstem und über konz. Schwefelsäure aufbewahrtem Produkte ausgeführt.

N-Bestimmungen:

I. 0.2668 g	Substanz gaben bei 18° und 750 mm Druck	19.2 ccm N.
II. 0.3200 g	„ „ bei 15° und 753 mm Druck	22.3 ccm N.
III. 0.3744 g	„ „ bei 15° und 746 mm Druck	29.3 ccm N.

Gefunden:					Berechnet	
I.	II.	III.	IV.	V.	für 2CoCl ₂ ·5[C ₅ H ₅ N.HCl]:	
Cl = 38.38	38.49	38.31	38.42	—	%	38.24 %
Co = 14.53	14.61	14.57	13.58	13.44	„	13.89 „
N = 8.19	8.08	8.99	—	—	„	8.37 „

Dasselbe Produkt wurde erhalten durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf Kobaltchlorür und Pyridin.

Die, in Anlehnung an die REISET-PEYBONE'schen Darstellungsmethoden der isomeren Platinammoniaksalze oder der JÖRGENSEN'schen zur Gewinnung der entsprechenden Pyridinsalze ausgeführten Versuche, die vielleicht auch beim Kobalt Isomere hätten liefern können, erwiesen sich als fruchtlos.

0.3814 g des oben beschriebenen Körpers wurden 1½ Stunden im Thermostaten auf 100° erhitzt und verloren dabei . . 0.0522 g.
Für 1 Mol. C₅H₅N.HCl berechnet sich 0.0527 g.

Der Rückstand wurde vorsichtig geschmolzen und verlor dadurch nochmals 1 Molekül Chlorwasserstoff in 2CoCl₂·4C₅H₅N·3HCl übergehend.

Gefundener Gewichtsverlust	. .	0.0172 g.
Berechneter „	. .	0.0174 g.

Mit dem Rückstand wurde eine Kobaltbestimmung ausgeführt:

Gefunden:	Berechnet für 2CoCl ₂ ·4C ₅ H ₅ N·3HCl:
Co = 16.42 %	16.97 %

0.8076 g des gleichen Produktes wurden mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt und erlitten dabei einen Gewichtsverlust von 0.4066 g.
 Der Verlust von 4 Mol. C₅H₅N + 3 Mol. HCl berechnet sich . 0.4112 g.
 Die mit dem verbleibenden Rest vorgenommene Chlorbestimmung ergab 0.8348 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für 2CoCl ₂ (C ₅ H ₅ N).2HCl:
Cl = 51.49 %	51.95 %

Pyridinmonopyridinhydrochloridkobaltchlorür,
 CoCl₂·(C₅H₅N)(C₅H₅N.HCl).

Das oben beschriebene Pentaprodukt wurde anfänglich als eine Verbindung von der Zusammensetzung:



angesprochen, und auf eine solche die für 2 Mol. Chlorwasserstoff berechnete Menge Silberoxyd einwirken lassen.

Zu diesem Zweck wurde die Substanz in heifsem, absolutem Alkohol gelöst, und mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds geschüttelt. Sofort fiel Chlorsilber aus, das filtriert wurde. Das rotstichig violette Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Der Körper besteht aus dunkelblauen Krystallen, die bei 155° schmelzen.

In kaltem Wasser löst er sich mit roter Farbe auf; das Chlor ist in der Kälte vollständig fällbar.

- Schwefelammonium: Erzeugt sofort einen schwarzen Niederschlag.
 Ferrocyankalium: Einen smaragdgrünen Niederschlag; im Überschufs eine gelbliche Trübung.
 Ferricyankalium: Dunkelgrüne Fällung; im Überschufs nicht löslich.

0.1642 g Substanz gaben 0.2171 g AgCl.
 0.1710 g „ „ 0.0814 g CoSO₄.

Gefunden:	Berechnet für CoCl ₂ ·(C ₅ H ₅ N)(C ₅ H ₅ N.HCl):
Cl = 32.70 %	32.92 %
Co = 17.81 „	17.81 „

Im Exsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt, sah die Substanz unverändert aus, roch auch nicht nach Pyridin.

0.3485 g wurden im Luftbad mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Es blieb ein rosafarbenes Pulver zurück. Der Gewichtsverlust betrug 0.2278 g (für 1 Mol. Pyridin berechnet sich 0.0851g).

Anscheinend entstand ein basisches Chlorid von der Zusammensetzung: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CoO}$.

0.1207 g Substanz gaben 0.1671 g AgCl .

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CoO}$:
Cl = 34.25 %	34.97 %

In der Litteratur findet sich ein von HABERMANN¹ dargestelltes basisches Chlorid von der Zusammensetzung:



Einwirkung von feuchtem Silberoxyd im Überschufs auf Pyridinmonopyridinhydrochloridkobaltchlorür.

Das Ausgangsmaterial wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst, und mit überschüssigem Silberoxyd behandelt. An der Farbe der Lösung war keine Änderung zu bemerken. Es wurde filtriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt. Die geringe Menge eines ausgeschiedenen rötlich violetten Produktes wurde dem ganzen Aussehen nach als das früher dargestellte Dipiridinkobaltchlorür angesprochen. Auf Ätherzusatz fiel sofort eine gröfsere Menge aus, die nach dem Absaugen, Waschen mit Äther getrocknet wurde.

Bei 120° färbte sich das Produkt dunkelblau und schmolz zwischen 192—195° völlig zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Diese Zahlen entsprechen genau den seiner Zeit bei Dipiridinkobaltchlorür angegebenen.

Die Erwartung, vielleicht auf ein Isomeres im Sinne der JÖRGENSEN- oder WERNER'schen Formeln zu kommen, erwies sich auch hier trügerisch.

Es wurde nun die JÖRGENSEN'sche Modifikation versucht, auf das Pyridinchlorid Ammoniak bezw. umgekehrt auf das Diammoniak-kobaltchlorür Pyridin einwirken zu lassen, um die Endprodukte auf Identität oder Verschiedenheit zu prüfen.

Dipiridinkobaltchlorür gab mit überschüssigem Ammoniak, obzwar vor Luftzutritt möglichst geschützt wurde, Kobaltioxyd. Es wurde nun der Umweg über die Hydrochloridverbindung genommen, um auf diese Silberoxyd einwirken zu lassen.

¹ W. M. 5, 432.

Einwirkung von überschüssigem Ammoniak und rauchender Salzsäure auf Dipyridinkobaltchlorür.

Festes Dipyridinkobaltchlorür wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, mit rauchender Salzsäure übersättigt, und die tiefblaue Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, indem vor Luftzutritt möglichst geschützt wurde. Die auf ein kleines Volumen gebrachte Lösung wurde durch Filtration von der ausgeschiedenen Krystallmasse (α) befreit, und für sich weiter konzentriert. Die α -Krystalle erschienen als ein Gemisch blauer und roter Krystalle; sie wurden mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator aufbewahrt.

Die dunkelblaugefärbte Mutterlauge mit absolutem Alkohol und viel gewöhnlichem Äther versetzt, ergab einen hellblauen Körper (β), der rasch abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Beim Stehen an der Luft färbt er sich bald rot. Bei 120° beginnt er sich dunkler zu färben, und schmilzt bei 128—130° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Aus absolutem Alkohol läßt er sich umkrystallisieren und stellt dann hellblaue Nadeln vor. Die Mutterlauge von β mit Äther versetzt gab ein weißes Produkt mit den blauen Krystallen von β vermischt. Es ist dies ein Gemisch der blauen Verbindung mit Salmiak.

Analyse von β :

0.3075 g Substanz gaben 0.0964 g CoSO_4 .

0.1408 g „ „ 0.2238 g AgCl .

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot 2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl} - \text{NH}_4\text{Cl}] \cdot 3\text{aq}$:
Co = 11.81 %	11.13 %
Cl = 39.32 „	40.88 „

0.3075 g verloren beim Erhitzen auf 160° 0.201 g.

Ein Verlust von $4\text{HCl} + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich auf 0.211 g.

Zurück bleibt das Rose'sche $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Ein Teil der α -Krystalle wurde mehrmals mit Methylalkohol ausgekocht. Ein Teil löste sich mit blauer Farbe; ein rötlicher Körper ($\alpha\gamma$) blieb zurück. Die blaue Lösung mit Äther versetzt gab einen weißen Niederschlag (γ), der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Er nahm bald einen Stich ins Violette an und wurde im Exsiccator aufbewahrt.

Analyse von γ :

0.2520 g Substanz gaben 0.6685 g AgCl .

0.2072 g „ „ bei 22° und 752 mm Druck 49.4 ccm N.

0.2381 g „ „ 0.006 g CoSO_4 .

Gefunden:	
Cl	65.62 %
N	26.72 „
Co	0.95 „

In Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Die fast farblose wässrige Lösung giebt mit Schwefelammonium sofort einen schwarzen Niederschlag. Platinchlorid erzeugt beim Reiben mit dem Glasstabe einen gelbkristallinen Niederschlag.

Das Produkt ist jedenfalls Chlorammonium, das Spuren Kobaltchlorür enthält.

Berechnet für NH_4Cl :	
Cl	66.35 %
N	26.17 „

Der rötliche Körper α γ ergab bei der Analyse:

I. 0.109 g Substanz gaben	0.2850 g AgCl.
II. 0.2656 g „ „	0.7046 g „
0.1716 g „ „	bei 21° und 756 mm Druck 38.6 ccm N.

Gefunden:	
I.	II.
Cl = 64.67 %	65.63 %
N = 25.47 „	—

α γ dürfte identisch mit γ sein, enthält vielleicht etwas mehr Kobaltsalz.

Produkt β , um das es sich wesentlich handelte, entstand leider in recht schlechter Ausbeute: die gerade zur Analyse ausreichte. Doch soll mit ihm eine aus Diammoniakkobaltchlorür, Pyridin und Salzsäure darzustellende gemischte Hydrochloridverbindung verglichen werden.

Es wurde auch Chlorammoniumlösung auf festes Dipyridinkobaltchlorür einwirken gelassen. Bei schwacher Erwärmung trat völlige Lösung unter Rotfärbung ein. Gleichzeitig machte sich starker Pyridingeruch bemerkbar. Wurde die Lösung mit Alkohol und Äther versetzt, so fiel sofort ein rosafarbener Körper aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Beim Erhitzen im Röhrchen erhielt man ein Sublimat, bei schwachem Erwärmen mit Natronlauge Ammoniakgeruch.

0.2087 g Substanz gaben	0.5463 g AgCl.
0.1706 g „ „	0.0116 g CoSO_4 .
0.1478 g „ „	bei 23° und 748 mm Druck 19.5 ccm N.

Gefunden:

Cl	64.65 %
Co	2.59 „
N	14.63 „

Das ist wieder der Hauptmenge nach Chlorammonium mit etwas mehr Kobaltchlorür. F. ROSE¹ erwähnt schon in seinen „Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen“, daß er häufig Rückstände erhalten habe, welche Kobaltchlorür mit viel Chlorammonium gemengt enthielten.

Tetrapyridinkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

0.8871 g zeigten innerhalb 35 Tage folgende Gewichtsverluste:

1. Tag . . .	0.0175 g	16. Tag . . .	0.2609 g
2. „ . . .	0.0462 g	18. „ . . .	0.2615 g
3. „ . . .	0.0723 g	20. „ . . .	0.2643 g
4. „ . . .	0.1009 g	22. „ . . .	0.2700 g
6. „ . . .	0.1521 g	23. „ . . .	0.2703 g
7. „ . . .	0.1683 g	24. „ . . .	0.2719 g
9. „ . . .	0.1926 g	26. „ . . .	0.2743 g
10. „ . . .	0.2141 g	28. „ . . .	0.2784 g
11. „ . . .	0.2443 g	30. „ . . .	0.2793 g
13. „ . . .	0.2620 g	32. „ . . .	0.2741 g
14. „ . . .	0.2613 g	35. „ . . .	0.2837 g

Die zurückbleibende Substanz gab 0.4783 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
Cl = 19.65 %	19.80 %

Mit Bestimmtheit läßt sich wohl nicht behaupten, wenn auch die Analyse dafür spricht, daß gerade diese Verbindung vorliegt. Es könnte ebensogut ein Produkt sein, das schon etwas über 2 Mol. Pyridin verloren, und mehr Wasser aufgenommen hat. Jedenfalls ist die Tendenz offenkundig, den Pyridinverlust durch Wasseraufnahme zu ersetzen.

Dipyridinkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

0.5040 g während 35 Tagen an der Luft:

1. Tag Zunahme	0.0008 g	6. Tag Zunahme	0.0020 g
2. „ „	0.0010 g	7. „ „	konst.
3. „ „	konst.	9. „ „	„
4. „ „	0.0015 g	10. „ „	„

¹ Habilitationsschrift 1871, S. 50.

11. Tag Zunahme	0.0116 g	23. Tag Zunahme	0.0538 g
13. „ „	0.0278 g	24. „ „	0.0531 g
14. „ „	0.0492 g	26. „ „	0.0516 g
16. „ „	0.0592 g	28. „ „	0.0484 g
18. „ „	0.0602 g	30. „ „	0.0474 g
20. „ „	0.0584 g	32. „ „	0.0508 g
22. „ „	0.0544 g	35. „ „	0.0446 g

Bis zum 18. Tage ist eine stetige Zunahme zu verzeichnen. Vom 18. ab ist dann abnehmende Tendenz vorhanden. Die absolute Zunahme beträgt 0.0446 g.

Das Dipyridinkobaltchlorür ist ein verhältnismäßig stabiler Körper, der nur wenig Pyridin verliert. Das äußere Ansehen des Körpers zeigte nur geringe Veränderung.

Die restierende Substanz gab 0.4978 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:
Cl = 22.45 %	22.89 %
Gewichtszunahme 0.0446 g.	0.0413 g Gewichtszunahme.

Es ist bei derartigen Versuchen zu berücksichtigen, daß sie willkürlich abgebrochen sind, daß die Analyse nur der Zusammensetzung in einem bestimmten Zeitpunkt entspricht.

So wurde aus Tetrapyridinkobaltchlorür, das kürzere Zeit der Luft ausgesetzt war, eine Verbindung $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

0.1846 g Substanz gaben 0.0648 g CoSO_4 .

Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
Co = 13.22 %	13.80 %

Tripyridinkobaltsulfatdihydrat, $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Krystallisiertes Kobaltsulfat wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Pyridin versetzt. Es trat schwache Erwärmung und nach einiger Zeit krystallinische Ausscheidung ein. Die ausgefallene Krystallmasse wurde filtriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und zwischen Papier abgepreßt. Die Mutterlauge, mit absolutem Alkohol und Äther versetzt, gab eine nochmalige Fällung desselben Produktes. Die neugewonnene Verbindung stellt pfirsich-blütrote Krystalle vor. Aus Pyridin und absolutem Alkohol ist sie nicht umkrystallisierbar. Beim Erwärmen mit Wasser scheiden sich blaue Flocken von Kobaltohydroxyd ab; ebenso mit pyridinhaltigem Wasser. Chlorbarium fällt die Schwefelsäure in der Kälte völlig aus.

I. 0.4746 g Substanz gaben 0.2539 g BaSO₄.
 II. 0.3992 g „ „ 0.2199 g BaSO₄.
 0.2769 g „ „ 0.0980 g CoSO₄.
 0.2874 g „ „ bei 12° und 744 mm Druck 24.8 cem N.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für CoSO ₄ .3C ₅ H ₅ N.2H ₂ O:
SO ₃ = 18.37 %	18.92 %	18.74 %
Co = 13.32 „	—	13.58 „
N = 10.02 „	—	9.84 „

2.6966 g wurden während eines Monats unter wiederholtem Durchmischen mit einem gewogenen Platindraht der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Es erfolgte eine stetige Abnahme. Bei einem Gewichtsverlust von 0.9414 g wurde analysiert. 2 Mol. Pyridin beanspruchen einen Verlust von 0.9978 g.

Folgende Zahlen geben ein Bild von der Intensität der Pyridinabnahme:

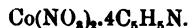
1. Tag Abnahme 0.0713 g	16. Tag Abnahme 0.9057 g
3. „ „ 0.1829 g	17. „ „ 0.9070 g
4. „ „ 0.2650 g	18. „ „ 0.9098 g
5. „ „ 0.3707 g	20. „ „ 0.9150 g
7. „ „ 0.5742 g	22. „ „ 0.9257 g
8. „ „ 0.6815 g	24. „ „ 0.9276 g
10. „ „ 0.8261 g	26. „ „ 0.9289 g
12. „ „ 0.8935 g	29. „ „ 0.9402 g
14. „ „ 0.9032 g	30. „ „ 0.9414 g

(Der Rest) 0.5930 g Substanz gaben 0.5028 g BaSO₄.

Gefunden:		Berechnet für CoSO ₄ .C ₅ H ₅ N.2H ₂ O:
SO ₃ = 29.11 %		29.74 %
N (Titrimetr.) = 5.35 „		5.20 „

Kobaltnitratpyridinverbindung.

Kobaltnitrat wurde eben schmelzend mit Pyridin aufgeköcht und heiß filtriert. Es schieden sich rote Krystalle ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen, abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung stellt pfirsich-blütrote Krystalle vor, die stark nach Pyridin riechen. Die Analysen zeigen so verschiedene Werte, daß eine Formel nicht mit Sicherheit aufgestellt werden kann. Vermutungsweise entspricht die Zusammensetzung der Formel



Schwefelammonium: Fällt sofort schwarzes Kobaltsulfür.

Gelbes Blutlaugensalz: Erzeugt einen grünen Niederschlag, der beim Schütteln mit Luft rasch milchfarben wird und in eine gelbliche Trübung übergeht.

Rotes Blutlaugensalz: Dunkelgrünen, beim Stehen nicht veränderlichen Niederschlag.

I.	0.4754 g	Substanz gaben	0.0609 g	CoSO ₄ .
II.	0.2980 g	„	„	0.0882 g
III.	0.1108 g	„	„	0.0335 g
IV.	0.4664 g	„	„	0.1864 g
V.	0.2777 g	„	„	0.0737 g

I.	0.0856 g	Substanz gaben bei 18° und 746 mm	12.2 ccm N.
II.	0.1103 g	„ „ „ 16° und 756 mm	15.6 ccm N.
III.	0.1250 g	„ „ „ 17° und 749 mm	23.9 ccm N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Co	= 12.81 %	11.15 %	11.37 %	15.00 %	9.98 %
N	= 16.15 „	16.50 „	21.86 „	—	—

Eisensalze.

Einwirkung von Pyridin auf wässrige Ferrochlorürlösung.

Eine, mit einem Tropfen Salzsäure versetzte, wässrige Ferrochlorürlösung wurde mit überschüssigem Pyridin behandelt. Es trat schwache Erwärmung und Tiefschwarzgrünfärbung ein; die Lösung wurde in einem gut verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Die Oberfläche derselben zeigte bald eine braune Haut. Nach längerem Stehen wurde von einer braunen Ausscheidung filtriert und gewaschen. Eine Probe wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Auch nach längerer Dauer und beim Erwärmen folgte keine Chlorsilberausscheidung. Die ursprüngliche Fällung bestand aus Ferrihydroxyd.

Der im Kölbchen vorhandene Luftsauerstoff oxydierte etwas Ferrochlorür zu Ferrichlorid und dieses wurde durch Pyridin als Ferrihydroxyd gefällt.¹

Einwirkung von Pyridin auf festes Ferrochlorür.

Feingepulvertes Ferrochlorür wurde mit Pyridin im Überschuss übergossen und tüchtig geschüttelt. Unter Erwärmen verwandelt

¹ Vergl. WILH. LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1578 ff.

sich das Ganze in eine kanariengelbe Krystallmasse. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin umkrystallisiert.

Kanariengelber, krystallinischer Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur stark nach Pyridin riecht. In Wasser ist er etwas löslich. Die Lösung ist fast wasserhell und riecht nach Pyridin. Es scheint sich rasch basisches Salz zu bilden. In dem löslichen Teil ist das Chlor durch Silbernitrat in der Kälte vollständig fällbar.

Aus der leichten Zersetzbarkeit erhellen die schwankenden Analysenresultate. Trotzdem möchte in Rücksicht auf den Gewichtsverlust nach mehreren Monaten die Formel:



gegeben werden.

I.	0.2879 g	Substanz	gaben	0.2096 g	AgCl.
II.	0.3538 g	„	„	0.2518 g	„
I.	0.3885 g	„	„	0.0819 g	Fe ₂ O ₃ .
II.	0.2945 g	„	„	0.0633 g	„
III.	0.4066 g	„	„	0.0873 g	„
IV.	0.5053 g	„	„	0.0978 g	„
V.	0.2600 g	„	„	0.0471 g	„

Gefunden:					Berechnet
I.	II.	III.	IV.	V.	für FeCl ₂ ·3C ₅ H ₅ N·2H ₂ O:
Cl = 18.01 %	17.61 %	—	—	—	17.75 %
Fe = 14.75 „	15.04 „	15.03 %	13.55 %	12.67 %	14.00 %

0.4058 g Substanz verloren nach mehrmonatlichem Stehen im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure. . . 0.2404 g
Für die angenommene Formel würde sich der Verlust 3 Mol. Pyridin auf 0.2405 g berechnen.

Eine mit dem zurückgebliebenen Produkt vorgenommene Chlorbestimmung lieferte 0.2958 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für FeCl ₂ ·2H ₂ O:
Cl = 44.24 %	43.56 %

Tripyridinferrosulfatdihydrat, FeSO₄·3C₅H₅N·2H₂O.

Nach den Angaben von W. LANG¹ fällt Pyridin aus wässriger Ferrosulfatlösung Ferrohydroxyd, während krystallisierter Eisenvitriol mit Pyridin ein citronengelbes Pyridinsalz geben soll. Das

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1578 ff.

stimmt mit meinen Beobachtungen nicht ganz überein; denn ich erhielt aus wässriger Ferrosulfatlösung mittels Pyridin sofort einen gelben Krystallbrei, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, abgepresst und in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt wurde.

Das Salz stellt braungelbe Krystalle vor, die starken Pyridingeruch äufsern. In Wasser ist es nicht ganz löslich. Jedenfalls erfolgt rasch Bildung eines basischen Salzes. Die Schwefelsäure ist im löslichen Teil durch Chlorbarium vollständig in der Kälte fällbar.

0.5204 g Substanz gaben	0.2867 g BaSO ₄ .
0.6783 g „ „	0.1282 g Fe ₂ O ₃ .
I. 0.3914 g Substanz gaben bei 17° und 739 mm	31.3 ccm N.
II. 0.2960 g „ „ „	16° und 744 mm 24.6 ccm N.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für FeSO ₄ .3C ₅ H ₅ N.2H ₂ O:
SO ₃ = 18.91 %	—	18.82 %
Fe = 13.33 „	—	13.18 „
N = 9.05 „	9.48 %	9.88 „

Tripyridincadmiumsulfatdihydrat, CdSO₄.3C₅H₅N.2H₂O.¹

Eine konz. heisse Cadmiumsulfatlösung wurde mit überschüssigem Pyridin versetzt; sofort fiel ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der filtriert, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde. Der Körper stellt weiße, in Wasser lösliche Krystalle vor.

Natronlauge:	Erzeugt einen weißen, im Überschufs unlöslichen Niederschlag.
Ammoniumkarbonat:	Giebt einen weißen Niederschlag. (Cadmiumsulfat giebt mit Ammoniumkarbonat ebenfalls eine weiße Fällung. Bei Gegenwart von Ammoniak jedoch nicht. Das Pyridin übt also hier keine dem Ammoniak ähnliche Wirkung aus, d. h. die Dissoziation scheint bei diesem Salze langsamer zu verlaufen. Erst wenn man zur Lösung des Tripyridincadmiumsulfats Ammoniak fügt, und dann Ammoniumkarbonat, erfolgt keine Fällung.)
Cyankalium:	Fällt einen weißen, im Überschufs löslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff fällt aus dieser Lösung strohgelbes Cadmiumsulfid.

¹ Cadmiumpyridinverbindungen wurden folgende beschrieben: CdCl₂.2Pyr (LANG), CdBr₂.2Pyr, CdBr₂.6Pyr (VARET), CdJ₂.Pyr (MONARI), CdJ₂.2Pyr (LANG), CdJ₂.6Pyr (VARET), Cd(MnO₄)₂.4Pyr (KLOBB).

0.3427 g Substanz gaben bei 16° und 746 mm Druck 25.6 ccm N.
 0.3812 g „ „ 0.1829 g BaSO₄.
 0.7452 g „ zeigten bei schwachem Glühen einen Gewichtsverlust
 von 0.4237 g.

(Der Rest wurde auf Cadmium berechnet.)

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für CdSO ₄ .3C ₅ H ₅ N.2H ₂ O:
N = 8.55 %	8.63 % (titr.)	8.74 %
SO ₃ = 16.48 „	—	16.63 „
Cd = 23.23 „	—	23.28 „

Molekulare Leitfähigkeit.

		ν	μ (Mittel)
CdSO ₄ .3Pyr.2HO	0°	32	53.76
„	0°	64	63.67
„	0°	128	72.73
„	0°	256	84.09
„	0°	512	95.70
„	0°	1024	105.51

		ν	μ (Mittel)
CdSO ₄ . ⁵ / ₈ H ₂ O	0°	32	56.04
„	0°	64	66.64
„	0°	128	75.88
„	0°	256	88.79
„	0°	512	100.98
„	0°	1024	111.45

1.1294 g Substanz gaben bei 1 stündigem Erhitzen auf 120°
 und nachherigem, mehrmonatlichem Stehen im Exsiccator über
 konz. Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0.5597 g.

Für 3 Moleküle Pyridin berechnet sich 0.5565 g.

0.5697 g Substanz lieferten 0.5417 g BaSO₄.

Gefunden:	Berechnet für CdSO ₄ .2H ₂ O:
SO ₃ = 32.65 %	32.78 %

0.3164 g wurden 35 Tage lang an der Luft stehen gelassen.
 Es liefs sich eine stetige Abnahme bis zu 3 Mol. Pyridin kon-

statieren. Eine Wasseraufnahme fand nicht statt, wie die mit dem Reste vorgenommene Schwefelsäurebestimmung bewies.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

1. Tag 0.0119 g Gew.-Verl.	16. Tag 0.1068 g Gew.-Verl.
2. „ 0.0413 g „	18. „ 0.1141 g „
3. „ 0.0640 g „	20. „ 0.1251 g „
4. „ 0.0855 g „	22. „ 0.1323 g „
6. „ 0.0976 g „	23. „ 0.1347 g „
7. „ konst. „	24. „ 0.1380 g „
9. „ „ „	26. „ 0.1418 g „
10. „ „ „	28. „ 0.1483 g „
11. „ 0.0984 g „	30. „ 0.1499 g „
13. „ 0.1002 g „	32. „ 0.1515 g „
14. „ 0.1029 g „	35. „ 0.1553 g „

Für 3 Mol. Pyridin berechnet 0.1557 g.

Die restierenden 0.1611 g Substanz gaben 0.1570 g BaSO₄.

Gefunden:	Berechnet für CdSO ₄ ·2H ₂ O:
SO ₃ = 32.57 %	32.78 %

Kupferverbindungen.¹

Einwirkung von Pyridin auf wasserfreien Kupfervitriol.

Krystallisierter Kupfervitriol wurde entwässert und noch heiß in überschüssiges Pyridin eingetragen; sofort trat Blaufärbung ein. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Es resultierte ein dunkelblaues Krystallpulver, das stark nach Pyridin roch.

In kaltem Wasser ist es nur teilweise löslich unter Bildung eines basischen Salzes. In Pyridin ist es nicht, in heißem absolutem Alkohol nur wenig löslich. Beim Kochen mit absolutem Alkohol verwandelt sich das blaue Produkt in ein grünes Pulver. Eine Reinigung war nicht zu erzielen.

Die Erwartung, daß das wasserfreie Salz eine der Anzahl seiner Krystallwassermoleküle entsprechende Zahl von Pyridin-

¹ Kupferpyridinverbindungen finden sich in der Litteratur folgende: CuCl₂·2Pyr (W. LANG), 2CuCl₂·3Pyr (LACHOWICZ), CuBr₂·6Pyr (VARET), CuSO₄·Pyr (JÖRGENSEN, W. LANG), CuSO₄·4Pyr (JÖRGENSEN), CuSO₄·1Pyr·3H₂O (W. LANG), CuS₂O₆·4Pyr (JÖRGENSEN), CuC₂O₄·2Pyr (SEUBERT, RAUTE), Cu(CN)₂·2Pyr (VARET), Cu(C₂H₃O₂)₂·Pyr (F. FOERSTER), Cu(C₂H₃O₂)₂·2Pyr (?) (FOERSTER), Cu(C₂H₃O₂)₂·4Pyr (FOERSTER).

molekular aufnehmen würde (bei Ammoniak ist es der Fall), wurde hier, wie bei Nickel und Kobalt zu nichte. Allem Anschein nach liegt eine Verbindung: $2\text{CuSO}_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor.

0.4069 g Substanz gaben 0.4576 g BaSO_4 .

I. 0.3565 g Substanz gaben 0.1392 g Cu_2S .

II. Im Filtrat der SO_3 -Bestg. 0.1519 g Cu_2S .

0.4630 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm Druck 15.1 ccm N.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$:
$\text{SO}_3 = 38.62\%$	—	35.55 %
$\text{Cu} = 31.13\%$	29.77 %	30.36 %
$\text{N} = 3.73\%$	—	3.37 %

Mehrere Stunden auf 110° erhitzt, nahm das Salz eine dem Schweinfurter Grün ähnliche Farbe an.

0.3016 g Substanz gaben 0.3828 g BaSO_4 .

Gewichtsverlust 0.0374 g.

Berechnet 0.0323 g.

Gefunden:	Berechnet für $2\text{CuSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$:
$\text{SO}_3 = 43.43\%$	42.61 %

Das blaue Produkt, mehrere Stunden der Einwirkung der Luft überlassen, nahm eine blaugrüne Farbe an. Wahrscheinlich nahm es ca. 3 Mol. Wasser auf und verwandelte sich in: $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

0.3396 g Substanz gaben 0.3288 g BaSO_4 .

Im Filtrat Cu =Bestg. 0.1156 g Cu_2S .

Gefunden:	Berechnet für $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:
$\text{SO}_3 = 33.11\%$	34.11 %
$\text{Cu} = 26.77\%$	26.86 %

Um bei der Reaktion das Wasser möglichst auszuschließen, wurde völlig entwässerter Kupfervitriol mit absolutem Alkohol versetzt, der selbst wieder mit wasserfreiem Kupfervitriol behandelt war, Pyridin im Überschuss zugegeben und erhitzt. Sofort trat Blaufärbung ein. Einige Zeit wurde im gut verschlossenen Gefäß stehen gelassen, dann rasch abgesaugt und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Die so erzielte Verbindung stellt ein hellblaues Pulver vor, das der Analyse zufolge pyridinreicher ist, als das oben beschriebene dunkelblaue Salz. Die Zusammensetzung ist: $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — analog dem LACHOWICZ'schen $2\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

0.7100 g Substanz gaben 0.5844 g BaSO₄.
 Im Filtrat 0.2064 g Cu₂S.
 0.1944 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm 12.7 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für 2CuSO ₄ .3C ₅ H ₅ N:
SO ₃ = 28.26 %	28.82 %
Cu = 23.17 „	22.70 „
N = 7.44 „	7.56 „

Kocht man die hellblaue Verbindung mit absolutem Alkohol, so löst sich eine sehr geringe Menge derselben darin auf, die nach langer Zeit sich krystallinisch ausscheidet. Die ungelöst bleibende Hauptmenge hat sich in ein grünes Produkt verwandelt, das identisch ist mit dem von JÖRGENSEN,¹ durch mehrstündiges Erhitzen von Cupridipyridinsulfat Cu(4C₅H₅N)SO₄ auf 100°, und dem von W. LANG² durch Erhitzen von CuSO₄.C₅H₅N.3H₂O auf 100° erhaltenen Monopyridincuprisulfat. Die Farbe ist mattgrün. LANG erwähnt ebenfalls die Zersetzbarkeit seines Kupfersulfatpyridins durch siedenden Alkohol.

1.0576 g Substanz gaben (im Filtrat) 0.3507 g Cu₂S.
 N wurde titrim. bestimmt.

Gefunden:	Berechnet für CuSO ₄ .C ₅ H ₅ N:
Cu = 26.44 %	26.47 %
N = 5.61 „	5.87 „

Monopyridinbleichlorid, PbCl₂.C₅H₅N.³

Es wurde in Folgendem das Verhalten einiger Superoxyde zu salzsaurem Pyridin untersucht. Bei der Einwirkung auf Bleisuperoxyd wurde ein Dichlorid-, auf Mangansuperoxyd ein Tetrachloridsalz erhalten.

Bleisuperoxyd wurde mit einer Lösung von salzsaurem Pyridin, die überschüssige Säure enthielt, gekocht und rasch filtriert. Aus dem gelbbraunen Filtrat krystallisiert sofort ein Körper aus, der abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, sich in Gestalt schön weißer Kryställchen präsentierte. Das Filtrat gab auf Zusatz von Alkohol und Äther ein dunkles Öl, das vielleicht

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 33.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1582.

³ Bleipyridinverbindungen sind nur wenige dargestellt: 3PbCl₂.4Pyr (CLASSEN u. ZAHORSKI), PbBr₂.Pyr (GOEBBELS), 5PbBr₂.7Pyr (GOEBBELS), Pb(NO₃)₂.Pyr (SCHMUJLOW), 4PbCl₂.3Pyr (PINOUSSOHN), Pb(NO₃)₂.2Pyr (PINOUSSOHN).

ein Produkt der Einwirkung von Chlor auf Pyridin ist. Mögliche Halogenoabschaltungsprodukte des Pyridins durch direkte Einwirkung der Halogene nur sehr schwierig entstehen. Eine nähere Untersuchung desselben wurde noch nicht vorgenommen.

0.220 g Substanz gaben 0.196 g AgCl

I. 0.3470 g Substanz gaben bei 20° und 745 mm 12.7 ccm N
II. Titrim.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $PbCl_2 \cdot C_5H_5N$:
Cl = 26.25 %	—	19.99 %
N = 4.04 „	3.86 %	3.92 „

In der gelbbraunen Lösung ist wohl Bleitetrachlorid vorhanden: das sich jedoch rasch unter Chlorentwicklung zersetzt. Die analoge Zusammensetzung zeigt das GOEBBEL'sche Salz $PbBr_2 \cdot C_5H_5N$.

Manganverbindungen.¹

Dipyridinmangantetrachlorid, $MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$.

Frisch gefällter Braunstein wurde mit stark salzsaurem Pyridin schwach erwärmt, einige Zeit stehen gelassen, dann filtriert. Das dunkelbraune Filtrat färbte sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade hellgrün. Nach mehreren Tagen schied sich große, schön hellgrüne Krystalle aus, die mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. In Wasser löst sich das Salz farblos auf; das Chlor ist in der Kälte völlig fällbar. Schwefelammonium erzeugt einen fleischfarbenen Niederschlag.

Der prozentischen Zusammensetzung nach steht $MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ einer Verbindung $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$ fast gleich. Letztere Verbindung ist jedoch ausgeschlossen, da das von L. PINCUSOHN² dargestellte Manganchlorürdipyridinchlorhydrat als gelbes Salz beschrieben wird.

Nach einer von NICKLES gemachten Beobachtung erhält man beim Schütteln von Mangandioxyd mit salzsäurehaltigem Äther eine grüne ätherische Lösung, welche $MnCl_4$ enthält. CHRISTENSEN hielt diese grüne Lösung für wasserhaltiges Manganesquichlorid. FRANKE erklärte sie für manganchlorwasserstoffsäures Manganoxydul.

¹ Manganpyridinverbindungen sind noch nicht beschrieben worden.

² *Z. anorg. Chem.* 14, 888.

0.2648 g Substanz gaben 0.0560 g Mn_2O_4 .
 0.5204 g „ „ 0.8527 g AgCl.
 0.1964 g „ „ 0.3109 g „
 N=(titrim.)

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$:
Mn = 15.26 %	—	15.49 %
Cl = 40.52 „	39.16 %	40.00 „
N = 7.98 „	—	7.88 „

Molekulare Leitfähigkeit.

		ν	μ (Mittel)
$MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$	0°	92	104.59
„	0°	64	112.88
„	0°	128	120.07
„	0°	256	123.56
„	0°	512	129.55
„	0°	1024	136.15

Braunstein mit der für 3 Mol. Pyridin berechneten Menge, wie oben behandelt, lieferte dasselbe Produkt als zartgrünes Pulver.

0.1772 g Substanz gaben 0.2826 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$:
Cl = 39.45 %	40.00 %

Läfst man das grüne Pulver 6 Tage zwischen Filtrierpapier pressen, unter wiederholter Erneuerung desselben, so erhält man ein rosafarbenes Produkt, in welchem eine Verbindung $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ vermutet wurde. Die Analyse bestätigte diese Vermutung.

0.3182 g Substanz gaben 0.0850 g Mn_2O_4 .

Gefunden:	Berechnet für $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$:
Mn = 19.23 %	19.37 %

Das Tetrachlorid verlor demnach 2 Mol. Chlor unter Übergang in die stabilere Dichloridverbindung.

Der leitende Gedanke bei der Aufnahme der Versuche der Einwirkung von salzsaurem Pyridin auf Dioxyde war folgender: „Die primär gebildeten, unbeständigen Tetrachloridverbindungen werden in beständigere Dichloride übergehen, welche ihrerseits mit den auf anderen Wegen gewonnenen Dichloriddipyridinverbindungen

verglichen werden sollen.“ Beim Blei entstand nur eine Monopyridinverbindung; beim Mangan erwiesen sich die auf beiderlei Art erzielten Mangandichloriddipyridinverbindungen identisch.

Dipyridinmanganchlorür, $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$.

Eine konz. heiße Manganchlorürlösung wurde mit überschüssigem Pyridin versetzt. Sofort trat Bräunung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines festen Körpers ein. Es wurde rasch aufgeköcht, im verschlossenen Gefäß erkalten lassen, abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Die Krystalle besitzen eine kaffeebraune Färbung und dunkeln bald nach. (Manganhydroxyd.)

0.2731 g Substanz gaben 0.0734 g Mn_2O_4 .
 0.2167 g „ „ 0.2145 g AgCl.
 Pyridin (titrim.)

	Gefunden:	Berechnet für $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$:
Mn	= 19.33 %	19.37 %
Cl	= 24.56 „	25.00 „
(C_5H_5N)	= 55.52 „	55.63 „

In schwach erwärmtem Wasser leichtlöslich. Chlor ist in der Kälte vollständig fällbar. Schwefelammonium giebt sofort den charakteristischen Mangansulfidniederschlag. Das trockene Produkt riecht stark nach Pyridin. Aus absolutem Alkohol ist es umkrystallisierbar.

Durch dreiviertelstündiges Erhitzen auf 160—165° verliert es $\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin, indem ein weißliches, fleischfarbenedes Produkt entsteht.

0.2384 g Substanz gaben 0.0874 g Mn_2O_4 .

Gefunden:	Berechnet auf $MnCl_2 \cdot 1\frac{1}{2}C_5H_5N$:
Mn = 22.49 %	22.49 %

Ein Produkt von gänzlich anderem Aussehen und der gleichen Zusammensetzung $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ wurde auf folgende Weise erhalten:

Feinzerriebenes krystallisiertes Manganchlorür wurde in heißem, absolutem Alkohol gelöst, und überschüssiges Pyridin zugegeben. Sofort fiel ein zartrosafarbener Körper aus, der mit Äther gewaschen und im Vacuumexsiccator aufbewahrt wurde. Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man krystallisiertes Manganchlorür ca. $\frac{3}{4}$ Stunden

auf 160—165° erhitzt (tritt keine Bräunung ein), und zur fein zerriebenen Masse Pyridin im Überschufs fügt.

0.1870 g Substanz gaben 0.1843 g AgCl.
 0.3719 g „ „ 0.0972 g Mn₂O₄.
 0.3225 g „ „ 0.0850 g „
 Pyridin (titrim.)

	Gefunden:		Berechnet für MnCl ₂ ·2C ₅ H ₅ N:
	I.	II.	
Cl	= 24.40 %	—	25.00 %
Mn	= 18.88 „	18.99 %	19.37 „
(C ₅ H ₅ N)	= 55.26 „	—	55.63 „

Das kaffeebraune MnCl₂·2C₅H₅N aus absolutem Alkohol umkrystallisiert zeigt das nämliche Aussehen, wie das aus der alkoholischen Lösung und dem trockenen Manganchlorür gewonnene Produkt.

In allen Fällen wurden identische Verbindungen erzielt.

Molekulare Leitfähigkeit.

		ν	μ (Mittel)
MnCl ₂ ·2C ₅ H ₅ N	0°	32	94.81
„	0°	64	104.68
„	0°	128	110.68
„	0°	256	115.87
„	0°	512	120.95
„	0°	1024	122.03

		ν	μ (Mittel)
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0°	32	96.88
„	0°	64	103.41
„	0°	128	—
„	0°	256	114.48
„	0°	512	118.50
„	0°	1024	120.64

Chinolinverbindungen.

Schon E. BORSBACH¹ hat auf den auffallenden Unterschied der sonst so ähnlichen Metalle Kobalt und Nickel hingewiesen, den dieselben dem Chinolin gegenüber äußern. Während das Kobalt charakteristische Chlorürsalze bildet, bleiben Nickelsalze unverändert. Nur beim Zusammenerhitzen von wasserfreiem Nickelchlorür in trockenem Zustande mit Chinolin färbt sich letzteres violett bis rot, jedoch wird diese anscheinend entstandene Verbindung durch die kleinste Menge Wasser, Alkohol oder Äther zersetzt. Ich kann diese Beobachtungen durch meine eigenen vollauf bestätigen und hinzufügen, daß ich bei der Darstellung von $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ aus wasserfreiem Bromür und Chinolin ebenfalls diese Rotfärbung konstatierte. Auch die weitere BORSBACH'sche Angabe, daß Kobaltsulfat und Kobaltnitrat mit Chinolin keine Reaktion geben, weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung, noch in trockenem Zustande, harmoniert mit meinen diesbezüglichen Versuchen.

Kobaltverbindungen.

Tetrachinolinkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.²

Dichinolinkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.³

Monochinolinkobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.⁴

Interessant ist es bei den Kobalt- und Nickelsalzen den Einfluß von Pyridin bzw. Chinolin auf die Färbung zu verfolgen, besonders auch in Hinblick auf bekannte Hydrate:

NiCl_2 (wasserfrei) blafsgelb	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$..
—	—	—
—	—	—
—	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (grün)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (weiß oder hellblau).
	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ gelb.	
	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ grüngelb.	
	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ blaugrün.	

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 431 ff.

² Siehe Lieb. Ann. 282, 277—278.

³ Diese Verbindung wurde von BORSBACH bereits früher (Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 434) erhalten. Auch hier decken sich dessen Angaben mit meinem Befunde. Er konstatiert auch bereits, daß wässrige Kobaltchlorürlösung nicht mit Chinolin reagiert. Siehe Lieb. Ann. 282, 276—277.

⁴ Z. anorg. Chem. 11, 256.

(H ₂ O-frei)		
CoCl ₂ blafsblau	—	—
CoCl ₂ .H ₂ O hellviolett	CoCl ₂ .C ₉ H ₇ N hellblau	CoCl ₂ .C ₉ H ₇ N hellblau.
CoCl ₂ .2H ₂ O rotviolett	CoCl ₂ .2C ₉ H ₇ N violett	CoCl ₂ .2C ₉ H ₇ N kornblumenblau.
CoCl ₂ .4H ₂ O pfirsichblütrot.	CoCl ₂ .4C ₉ H ₇ N pfirsichblütrot.	CoCl ₂ .4C ₉ H ₇ N rot.
	CoCl ₂ .2NH ₃ hellblau.	
	CoCl ₂ .4NH ₃ blafsrotlichweifs.	
	CoCl ₂ .6NH ₃ blafsrosenrot.	

Dichinolinmanganchlorür, MnCl₂.2C₉H₇N.

Krystallisiertes Manganchlorür wurde in siedendem, absolutem Alkohol gelöst und mit Chinolin im Überschufs versetzt. Augenblicklich trat Trübung und nach kurzer Zeit krystallinische Ausscheidung ein. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther wurde das Salz im Exsiccator aufbewahrt. Weisse, braunstichige Krystalle. In kaltem Wasser nicht löslich, in heifsem unter Zersetzung. In absolutem Alkohol ist es in der Kälte löslich.

0.3887 g Substanz gaben 0.0773 g Mn₂O₄.

Gefunden:	Berechnet für MnCl ₂ .2C ₉ H ₇ N:
Mn = 14.33 %	14.32 %

Dichinolincadmiumbromür, CdBr₂.2C₉H₇N.

Entwässertes, feinzerriebenes Cadmiumbromür wurde mit überschüssigem Chinolin versetzt und aufgekocht. Es findet zum grössten Teil Lösung statt. Von einem noch nicht näher untersuchten, an einzelnen Stellen rötlich gefärbten Rückstand wurde abfiltriert. Aus der Lösung schieden sich sofort Krystalle aus, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, weisse derbprismatische Krystalle vorstellen. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich.

0.6148 g Substanz gaben 0.2448 g CdSO₄.

0.3056 g „ „ 0.2140 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für CdBr ₂ .2C ₉ H ₇ N:
Cd = 21.44 %	21.13 %
Br = 29.80 „	30.19 „

Anhang.

Tabellarische Übersicht von Hydraten, Ammoniak-, Pyridin- und Chinolinverbindungen.

Die mit [*] bezeichneten Verbindungen wurden von mir neu dargestellt.

Hydrate	Ammoniakverbindungen	Pyridinverbindungen
<u>CuCl₂.H₂O</u> [DITTE]		
<u>CuCl₂.2H₂O</u> [GLADSTONE, KANE, BIECKHER]	<u>CuCl₂.2NH₃</u> [KANE]	<u>CuCl₂.2Pyr</u> [W. LANG] <u>2CuCl₂.3Pyr</u> [LACHOWICZ]
<u>CuCl₂.3H₂O</u> [CHCARD — konnte von H. LEY nicht erhalten werden]	<u>CuCl₂.4NH₃</u> [SABBATINI] (sehr unbeständig) <u>CuCl₂.4NH₃.2H₂O</u> [KANE] <u>CuCl₂.6NH₃</u> [FARADAY, ROSE] <u>CuCl₂.5NH₃.³/₂H₂O</u> [ANDRÉ]	
<u>CuBr₂</u>	<u>CuBr₂.3NH₃</u> [RAMMELSBERG] <u>CuBr₂.5NH₃</u> [derselbe] [nach TH. W. RICHAULS <u>CuBr₂.6NH₃</u> <u>CuBr₂.6Pyr</u> [VARET]	
	<i>zusammengesetzt. Ber. deutsch. chem. Ges. 23. 3790]</i>	
<u>CuSO₄.H₂O</u> [GRAHAM]	<u>CuSO₄.NH₃</u> [KANE]	<u>CuSO₄.Pyr</u> [JÜRGENSEN, LANG] [*]
<u>CuSO₄.2H₂O</u> [ders.]	<u>CuSO₄.2NH₃</u> [KANE]	
<u>CuSO₄.3H₂O</u> [MAGNIER DE LA SOURCE]		
<u>CuSO₄.5H₂O</u> [GEBER, BAS. VALENTINUS]	<u>CuSO₄.5NH₃</u> MENDELEJEFF, ROSE]	
<u>CuSO₄.6H₂O</u> [LECOQ DE BOIS- BAUDRAN]		
<u>CuSO₄.7H₂O</u> [ders.]	<u>CuSO₄.4NH₃.H₂O</u> [ANDRÉE] <u>CuSO₄.3NH₃.2H₂O</u> <u>CuSO₄.2NH₃.3H₂O</u> <u>CuSO₄.NH₃.4H₂O</u>	

Hydrate	Ammoniakverbindungen	Pyridinverbindungen
		$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Pyr}$ [JÖRGENSEN] $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{Pyr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [LANG] $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Pyr}$ [*] $2\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{Pyr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [*] $2\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{Pyr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [*]
	$2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ WIEDE- MANN] $2\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3$ [ders.] $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <u>$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$</u>	
<u>$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u> HEEREN] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ GRAHAM]	<u>$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$</u> $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ NEWMANN]	<u>$\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{Pyr}$</u> JÖRGENSEN]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ GRAHAM] $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ SEUBERT und RAUTE] $\text{Cu}(\text{CN})_2$ (unbeständig) <u>$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$</u>	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [S. und R.] <u>$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$</u> [FOERSTER] $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [ders.] $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 1 1/2\text{H}_2\text{O}$ [nach H. SCHIFF] <u>$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$</u>	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Pyr}$ SEUBERT und RAUTE] $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Pyr}$ VARET] <u>$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Pyr}$</u> [F. FOERSTER] <u>$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pyr}$</u> F. FOERSTER scheint nicht zu existieren!
		<u>$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{Pyr}$</u> [FOERSTER], (verliert an der Luft 3 Mol. Pyr)
		<p>[FOERSTER] — scheint existenzfähig zu sein, jedoch unter den gewöhl. Druck- und Temperaturverhältnissen auch in einer NH_3 - Atmosphäre stark dissoziiert]</p>
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ CLARK, ISAM- BERT]	
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ TOPSOE, LÜ- WIG, SERULLAS] $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ PANFILOW] $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ LECOQ DE BOISBAUDRAN]		

Hydrate	Ammoniakverbindungen	Pyridinverbindungen
MgSO ₄ ·7H ₂ O [LÖWE]		
MgSO ₄ ·12H ₂ O [FRITSCHÉ]		
MgSO ₄ ·24H ₂ O [GUTHRIE]		
4MgSO ₄ ·7H ₂ O [JACQUELAIN]		
4MgSO ₄ ·9H ₂ O [ders.]		
4MgSO ₄ ·10H ₂ O [ders.]		
Mg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O [DITTE]		
Mg(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O [ders.]		
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [GRAHAM]		
CaCl ₂ ·H ₂ O		
CaCl ₂ ·2H ₂ O [DITTE]		
CaCl ₂ ·4H ₂ O (α, β) [LEFEBVRE, HAMMERL, BAKHUIS- ROOZEBOOM]		
CaCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂ ·8NH ₃ [H. ROSE]	CaCl ₂ ·3Pyr [W. LANG]
SrCl ₂ ·2H ₂ O		
SrCl ₂ ·6H ₂ O	SrCl ₂ ·8NH ₃ [ROSE]	
BaCl ₂ ·H ₂ O [THOMSEN, LES- COCUR]		
BaCl ₂ ·2H ₂ O [HÄDINGER]	BaCl ₂ ·8NH ₃ [WEIL]	
ZnCl ₂ ·H ₂ O [PAPENGUTH, SCHINDLER]	ZnCl ₂ ·NH ₃ [KANE]	
	ZnCl ₂ ·2NH ₃ [RITTHAUSEN]	ZnCl ₂ ·2Pyr [MONARI, LANG]
	ZnCl ₂ ·4NH ₃ ·H ₂ O [KANE]	
	ZnCl ₂ ·5NH ₃ ·H ₂ O [DIVERS]	
ZnBr ₂	ZnBr ₂ ·2NH ₃ [RAMMELBERG]	ZnBr ₂ ·2Pyr [VARET]
ZnJ ₂	ZnJ ₂ ·4NH ₃ [ders.]	
	ZnJ ₂ ·5NH ₃ [ders.]	ZnJ ₂ ·2Pyr [VARET]
ZnSO ₄ ·H ₂ O [SCHINDLER]		
ZnSO ₄ ·2H ₂ O [KÜHN]		
(ZnSO ₄) ₂ ·7H ₂ O [ANTHON]		

Hydrate	Ammoniakverbindungen	Pyridinverbindungen
<u>ZnSO₄·5H₂O</u> [SCHINDLER, KÜHNER]	<u>ZnSO₄·5NH₃</u> [ROSE]	
ZnSO ₄ ·6H ₂ O [MARIGNAC, MITSCHERLICH]		
ZnSO ₄ ·7H ₂ O [CADET]	ZnSO ₄ ·2NH ₃ ·H ₂ O [KANE] ZnSO ₄ ·4NH ₃ ·4H ₂ O [SCHINDLER] 4ZnSO ₄ ·4NH ₃ ·4H ₂ O [ders.]	
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [SCHINDLER, PIERRE]		
Zn(MnO ₄) ₂ ·6H ₂ O [ASCHOFF]	Zn(MnO ₄) ₂ ·4NH ₃ [KLOBB]	<u>Zn(MnO₄)₂·4Pyr</u> [KLOBB]
<u>CdCl₂·2H₂O</u> [v. HAUER]	<u>CdCl₂·2NH₃</u> [CROFT, v. HAUER] 2CdCl ₂ ·5NH ₃ CdCl ₂ ·6NH ₃ [SCHÜLER] (CdCl ₂ ·3NH ₃) ₂ ·H ₂ O (CdCl ₂ ·4NH ₃) ₂ ·H ₂ O (CdCl ₂ ·2NH ₃) ₂ ·H ₂ O CdBr ₂ ·4NH ₃ [CROFT, RAMMELSBERG] CdBr ₂ ·2NH ₃ [ders.]	<u>CdCl₂·2Pyr</u> [LANG]
<u>CdBr₂·4H₂O</u> [CROFT, RAMMELSBERG]	CdCl ₂ ·5NH ₃ [ANDRÉ] CdCl ₂ ·4NH ₃ ·1½H ₂ O [ders.] CdCl ₂ ·3NH ₃ ·¼H ₂ O [ders.] CdCl ₂ ·4NH ₃ ·½H ₂ O [ders.]	<u>CdBr₂·6Pyr</u> [VARET] [*]
CdJ ₂	<u>CdJ₂·2NH₃</u> [RAMMELSBERG] <u>CdJ₂·6NH₃</u> [ders.]	<u>CdJ₂·2Pyr</u> [LANG] <u>CdJ₂·6Pyr</u> [VARET]
CdSO ₄ ·11½H ₂ O 3CdSO ₄ ·8H ₂ O [STROHMEYER, v. HAUER] CdSO ₄ ·7H ₂ O		<u>CdJ₂·Pyr</u> [MONARI]

ein Produkt der Einwirkung von Chlor auf Pyridin ist, obgleich Halogensubstitutionsprodukte des Pyridins durch direkte Einwirkung der Halogene nur sehr schwierig entstehen. Eine nähere Untersuchung desselben wurde noch nicht vorgenommen.

0.2200 g Substanz gaben 0.1803 g AgCl.

I. 0.3480 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm 12.7 ccm N.

II. Titrim.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $\text{PbCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:
Cl = 20.28 %	—	19.99 %
N = 4.04 „	3.86 %	3.92 „

In der gelbbraunen Lösung ist wohl Bleitetrachlorid vorhanden; das sich jedoch rasch unter Chlorentwicklung zersetzt. Die analoge Zusammensetzung zeigt das GOEBBEL'sche Salz $\text{PbBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Manganverbindungen.¹

Dipyridinmangantetrachlorid, $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Frisch gefällter Braunstein wurde mit stark salzsaurem Pyridin schwach erwärmt, einige Zeit stehen gelassen, dann filtriert. Das dunkelbraune Filtrat färbte sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade hellgrün. Nach mehreren Tagen schieden sich grofse, schön hellgrüne Krystalle aus, die mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. In Wasser löst sich das Salz farblos auf; das Chlor ist in der Kälte völlig fällbar. Schwefelammonium erzeugt einen fleischfarbenen Niederschlag.

Der prozentischen Zusammensetzung nach steht $\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ einer Verbindung $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ fast gleich. Letztere Verbindung ist jedoch ausgeschlossen, da das von L. PINCUSOHN² dargestellte Manganchlorürdipyridinchlorhydrat als gelbes Salz beschrieben wird.

Nach einer von NICKLES gemachten Beobachtung erhält man beim Schütteln von Mangandioxyd mit salzsäurehaltigem Äther eine grüne ätherische Lösung, welche MnCl_4 enthält. CHRISTENSEN hielt diese grüne Lösung für wasserhaltiges Manganesquichlorid. FRANKE erklärte sie für manganchlorwasserstoffsäures Manganoxydul.

¹ Manganpyridinverbindungen sind noch nicht beschrieben worden.

² Z. anorg. Chem. 14, 388.

0.2648 g Substanz gaben 0.0560 g Mn_2O_4 .
 0.5204 g „ „ 0.8527 g AgCl.
 0.1964 g „ „ 0.3109 g „
 N=(titrim.)

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$:
Mn = 15.26 %	—	15.49 %
Cl = 40.52 „	39.16 %	40.00 „
N = 7.98 „	—	7.88 „

Molekulare Leitfähigkeit.

	ν	μ (Mittel)
$MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$	0°	32
„	0°	64
„	0°	128
„	0°	256
„	0°	512
„	0°	1024

Braunstein mit der für 3 Mol. Pyridin berechneten Menge, wie oben behandelt, lieferte dasselbe Produkt als zartgrünes Pulver.

0.1772 g Substanz gaben 0.2826 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $MnCl_4 \cdot 2C_5H_5N$:
Cl = 39.45 %	40.00 %

Läfst man das grüne Pulver 6 Tage zwischen Filtrierpapier pressen, unter wiederholter Erneuerung desselben, so erhält man ein rosafarbenes Produkt, in welchem eine Verbindung $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ vermutet wurde. Die Analyse bestätigte diese Vermutung.

0.3182 g Substanz gaben 0.0850 g Mn_2O_4 .

Gefunden:	Berechnet für $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$:
Mn = 19.23 %	19.37 %

Das Tetrachlorid verlor demnach 2 Mol. Chlor unter Übergang in die stabilere Dichloridverbindung.

Der leitende Gedanke bei der Aufnahme der Versuche der Einwirkung von salzsaurem Pyridin auf Dioxyde war folgender: „Die primär gebildeten, unbeständigen Tetrachloridverbindungen werden in beständigere Dichloride übergehen, welche ihrerseits mit den auf anderen Wegen gewonnenen Dichloridipyridinverbindungen

verglichen werden sollen.“ Beim Blei entstand nur eine Monopyridinverbindung; beim Mangan erwiesen sich die auf beiderlei Art erzielten Mangandichloriddipyridinverbindungen identisch.

Dipyridinmanganchlorür, $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$.

Eine konz. heisse Manganchlorürlösung wurde mit überschüssigem Pyridin versetzt. Sofort trat Bräunung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines festen Körpers ein. Es wurde rasch aufgeköcht, im verschlossenen Gefäß erkalten lassen, abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Die Krystalle besitzen eine kaffeebraune Färbung und dunkeln bald nach. (Manganhydroxyd.)

0.2731 g Substanz gaben 0.0734 g Mn_2O_4 .
 0.2167 g „ „ 0.2145 g AgCl.
 Pyridin (titrim.)

	Gefunden:	Berechnet für $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$:
Mn	= 19.33 %	19.37 %
Cl	= 24.56 „	25.00 „
(C_5H_5N)	= 55.52 „	55.63 „

In schwach erwärmtem Wasser leichtlöslich. Chlor ist in der Kälte vollständig fällbar. Schwefelammonium giebt sofort den charakteristischen Mangansulfidniederschlag. Das trockene Produkt riecht stark nach Pyridin. Aus absolutem Alkohol ist es umkrystallisierbar.

Durch dreiviertelstündiges Erhitzen auf 160—165° verliert es $\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin, indem ein weißliches, fleischfarbenedes Produkt entsteht.

0.2384 g Substanz gaben 0.0874 g Mn_2O_4 .

Gefunden:	Berechnet auf $MnCl_2 \cdot 1\frac{1}{2}C_5H_5N$:
Mn = 22.49 %	22.49 %

Ein Produkt von gänzlich anderem Aussehen und der gleichen Zusammensetzung $MnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ wurde auf folgende Weise erhalten:

Feinzerriebenes krystallisiertes Manganchlorür wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst, und überschüssiges Pyridin zugegeben. Sofort fiel ein zartrosafarbener Körper aus, der mit Äther gewaschen und im Vacuumexsiccator aufbewahrt wurde. Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man krystallisiertes Manganchlorür ca. $\frac{3}{4}$ Stunden

auf 160—165° erhitzt (tritt keine Bräunung ein), und zur fein zerriebenen Masse Pyridin im Überschufs fügt.

0.1870 g Substanz gaben 0.1843 g AgCl.
 0.3719 g „ „ 0.0972 g Mn₂O₄.
 0.3225 g „ „ 0.0850 g „
 Pyridin (titrim.)

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für MnCl ₂ .2C ₅ H ₅ N:
Cl = 24.40 %	—	25.00 %
Mn = 18.83 „	18.99 %	19.37 „
(C ₅ H ₅ N) = 55.26 „	—	55.63 „

Das kaffeebraune MnCl₂.2C₅H₅N aus absolutem Alkohol umkrystallisiert zeigt das nämliche Aussehen, wie das aus der alkoholischen Lösung und dem trockenen Manganchlorür gewonnene Produkt.

In allen Fällen wurden identische Verbindungen erzielt.

Molekulare Leitfähigkeit.

		ν	μ (Mittel)
MnCl ₂ .2C ₅ H ₅ N	0°	32	94.81
„	0°	64	104.68
„	0°	128	110.68
„	0°	256	115.87
„	0°	512	120.95
„	0°	1024	122.03

		ν	μ (Mittel)
MnCl ₂ .4H ₂ O	0°	32	96.88
„	0°	64	103.41
„	0°	128	—
„	0°	256	114.48
„	0°	512	118.50
„	0°	1024	120.64

Hydrate	Ammoniakverbindungen	Pyridinverbindungen
PtSO ₄ [BERZELIUS]	PtSO ₄ .2NH ₃ .H ₂ O [CLEVE, REISET] PtSO ₄ .2NH ₃ [CLEVE] PtSO ₄ .3NH ₃ [ders.] PtSO ₄ .4NH ₃ [REISET, PEYRONNE, CLEVE]	PtSO ₄ .4Pyr.4H ₂ O
PtCrO ₄ [THOMSEN]	PtCrO ₄ .4NH ₃ [CLEVE-BUCKTON]	PtCrO ₄ .2Pyr (?)

Chinolinverbindungen.

CuCl ₂ .4Chin [LACHOWICZ]	ZnCl ₂ .2Chin [SCHIFF]	MnCl ₂ .2Chin [*]
CuCl ₂ .2Chin [BORSBACH]	ZnJ ₂ .2Chin [SCHIFF, BORSBACH]	—
Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .Chin [ders.]	ZnBr ₂ .Chin [BORSBACH]	CoCl ₂ .Chin [*]
2CuSO ₄ .3Chin.H ₂ O	—	CoCl ₂ .Chin [BORSBACH] [*]
[LACHOWICZ — enthält nach BORSBACH überhaupt kein Chinolin, sondern ist:	CdCl ₂ .Chin [BORSBACH]	CoCl ₂ .4Chin [*]
2CuSO ₄ .3Cu(OH) ₂ .4H ₂ O	CdBr ₂ .Chin [ders.]	2CoCl ₂ .5Chin.H ₂ O [*]
—	CdBr ₂ .2Chin [*]	—
—	CdJ ₂ .Chin [SCHIFF, BORSBACH]	PtCl ₂ .Chin [WILLIAMS]

Würzburg, Chem. Institut der kgl. Universität, 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1898.

Das Certetrachlorid und einige seiner Doppelverbindungen.

Von

J. KOPPEL.

Während das Dioxyd des Cers selbst und die sich von ihm ableitenden Salze der Sauerstoffsäuren zu den beständigsten Verbindungen dieses Metalles gehören, sind von den Tetrahalogenverbindungen bisher nur die Fluoride¹ bekannt gewesen. Zwar erhält man aus einem stark geglühten Gemisch der vier Ceritoxide — reines CeO_2 wird, wie auch die neuesten Untersuchungen von MUTHMANN² zeigen, von HCl nicht angegriffen — sowie aus reinem Cerdioxydhydrat mit starker Salzsäure in der Kälte eine braune Lösung, die aller Wahrscheinlichkeit nach das Certetrachlorid enthält; aber diese Lösung beginnt momentan sich in CeCl_3 und Chlor zu zersetzen. Der Grund hierfür liegt, wie in zahlreichen analogen Fällen, in der starken Dissoziationskraft des Wassers resp. in der Unbeständigkeit des höherwertigen Ions; die Möglichkeit für die Darstellung des Tetrachlorids schien daher gegeben, wenn die Gegenwart des Wassers völlig ausgeschlossen wurde.

Um eine Lösung des gesuchten Körpers zu gewinnen, verfuhr

¹ Das Certetrafluorid erhielt BERZELIUS durch doppelte Umsetzung, BRAUNER (*Monatsh. Chem.* 3, 1; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 1994 und 1882, 109) durch Behandeln des Cerdioxydhydrats mit Flußsäure. Der letztere Autor beschreibt auch ein Kaliumcerifluorid $3\text{KFl}_2\text{CeFl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches er aus Dioxydhydrat und KHF_2 erhielt. Die mit den gewöhnlichen Regeln der Doppelsalzbildung und mit den weiter oben angegebenen Formeln der Doppelchloride nicht übereinstimmende Zusammensetzung des Doppelfluorids gestattet wohl den Schluß, daß der untersuchte Körper nicht völlig rein war, sondern, wie aus seiner Darstellungsweise leicht erklärlich ist, noch einen Überschuf von Certetrafluorid enthielt.

² *Z. anorg. Chem.* 16, 450—462.

ich folgendermaßen: Reines Cerdioxydhydrat,¹ welches durch mehrstündiges Einleiten von Chlor in eine alkalische Suspension von Cerhydroxyd dargestellt und dann bei ca. 100° getrocknet war, wurde in feiner Verteilung in Methylalkohol suspendiert und längere Zeit mit trockenem Salzsäuregas behandelt; oder aber es wurde mit einer gesättigten methylalkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure auf der Schüttelmaschine tüchtig durchgeschüttelt. In jedem Falle ging das Cer mit gelbbrauner Farbe als Tetrachlorid in Lösung. Auch wenn an Stelle des Methylalkohols Äthylalkohol oder Äther angewendet wird, erhält man eine Lösung von derselben Farbe. Dafs diese Lösung das Cer thatsächlich in Form des Tetrachlorids enthält, konnte folgendermaßen nachgewiesen werden. Ein abgemessenes Volumen der alkoholischen Lösung liefs man in eine wässerige Jodkaliumlösung, die sich in einem Mefskolben befand, einfliefsen, wobei durch das Wasser die Cer Verbindung zersetzt wurde und eine dem freiwerdenden Chlor äquivalente Jodmenge sich ausschied. Nachdem das Ganze auf 250 ccm verdünnt war, wurde das freie Jod in aliquoten Teilen durch Thiosulfat bestimmt und zugleich durch Fällung mit Oxalsäure die in Lösung befindliche Cermenge ermittelt. Es ergab sich, dafs auf je ein Atom Cer ein Atom Jod, also auch ein Atom Chlor in Freiheit gesetzt war, woraus sich mit Sicherheit die Existenz des Certetrachlorids in der alkoholischen und ätherischen Lösung folgern läfst.

Es gelang nicht, durch Verdunstenlassen der Lösung im Vakuum, diesen Körper im festen Zustande zu isolieren. Zwar schieden sich zunächst bei starker Konzentration gelbe Krystallmassen ab, sobald aber die letzten Mengen des Lösungsmittels verdunsteten, begann auch Chlor zu entweichen, und die ausgeschiedenen Krystalle wurden weifs. — Bei den folgenden Versuchen wurde übrigens im allgemeinen nicht die aus reinem Cerhydroxyd dargestellte Tetrachloridlösung sondern eine solche, die neben dem Cer noch die anderen Ceritoxyde, besonders die Didymerden, enthielt, angewendet. Dargestellt wurde dieselbe, indem die durch heftiges Glühen des käuflichen Ceroxalates gewonnenen Erden,² welche das Cer als Dioxyd enthalten, auf die

¹ Geglühtes, reines Cerdioxyd ist nicht zu verwenden, weil es, wie bereits oben erwähnt, auf keine Weise mit der Salzsäure in Reaktion tritt.

² Das von mir verarbeitete Material war Cerium oxalicum oxydulatum pur. von MÉRCK; das nach heftigem Glühen auf dem Sechsbrenner und dem Gebläse resultierende rotbraune Erdengemisch enthielt, wie nach der BUNSEN'schen Methode ermittelt wurde, ca. 22 % CeO₂.

oben beschriebene Weise in methylalkoholischer Salzsäure gelöst wurden.

Für 10 g der Ceritoxide wurden ungefähr 150 ccm des Lösungsmittels verbraucht.

Da bekanntlich in zahlreichen Fällen die Doppelsalze gewisser Verbindungen weit stabiler sind als die reinen Körper, so wurde auch hier, wo die Isolation des reinen Tetrachlorids nicht gelungen war, der Versuch gemacht, Doppelverbindungen dieses Körpers mit anderen Chloriden darzustellen. Am geeignetsten erwiesen sich hierfür die Chlorhydrate organischer Basen und zwar besonders wegen ihrer leichten Löslichkeit in Alkohol. Die besten Resultate ergaben die Versuche mit Pyridin, Chinolin und Triäthylamin, während es nicht gelang, mit Mono- oder Diäthylamin Doppelsalze des Certetrachlorids darzustellen. Es bestätigte sich also auch in diesem Falle wieder, daß besonders die tertiären Basen zu derartigen Doppelsalzbildungen geneigt sind.

Dipyridincerhexachlorid.

Versetzt man die nach der oben angegebenen Methode erhaltene Lösung der Ceritoxide mit Pyridinchlorhydrat, welches durch Zusatz weniger Tropfen Alkohol verflüssigt ist, so beginnt, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt war, nach kurzer Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Niederschlages, dessen Menge durch Zusatz eines großen Volumen Äthers noch bedeutend vermehrt werden kann. Das noch unreine Produkt kann nach dem Absaugen durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Man verfährt dabei am besten so, daß man es in einer möglichst geringen Menge gleicher Volumina Methyl- und Äthylalkohol löst und dann diese Lösung nach dem Erkalten, wobei sich schon ein Teil des Doppelsalzes in Form kleiner, glänzender, quadratischer Blättchen abscheidet, tropfenweise unter heftigem Schütteln mit Äther versetzt, so lange noch eine weitere Krystallbildung stattfindet. Nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen über Schwefelsäure stellt der Körper ein gelbes, in Methylalkohol ziemlich leicht, schwerer in Äthylalkohol lösliches Pulver dar, das sich mit Wasser sofort unter Entfärbung und Entwicklung von Chlor zersetzt.

Die Analyse¹ führte zu folgenden Resultaten:

Angewandte Substanz	Gefunden	
	g	%
0.2810	0.0805 CeO ₂	28.36 Ce
0.1466	0.0501 CeO ₂	27.82 Ce
0.0700* ²	0.08826 Ag	41.41 Cl
0.0744*	0.09195 Ag	40.59 Cl
0.1203*	0.1489 Ag	40.65 Cl

Hieraus ergibt sich das Verhältnis von Cer: Chlor=1:6, und somit die Zusammensetzung des Körpers zu $CeCl_4 \cdot 2(C_5H_5N \cdot HCl) = (C_5H_5NH)_2CeCl_6$.

Berechnet	Gefunden	
2C ₅ H ₅ NH = 160 = 31.19 %	—	
Ce = 140 = 27.29 „	27.82	28.36 %
6Cl = 213 = 41.52 „	41.41	40.59 40.65 %
513 100.00 %		

Dichinolincerhexachlorid.

Bei Zusatz von Chinolinchlorhydrat zu der oben erwähnten Lösung von Certetrachlorid entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, in dem sich fast quantitativ das gesamte in Lösung vorhandene Cer abscheidet, wenn man die Flüssigkeit noch mit viel Äther versetzt. Der Körper läßt sich nach dem Absaugen mit Äthylalkohol, in dem er schwer löslich ist, auswaschen und ist

¹ Zur Cerbestimmung wurden die Salze in Wasser gelöst, mit Wasserstoffsperoxyd, SO₂ oder Oxalsäure reduziert und das Cer dann als Oxalat gefällt und als Dioxyd gewogen. Die Chlorbestimmung wurde nach dem Abwägen der Substanz in Kalilauge oder Ammoniak — um das Entweichen von Chlor zu verhindern — zum Teil gewichtsanalytisch, zum Teil titrimetrisch nach VOLHARD ausgeführt. Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind auf Kosten einer geringen Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit u. s. w. zu setzen.

² Die mit einem * bezeichneten Chlorbestimmungen sind titrimetrisch ausgeführt. Die zur Fällung des Chlors verbrauchte Menge Silber (=Titer der Ag-Lösung, × Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter) ist unter „Gefunden g“ angegeben.

dann sofort analysenrein. Die quantitative Untersuchung gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Gefunden	
	g	%
0.2389	0.0682 CeO ₂	23.23 Ce
0.1729	0.0492 CeO ₂	23.17 Ce
0.0987	0.1351 AgCl	35.65 Cl
0.1230	0.1388 Ag	35.73 Cl
0.0983*	0.10883 Ag	34.69 Cl
0.1502*	0.16262 Ag	35.56 Cl

Diese Werte führen zu der Formel für das Chinolinsalz:
 $CeCl_4 \cdot 2C_9H_7N \cdot HCl = (C_9H_7NH)_2CeCl_6$.

Berechnet	Gefunden			
2C ₉ H ₇ NH = 260 = 42.41 %	—			
Ce = 140 = 22.84 „	23.23	23.17	%	
6Cl = 213 = 34.75 „	35.65	35.73	34.69	35.56 %

613

Mit Wasser zersetzt sich das Chinolinsalz ebenso wie das Pyridinsalz unter Abgabe von Chlor.

Ditriäthylamincerhexachlorid.

Dieser Körper bildet sich genau wie das Pyridinsalz bei Anwendung von Triäthylaminchlorhydrat. Er läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. Die Krystallform scheint sich dem Oktaëder zu nähern.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Gefunden	
	g	%
0.1835	0.0574 CeO ₂	25.47 Ce
0.1782	0.0549 CeO ₂	25.07 Ce
0.2756	0.4271 AgCl	38.31 Cl
0.1728*	0.19802 Ag	37.64 Cl
0.1170*	0.13555 Ag	38.05 Cl

Hiernach ist die Formel für das Triäthylaminsalz: $CeCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_3N \cdot HCl = [(C_2H_5)_3NH]_2CeCl_6$.



Berechnet	Gefunden
$2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} = 204 = 36.62 \%$	—
Ce = 140 = 25.14 „	25.47 25.07 %
6Cl = 213 = 38.24 „	38.31 37.64 38.05 %
557	

Die Zersetzung dieses Körpers mit Wasser verläuft wie bei den anderen Doppelchloriden.

Es schien mir noch von Interesse zu sein, die Doppelsalze des Certetrachlorids mit anorganischen Chloriden, also z. B. mit Kalium- und Ammoniumchlorid darzustellen. Da diese Körper in Alkohol unlöslich sind, und da nicht anzunehmen war, daß die festen Salze mit dem Certetrachlorid in Reaktion treten würden, so wurde folgendermaßen gearbeitet. Fein zerriebenes, trockenes Kalium- resp. Ammoniumkarbonat wurde in die stark salzsaure, alkalische Cerlösung eingetragen, bis jede Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte; sodann wurde der Überschufs des Karbonats abfiltriert und die Lösung mit einer großen Menge Äther ausgeschüttelt. Es fielen dadurch gelbe krystallinische Körper aus, die zweifellos die gesuchten Doppelverbindungen K_2CeCl_6 resp. $(\text{NH}_4)_2\text{CeCl}_6$ darstellten, die aber sofort bei dem Versuche, sie zu trocknen, massenhaft Chlor abgaben, so daß an eine Analyse derselben nicht gedacht werden konnte.

Mit alkohollöslichen Chloriden, wie Calcium-, Quecksilber- oder Ferrichlorid, konnten keine Doppelverbindungen des Certetrachlorids erhalten werden.

Wenn die hier beschriebenen Körper bisher kurzweg als „Doppelsalze“ bezeichnet sind, so soll damit keineswegs eine Aussage über ihre Konstitution gemacht werden. Die physikalische Untersuchung der Verbindungen ist bisher nicht ausgeführt worden, und die Frage, ob sie „wirkliche Doppelsalze“ oder aber „komplexe Verbindungen“ sind, kann daher nicht mit Bestimmtheit beantwortet werden. Ihrem ganzen Charakter nach möchte ich sie allerdings als „komplex“, d. h. sich von einer hypothetischen Cerichlorwasserstoffsäure H_2CeCl_6 ableitend, erklären.

Wie sich aus dem hier Mitgeteilten ergibt, ist es leicht, aus einer alkoholischen Lösung der Ceritoxyde, die das Cer als Tetra-

chlorid enthält, dieses Metall durch gewisse organische Basen in Verbindungen überzuführen, welche von den anderen verunreinigenden Oxyden völlig frei sind. Ein quantitativer Versuch ergab, daß es durch eine einmalige Fällung möglich war, ca. 87% des vorhandenen Cers, frei von den anderen Erden in Form der beschriebenen Doppelverbindungen abzuscheiden. Diese Körper dürften daher dort praktische Anwendung finden, wo es sich darum handelt, im kleinen Maßstabe aus einem Gemisch der Cererden ohne die sonst üblichen, langwierigen Fraktionierungsmethoden das Cer in reinem Zustande zu gewinnen. Die praktische Arbeitsweise hierfür ergibt sich nach dem oben Ausgeführten folgendermaßen: Lösen des stark geglühten Oxydgemisches durch Schütteln mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (auf 10 g Oxyde etwa 150 ccm Flüssigkeit), Ausfällen des Cers durch Pyridin- oder Chinolinchlorhydrat, Absaugen des Niederschlages und event. Umkrystallisieren zur weiteren Reinigung; sodann Zersetzung des Doppelchlorids mit Wasser, Fällen mit Oxalsäure und Glühen zur Überführung des Oxalats in Cerdioxyd.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1898.

Die jodometrische Bestimmung des Molybdäns.

Von

F. A. GOOCH und JOHN T. NORTON.¹

Mit 1 Figur im Text.

FRIEDHEIM und EULER² haben für die jodometrische Bestimmung der Molybdänsäure eine Methode vorgeschlagen, welche darin besteht, daß man ein lösliches Molybdat im BUNSEN'schen Destillationsapparat mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure behandelt. Bei der Ausführung dieses Verfahrens verwendet man eine Substanzmenge, die etwa 0.2—0.3 g Molybdäntrioxyd enthält, giebt dazu etwa 0.5—0.75 g Kaliumjodid und füllt den Destillationskolben zu $\frac{2}{3}$ mit Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.12. Die Flüssigkeit wird erhitzt, bis die schweren Joddämpfe den Kolben erfüllen und dann so lange gekocht, bis kein Jod in demselben mehr sichtbar ist und die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe zeigt. Das freigemachte Jod wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert. Jedes Atom Jod entspricht einem Molekül Molybdäntrioxyd, welches durch die Jodwasserstoffsäure zu Mo_2O_6 reduziert ist.

In einer früheren Mitteilung aus unserem Laboratorium³ ist gezeigt worden, daß man mit größeren Vorsichtsmaßregeln, als FRIEDHEIM und EULER angeben, arbeiten muß, wenn die Reduktion der Molybdänsäure entsprechend der Theorie vor sich gehen, und das ausgeschiedene Jod ein zuverlässiges Maß für die vorhandene Molybdänsäure abgeben soll.

Es wurde gefunden, daß die grüne Farbe der Flüssigkeit nach und nach erscheint, daß sie aber auch schon vor der völligen

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2066.

³ GOOCH und FAIRBANKS, *Amer. Journ. (Sill.)* [4] 2, 156. *Z. anorg. Chem.* 13, 101.

Reduktion der Molybdänsäure deutlich zu unterscheiden ist. Da nun schon Spuren von Sauerstoff aus einem heißen Gemisch von Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure von der vorgeschriebenen Konzentration Jod in Freiheit setzen, so erwies es sich auch als ungenügend, die Verdrängung der im Apparat vorhandenen Luft nur durch das verflüchtigte Jod geschehen zu lassen; es war vielmehr notwendig, die Destillation in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorzunehmen. Daher wurde vorgeschlagen, die ganze Operation in einem Kohlensäurestrom auszuführen und die Flüssigkeit von bestimmter Zusammensetzung innerhalb gewisser durch das Experiment festgestellter Konzentrationsgrenzen durch Kochen einzuengen. Es wurde gefunden, daß die Reduktion mit hinreichender Regelmäßigkeit und praktisch vollständig verläuft, wenn man folgendermaßen arbeitet: Von dem löslichen Molybdat wird eine Menge, die nicht über 0.3 g Molybdäntrioxyd enthält, abgewogen, sodann mit einer die theoretische höchstens um 0.5 g übersteigenden Jodkaliummenge und 40 ccm einer Mischung gleicher Teile der stärksten Salzsäure und Wasser behandelt, und das Ganze so lange gekocht, bis das Volumen nur noch 25 ccm beträgt. Führt man diese Operation sorgfältig in einem Kohlensäurestrom aus, so war -- wie gezeigt wurde -- das abdestillierte Jod innerhalb mäßiger Fehlergrenzen der vorhandenen Molybdänsäure äquivalent. Es zeigte sich jedoch, daß ein allzu großer Überschuss von Kaliumjodid eine weitergehende Reduktion veranlafste, und daß dieselbe Wirkung durch allzu starke Konzentration der Flüssigkeit hervorgerufen wurde.

Die angeführten Einwände gegen seine Methode unterzog FRIEDHEIM einer Kritik¹ und stellte unsere nach der modifizierten Methode erhaltenen Resultate zu ihren Ungunsten den von FRIEDHEIM und EULER nach der Originalmethode erhaltenen gegenüber. Aus diesem Grunde waren wir gezwungen, auf die Thatsache hinzuweisen,² daß von den von FRIEDHEIM und EULER publizierten Resultaten, auf deren Richtigkeit der Beweis für die Zuverlässigkeit der ganzen Methode basiert, in einer Versuchsreihe 5 von 7, in einer anderen Reihe 1 von 5 Resultaten unkorrekt aus den angegebenen Versuchsdaten berechnet waren. Eine andere Versuchsreihe mit 6 Bestimmungen war in dieser Beziehung augenscheinlich fehlerfrei. Neuerdings³ hat EULER er-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2981.

² Gooch, *Amer. Journ. (Sill.)* [4] 3, 237.

³ *Z. anorg. Chem.* 15, 454.

klärt, daß die Fehler nicht in Wirklichkeit arithmetischer Natur wären. Zwei von ihnen sind als einfache Schreib- oder Druckfehler aufzufassen, während vier derselben nach der Mitteilung EULER's durch einen Irrtum in die Versuchsreihe hineingekommen sind; sie repräsentieren (wie Prof. FRIEDHEIM ihn liebenswürdiger Weise informiert) thatsächlich die Analyse einer Probe von Ammonmolybdat von unbestimmter Zusammensetzung, d. h. die von EULER jetzt angegebenen Zahlen repräsentieren den wirklichen Prozentgehalt an Molybdäntrioxyd, welcher sich durch einen unbekanntem Vorgang geändert hat von

80.62 %	in	81.85 %
80.71 „	„	81.69 „
80.63 „	„	81.67 „
80.78 „	„	81.78 „

Merkwürdigerweise sind EULER's korrigierte Werte, wie sie hier angegeben sind, noch mit kleinen arithmetischen Fehlern behaftet, welche von einer bis vier Einheiten der zweiten Dezimale variieren. Die Übereinstimmung dieser Resultate unter einander ist kein Beweis für die Korrektheit der analytischen Methode. Die große Abweichung in dem Durchschnittsgehalt an Molybdäntrioxyd im Ammonmolybdat, wie EULER ihn in einem Molybdat bekannter Zusammensetzung gefunden, und den Gehalt an Trioxyd, wie FRIEDHEIM ihn (wenn wir EULER recht verstehen) ermittelt hat, kann begreiflicherweise entweder nur einer oder den beiden folgenden Ursachen zugeschrieben werden, nämlich: dem Wechsel des analysierten Materials oder dem Wechsel des Experimentators mit einer Änderung in der Ausführung der Methode. In der folgenden Darlegung unserer Untersuchung werden wir zeigen, daß die genaue Einhaltung aller Versuchsbedingungen, wie sie früher beschrieben sind, durchaus notwendig ist, damit die Reduktion der Molybdänsäure im Sinne der Theorie vor sich geht.

Unsere Versuche wurden ausgeführt mit Ammoniummolybdat, das durch zweimaliges Umkrystallisieren des reinen Salzes gewonnen war. Die Zusammensetzung des Körpers wurde bestimmt durch sorgfältiges Erhitzen für sich und zur größeren Sicherheit durch Erhitzen mit kohlensäurefreiem Natriumwolframat. Er enthielt 81.83% Molybdäntrioxyd.

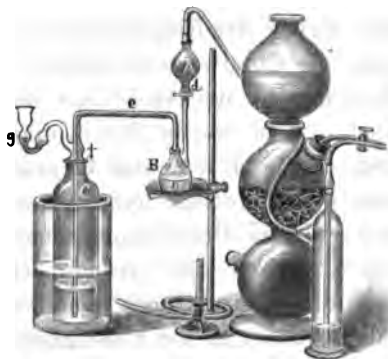
Das angewendete Kaliumjodid wurde dargestellt durch Einwirkung von resublimiertem Jod auf Eisendraht und Fällung mit Kaliumkarbonat, wobei die Mengen von Eisen und Jod so gewählt

wurden, daß sich bei der Zersetzung Ferroferrihydroxyd bildete. Das Filtrat von dem Eisenhydroxyd gab beim Eindampfen und Krystallisieren Jodkalium, frei von Kaliumjodat.

Die verwendete Chlorwasserstoffsäure hatte das spezifische Gewicht 1.12, eine Konzentration, die auch von FRIEDHELM und EULER verwandt worden war.

Das Thiosulfat wurde in annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung angewandt; der Titer wurde durch Einfließenlassen in eine annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung bestimmt, deren Gehalt durch Vergleich mit einer aus sublimiertem Arsen trioxyd hergestellten $\frac{1}{10}$ -norm. arsenigen Säure festgestellt worden war. Wir wählten diese Methode der Titerstellung — Titration der Jodlösung mit Thiosulfat auf farblos — deswegen, weil die Versuchsbedingungen bei der wirklichen Analyse denen bei der Titerstellung möglichst gleich sein sollten.

Der Destillationsapparat war überall dort, wo eine Berührung mit freiem Jod stattfinden konnte, mit angeschmolzenen oder eingeschlifenen Verbindungen versehen. An einen 100 ccm fassenden VOLT-Kolben *B* (Fig. 1) war einerseits ein Scheidetrichter *A* angeschmolzen, andererseits durch einen Schliff eine DREXEL'sche Waschflasche *C* befestigt; letztere trug, wie die Figur zeigt, einen Kugelapparat *g*. Auf dem Destillationskolben war eine graduierte Skala angebracht, auf der jederzeit das im Kolben befindliche Flüssigkeitsvolumen abgelesen werden konnte. Die Kohlensäure wurde in einem KIPP'schen Apparat aus sorgfältig ausgekochtem Marmor und verdünnter Salzsäure, welcher etwas Kupferchlorürlösung zugesetzt war, um etwaigen freien Sauerstoff aufzunehmen, dargestellt.



Vor Beginn der Operation und während derselben wurde fortwährend Kohlensäure durch den ganzen Apparat geleitet, so daß bei jeder beliebigen Konzentration die Destillation unterbrochen, die Vorlage leicht entfernt und sodann wieder vorgelegt werden konnte, und daß schliesslich die Destillation fortgesetzt werden konnte, ohne daß bei irgend einer dieser Operationen Luft in den Destillationskolben eintrat.

Bei den Versuchen Nr. 1—5 der Tabelle I waren die Mengen von Kaliumjodid und Molybdänsäure, sowie die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure so gewählt, wie FRIEDHEIM und EULER vorgeschlagen hatten. Die wichtigste Abweichung in den Versuchsbedingungen war der Ausschluss von Luft aus dem Destillationskolben, bevor die Säure mit den übrigen Reagentien in Berührung kam. In die Vorlage *C* wurde eine Lösung von 3 g Jodkalium in 200 ccm Wasser gegeben, und ein Teil dieser Lösung in die Kugeln von *g* fließen gelassen.

In den Destillationskolben *B* wurde eine genau gewogene Menge (0.3 g) Ammonmolybdat und 0.5—0.75 g Kaliumjodid hineingebracht, der ganze Apparat sodann, wie aus der Figur ersichtlich, zusammengesetzt und dann einige Minuten Kohlensäure durch denselben geleitet. Der Hahn *d* zwischen der Kugel des Trichters *A* und dem Kolben *B* wurde hierauf geschlossen, und in den Trichter 40 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.12) gebracht; nachdem die Luft oberhalb der Flüssigkeit in dem Trichter durch Kohlensäure verdrängt war,¹ öffnete man den Hahn, und die Säure floss unter dem Druck der Kohlensäure in den Kolben. Auf diese Weise konnte man die Chlorwasserstoffsäure auf das Gemisch von Molybdat und Kaliumjodid bei Ausschluss des Luftsauerstoffes einwirken lassen. Der Kolben wurde durch einen Bunsenbrenner erhitzt, das freigemachte Jod in einem langsamen Kohlensäurestrom übergetrieben und in der Vorlage aufgefangen. Zunächst kochte man die Flüssigkeit, bis im Destillationskolben und in den Verbindungsrohren auf einem weissen Hintergrunde keine Joddämpfe mehr sichtbar waren, und dann wurde noch eine weitere Minute lang gekocht. Als in diesem Stadium die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte, liess man den Apparat abkühlen, verstärkte den Kohlensäurestrom, lockerte die Kappe der Vorlage bei *f*, spülte den Inhalt von *g* in die Vorlage zurück, hob den Apparat völlig von der letzteren ab und tauchte, nach dem Abspritzen des Einleitungsrohres, dieses in eine Jodkaliumlösung.

Der konstante Kohlensäurestrom verhinderte während der ganzen Operation das Eindringen von Luft, und sobald das Ende des Rohres in die Jodkaliumlösung, die nicht blofs als Wasserverschluss diente,

¹ Zu diesem Zwecke wurde das Einleitungsrohr nur lose in den Hals des Trichters eingeführt. Bevor der Hahn geöffnet wurde, befestigte man das Einleitungsrohr sorgfältig auf dem Trichter.

sondern auch etwa im Inneren des Rohres sitzendes Jod lösen sollte, eintauchte, konnte seine Geschwindigkeit wieder vermindert werden. Nach der Titration des überdestillierten Jods wurde die Vorlage wieder an dem Apparat befestigt, und die Destillation wieder wie vorher weitergeführt, bis das Flüssigkeitsvolumen, wie an der Skala abzulesen war, nur noch 25 ccm betrug; dann wurde die Destillation unterbrochen.

A.

Nr.	Angew. HCl.	KJ in der Retorte	MoO ₃ , angew. als Ammonmolybdat	MoO ₃ , welche d. gef. Jodmenge entspricht		
	Spez. Gew. 1.12			1. Dest. 40—32 ccm	2. Dest. 32—25 ccm	3. Dest. 25—10 ccm
	ccm	g	g	g	g	g
1	40	0.5	0.2455	0.2399	0.0076	0.0004
2	40	0.5	0.2455	0.2402	0.0053	0.0013
3	40	0.5	0.2455	0.2414	0.0040	0.0004
4	40	0.75	0.2455	0.2404	0.0061	0.0004
5	40	0.75	0.2455	0.2431	0.0037	0.0004
6	40	1.0	0.2455	0.2404	0.0085	0.0019
7	40	2.0	0.2455	—	—	—

B.

Nr.	MoO ₃ entsprechend dem in der von FRIEDRICH und EULER angegebenen Destillationszeit gefundenen Jod (1. Destill.)	Fehler	MoO ₃ entsprechend dem bei der Konzentration von 40—25 ccm gefundenen Jod	Fehler	MoO ₃ entsprechend dem bei der Konzentration von 40 ccm auf 0 ccm gefundenen Jod	Fehler
	g	g	g	g	g	g
1	0.2399	-0.0056	0.2475	+0.0020	0.2479	+0.0024
2	0.2402	-0.0053	0.2455	0.0000	0.2468	+0.0013
3	0.2414	-0.0041	0.2454	-0.0001	0.2458	+0.0003
4	0.2404	-0.0051	0.2465	+0.0010	0.2469	+0.0014
5	0.2431	-0.0024	0.2468	+0.0013	0.2472	+0.0017
6	0.2404	-0.0051	0.2489	+0.0034	0.2508	+0.0053
7	—	—	—	—	{ 0.2495	+0.0040
					{ 0.2529*	+0.0074

* Bei wiederholter Destillation mit einer frischen Portion Salzsäure.
Z. anorg. Chem. XVIII.

Der Apparat wurde wie vorher, um Luftzutritt zu vermeiden, auseinandergenommen, und das noch freigemachte Jod bestimmt. Eine weitere dritte Destillation gab die Jodmenge, die beim Einengen der Lösungen von 25 ccm auf 10 ccm noch in Freiheit gesetzt wurde.

Während der ersten Destillationsperiode zeigte die Flüssigkeit eine klare grüne Farbe, die sich bis zum Beginn der dritten Periode nur wenig veränderte. Die Flüssigkeit wurde dann olivfarben und am Ende der Operation hatte sie eine olivbraune Färbung, die in der Kälte mehr ins Braune ging. Zusatz von viel Salzsäure stellte die klare grüne Farbe wieder her, während Wasser die olivenbraune Färbung in ein rötliches Gelb, dessen Nuance sich mit der Verdünnung änderte, überführte.

Die Resultate der Versuche sind in Nr. 1—5 der vorstehenden Tabelle enthalten. Unter A sind die Gewichtsmengen von Molybdäntrioxyd, die den in den drei Stadien der Destillation freigemachten Jodmengen entsprechen, aufgeführt. Unter B sind die Mengen Molybdäntrioxyd enthalten, welche den von Beginn der Operation bis zum Ende jedes Destillationsstadiums freigemachten Jodmengen entsprechen.

Der mittlere Fehler während der ersten Destillationsperiode — wie sie FRIEDHEIM und ECLER vorschreibt — ist 0.0045 g.¹ — Der Fehler während der Konzentration von 40 ccm auf 25 ccm beträgt im Mittel + 0.0008 g und während der ganzen Destillationsperiode beträgt er + 0.0014 g. Es ist zweifellos klar, daß die Reduktion der Molybdänsäure nicht in der von der Theorie geforderten Weise verläuft, wenn man nach den Vorschriften von FRIEDHEIM und ECLER arbeitet, dabei aber den Zutritt der Luft ausschließt. Die besten Resultate erhält man, wenn man die Destillation so lange fortsetzt, bis das ursprüngliche Volumen von 40 ccm auf 25 ccm herabgegangen ist. Bei stärkerer Konzentration der Flüssigkeit scheint die Neigung zu weitergehender Reduktion zu bestehen, besonders wenn mehr als 0.5 g über die theoretisch erforderliche Menge Kaliumjodid zugesetzt wurde. Dies zeigt sich an den Versuchen Nr. 6 und 7, bei denen die hinzugefügte Jodkaliummenge 1 resp. 2 g betrug, die aber im übrigen genau in der oben beschriebenen Weise behandelt wurden. Der Fehler, welcher hier auftrat, als die Flüssigkeit

¹ Selbst diese Zahl giebt nicht den Gesamtfehler; denn dieser wird zum Teil wieder aufgehoben — wie sich später zeigen wird — durch die Jodmenge, die durch den in der Säure aufgelösten Sauerstoff freigemacht wird.

von 40 ccm auf 10 ccm — das geringste bei den vorliegenden Versuchen verwendete Volumen — eingeengt wurde, war + 0.0053 g resp. + 0.0040 g, und der letztere erhöhte sich auf + 0.0074 g, als die Destillation mit 30 ccm Salzsäure wiederholt wurde. Beiläufig scheint die Bemerkung interessant, daß bei dem Versuch, bei dem die größte Menge Jodkalium (2 g) angewendet worden war, die Flüssigkeit überhaupt nicht eine grüne Farbe annahm, wahrscheinlich weil der große Überschufs des Jodides das freie Jod festhielt und so die Farbe verdeckte, bis die Konzentration, bei der die olivenbraune Farbe auftritt, erreicht war.

FRIEDHEIM und EULER hatten bereits darauf aufmerksam gemacht, daß bei dem vorliegenden analytischen Prozeß die Möglichkeit einer Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die gasförmige Salzsäure vorlag, wodurch Fehler von 1—3 % (berechnet als MoO₃) hervorgebracht werden konnten; um diese Schwierigkeit zu überwinden, hatten sie vorgeschrieben, daß der Destillationskolben, der zu $\frac{2}{3}$ mit dem Gemisch von Jodid, Molybdat und Säure gefüllt war, sehr langsam angewärmt werden solle, und daß die Flüssigkeit erst dann zum Sieden erhitzt werden dürfe, wenn der Raum über derselben im Kolben und im Ableitungsrohr nach Möglichkeit mit Joddämpfen gefüllt ist, und bereits ein Zurücksteigen aus der Vorlage zu befürchten steht.

Angew. KJ g	Vol. ccm	Prozent- gehalt der wässe- rigen Salz- säure	Zeit in Minuten	Temperatur in Centigraden	MoO ₃ , welches der gefundenen Jodmenge ent- spricht g	Bemer- kungen
1	66	2	1	23	0.0000	} Verdünnt auf 500 ccm vor der Titration mit Natrium- thiosulfat
1	66	2	10	23	0.0001	
1	66	24*	10	23	0.0017	
1	66	24*	4	} Von 23° bis zum Siede- punkt	0.0067	
1	66	24*	10		0.0121	

* Dies entspricht ungefähr dem spez. Gew. 1.12.

Die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die Chlorwasserstoffsäure muß indessen dennoch berücksichtigt werden. Es ist eine bekannte Thatsache, daß bei der Einwirkung einer großen Menge überschüssiger Salzsäure in Berührung mit Luft auf Kalium-

jodid (frei von Jodat), das in wenig Wasser gelöst ist, die Flüssigkeit durch freies Jod gefärbt wird. Die Menge des freigemachten Jodes ist unbedeutend, wenn die Säure sehr verdünnt ist, sie steigt aber beträchtlich, wenn die Säure stark ist und wächst auch mit der Zeit und mit der Temperatur, wie die Versuche in der vorstehenden Tabelle zeigen.

Sogar wenn man die ganze Operation in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd ausführt, ist diese Fehlerquelle nicht völlig eliminiert, wenn nicht die ganze Flüssigkeit — also die angewendete Salzsäure — luftfrei ist.

Die folgende Versuchsreihe, die ganz in der oben beschriebenen Art und Weise ausgeführt wurde, zeigt dieses deutlich. So enthielten 40 ccm ungekochter Salzsäure vom spez. Gew. 1.12 genügend Luft, um einen Fehler von 0.0013 g (berechnet auf MoO_3) zu verursachen, während bei einer erneuten Behandlung dieser Säure mit 1 g KJ nur noch eine 0.0002 g MoO_3 entsprechende Jodmenge freigemacht wurde. Die Anwendung einer Säure vom spez. Gew. 1.1, die soeben an der Luft gekocht war, vermindert den bei Benutzung nicht gekochter Säure auftretenden Fehler, aber auch in diesem Falle war der Einfluss des absorbierten Sauerstoffs nicht gänzlich aufzuheben.

Angew. KJ	Vol.	Prozent-gehalt an HCl in der wässrigen Lösung	Konzentration beim Kochen	MoO_3 , welches der gefund. Jodmenge entspr.	Bemerkungen
g	ccm		ccm	g	
1	40	24	40—30	0.0013	Jod wurde im Destillat bestimmt.
			30—20	0.0002	1 g KJ wurde bei Beginn der zweiten Destillation in den Kolben gegeben.
1	40	20	40—25	0.0005	Die angewandte Säure vom spez. Gew. 1.1 war frisch gekocht und mit einem Kohlensäurestrom in den Apparat auf das KJ gebracht worden.

Es ist klar, daß durch das von FRIEDHEIM und EULER vorgeschlagene Verfahren auf keine Weise der Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Gemisch von Säure und Jodid auf-

gehoben werden kann. Der Grad dieser Einwirkung wird abhängen von der Größe des Apparates, von der Zeitdauer der Operation, von der Luftmenge, die über der Flüssigkeit sich befindet und die in ihr gelöst ist, sowie von der Art und Weise, wie die Luft aus dem Apparat durch die Joddämpfe verdrängt wird. Wie groß der Fehler, der diesen Ursachen entsprang, bei den von FRIEDHEIM und EULER ausgeführten Bestimmungen war, können wir nicht beurteilen, doch darf man wohl hoffen, daß er groß genug war, um den anderen unvermeidlichen Fehler (von ca. 5 mg) aufzuheben, welcher durch unvollständige Reduktion der Molybdänsäure unter den von jenen Chemikern angegebenen Bedingungen entsteht; denn der Wert von EULER's Arbeit über die Vanadinmolybdate basiert auf der Chance, daß diese zwei sehr beträchtlichen und nicht wegzuleugnenden Fehlerquellen einander aufgehoben haben.

Es ist klar gezeigt worden, daß unsere frühere Kritik des Verfahrens von FRIEDHEIM und EULER gerechtfertigt war. Wir haben keine Änderung zu machen in Bezug auf die dort vorgeschriebenen notwendigen Modifikationen.

Sollten diese Arbeitsbedingungen nicht genügend einfach erscheinen, so kann man die in dem erwähnten früheren Artikel¹ beschriebene Methode anwenden, nach welcher das Molybdat durch Säure und ein Jodid in einem Erlenmeyerkolben (der durch eine in den Hals hineingehängte kurze Kugelhöhre lose verschlossen ist) reduziert wird und das Molybdänpentoxyd — nachdem alles Jod durch Kochen ausgetrieben ist — in alkalischer Lösung durch titrierte Jodlösung wieder oxydiert wird.

¹ *Amer. Journ. (Sill.)* [4] 2, 156. *Z. anorg. Chem.* 13, 101.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1898.

Über einige Reaktionen in Methylalkohol und Aceton.

Von

PAUL ROHLAND.

I.

Es erscheint von Interesse, den Verlauf einiger Reaktionen einmal in einem anderen Lösungsmittel als Wasser zu verfolgen. Besser als Äthylalkohol, welcher den in Frage kommenden Salzen gegenüber eine zu geringe Aufnahmefähigkeit besitzt,¹ erschien Methylalkohol verwendbar, welcher als Mittelglied zwischen Wasser und Äthylalkohol steht. Denn einmal sind eine gröfsere Anzahl von Salzen in ihm in reichlichem Mafse löslich, und ferner ruft er die Dissoziation in ziemlich starker Weise hervor, so dafs die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in ihm viermal so grofs als in Äthylalkohol ist.² Die Ionisationskraft des absoluten Methylalkohols ist, den meisten Substanzen gegenüber wenigstens,³ kleiner als Wasser, aber gröfser als Äthylalkohol. Allerdings ist auch konstatiert wor-

¹ Z. B. enthalten 100 Gewichtsteile einer bei 15° gesättigten Lösung in selbst 40 gewichtsprozentigem Alkohol erst 0.25 Teile $\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$ (Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN), dagegen ist Cuprosulfat in Methylalkohol leicht löslich. Im Gegensatz zu einer früheren Bestimmung, welche dem wasserfreien Salz eine gröfsere Lösungstendenz als dem wasserhaltigen zuschreibt (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 526: absoluter Holzgeist löst etwas amorphes, wasserfreies Kupfervitriol mit blaugrüner Farbe, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol), wurden folgende Zahlen gefunden (dieselben drücken die zur Lösung von 1 Gewichtsteil Substanz erforderlichen Gewichtsteile Alkohol aus bei nebenstehenden Temperaturen):

Methylalkohol $d_{15} = 0.7935$.

$\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$ 6.69 $t = 16.5$.

8.40 $t = 18.5$.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 429.

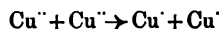
³ *Gazz. Chim.* [1] 26.

den, daß die Dissoziation der Salzsäure in wässriger methylalkoholischer Lösung die gleiche wie in rein wässriger Lösung ist.¹ Hiernach also würde Verdünnung mit Methylalkohol, trotz seiner schwächer ionisierenden Kraft, die des Wassers nicht verringern.

Dagegen ist im thunlichst reinsten Methylalkohol, dessen Leitfähigkeit auf Quecksilber bezogen, 1.2×10^{-10} betrug, die Dissoziation eines Salzes vom Typus des Jodkaliums annähernd doppelt so groß als im Athylalkohol.² Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, daß dieselben Ionen wie in Wasser die Elektrizität tragen, und daß infolge dessen in qualitativer Beziehung dieselben Reaktionen erwartet werden können.

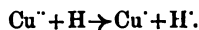
Das spez. Gewicht des benutzten Methylalkohols betrug bei 15° 0.7935.

Bei der Fällung des Kupferrhodanürs aus der methylalkoholischen Lösung eines Kupferoxydsalzes durch Rhodansalze gestaltet sich der Vorgang derart, daß je eine positive Ladung den Cupriionen entzogen wird, welche dadurch zum Cuproion herabsinken.



Die Veranlassung zu dieser Übertragung giebt ein Stoff, welcher die Tendenz hat, aus dem elektrisch-neutralen Zustand in den der Ionen überzugehen oder eine höhere Wertigkeitsstufe zu erreichen. Dann werden die von den Cupriionen abgegebenen positiven Ladungen diesem so charakterisierten Körper übertragen.

Wird z. B. Wasserstoff in die Lösung eingeleitet, so empfängt dieser die Ladung, um dadurch Wasserstoffion zu werden.



In analoger Weise würde Schwefelwasserstoff wirken, indem auch hier der Wasserstoff die Ladungen an sich zieht; indessen ist thatsächlich der Verlauf der Reaktion damit nicht beendet,³ da die Dissoziation der Schwefelwasserstoffsäure trotz der vorhandenen Wasserstoffionen doch noch groß genug ist, um den Wert des Löslichkeitsprodukts, Cupro- und Schwefelionen, zu überschreiten. Das Endprodukt der Reaktion ist daher Cuprosulfid.

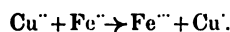
Eine frisch bereitete methylalkoholische Lösung von Ferrosulfat erzeugt ebenfalls den oben erwähnten Entladungsvorgang; hier ist

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 25, Heft I.

² *Wied. Ann.* 52, 354.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 58, 264.

es das Ferroion, welches, vom zweiwertigen zum Ferriion aufsteigend, mit den abgegebenen Ladungen der Cupriionen sich bereichert.



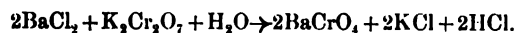
Ein wenig ändert sich der Vorgang, wenn unterschwefligsaures Natron der entladende Körper ist. In diesem Falle werden die abgegebenen positiven Ladungen durch zwei negative, welche ihre Entstehung dem Übergange des $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Ions in das $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ -Ion verdanken, kompensiert.

Eine analoge Reaktion¹ ist die Fällung von Kupferjodür aus einem Cuprisalz bei Gegenwart von Ferriionen durch ein Jodid. Quecksilberjodid erschien passend, da ein Gewichtsteil dieses Salzes nur 30.8 Gewichtsteile Methylalkohols bei Zimmertemperatur bedarf. Obwohl nun in der Lösung eine große Menge Cupriionen vorhanden ist, so kann doch nicht die Grenze, jenseit welcher die Fällung des Kupferjodürs zur Möglichkeit wird, überschritten werden, da die Jodionen nicht den erforderlichen Beitrag zum Löslichkeitsprodukt steuern können.

II.

In Bezug auf die Fällung des Baryumchromats in methylalkoholischer Lösung von Baryumchlorid durch dichromsaures Kali muß gesagt werden, daß in verdünnter Lösung der kritische Wert für die Konzentrationen der Ba^{++} - und CrO_4^{--} -Ionen überhaupt nicht erreicht wird; in konzentrierteren dagegen bildet sich — aber erst nach Verlauf einiger Zeit — ein Niederschlag; denn obwohl nach Entfernung des Lösungsmittels die Dissoziation der betreffenden Salze zurückgeht, so wird doch andererseits durch Entziehung derselben die Konzentration der Baryum- und Chromsäureionen vergrößert.

Der Grund aber für das langsame Eintreten dieser Reaktion dürfte darin zu suchen sein, daß das Lösungsmittel an der Reaktion beteiligt ist, wie das ja auch durch die Formelgleichung für Wasserlösung seinen Ausdruck findet.



Haben wir es dagegen mit einer Ionenreaktion zu thun, wie bei der Fällung von dichromsaurem Silber in methylalkoholischer Lösung, so kann sie so schnell wie in Wasserlösung erfolgen.

¹ W. OSTWALD: „Analytische Chemie“.

Thatsächlich ist der Reaktionsverlauf in Methylalkohol ein etwas langsamerer als in Wasser.

Vielleicht könnte man sich der Erwartung hingeben, daß Wasserzusatz die Fällung des Baryumchromats in Menge herbeiführen müsse, da hierdurch die Dissoziation der gelösten Salze vermehrt werden müsse. Indessen ist das nicht der Fall, denn nach neueren Messungen¹ wird durch Wasserzusatz die Leitfähigkeit der Elektrolyte in methylalkoholischen Lösungen trotz der stärkeren ionisierenden Kraft des Wassers zurückgedrängt.

Es möge hier hinzugefügt werden, daß das aus methylalkoholischen Lösungen von Cuprosulfat und Baryumchlorid dargestellte Baryumsulfat bei dem Filtrieren nicht durch das Filter geht, wie es in wässriger Lösung, wenn sie nicht zum Sieden erhitzt wird, geschieht.

Es scheint daher, daß in Methylalkohollösung der Niederschlag sich nicht zuerst amorph, wie in Wasserlösung, um dann krystallinisch zu werden, bildet, sondern von einer ganz eigentümlichen Beschaffenheit ist, welche beinahe wie dickflüssig aussieht und ihn der Fähigkeit, die Poren des Filters zu passieren, beraubt; es ist also die Natur der Flüssigkeit, in welcher gefällt wird, für die Form der festen Abscheidung maßgebend.

III.

Die verschiedene Größe der Löslichkeitsprodukte zweier Stoffe in zwei verschiedenen Lösungsmitteln kann zur Fällung des einen oder des anderen benutzt werden.

Allerdings ist die Wahl der dabei in Frage kommenden Lösungsmittel eine ziemlich begrenzte, denn von den in der analytischen Chemie am häufigsten angewendeten Körpern sind zwar die meisten in Wasser, ziemlich wenige aber in den der organischen Chemie entlehnten Lösungsmitteln, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde, Äther u. s. w., löslich.

Ein weiterer Grund ist, daß alle solche Lösungsmittel ausgeschieden werden müssen, welche so gut wie gar nicht ionisieren; dahin gehören Kohlenwasserstoffe, Benzol, Schwefelkohlenstoff und andere mehr.

Eine Lösung von Quecksilberhaloiden in Benzol oder Toluol²

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 35.

² *Z. anorg. Chem.* 3, 262.

dürfte, wenn auch nicht als absoluter Nichtleiter, so doch als ziemlich ionenfrei anzusehen sein.

Aceton, welcher als sauerstoffhaltiger Körper zu der Gruppe der Alkohole u. s. w. zu zählen ist — im Gegensatz zu den Stoffen, wie Benzol u. s. w., welche keinen Sauerstoff besitzen,¹ — muß als ionisierendes Medium angesprochen werden, wenn auch als ein schwächeres, als es das Wasser ist.

Neuere Messungen der Leitfähigkeit² der Salze vom Typus des Jodkaliums, Silbernitrats in wasserfreiem Aceton haben dies auch bestätigt.

Ein geeignetes Beispiel oben erwähnter Art aber bildet die Umsetzung von Quecksilberchlorid und Jodkalium, einmal in Wasser und dann in Aceton.

Nun hat Quecksilberjodid in Wasser ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt — ein Gewichtsteil ist bei 15° erst in 24813 Gewichtsteilen Wasser löslich, in Aceton ein sehr großes; gerade umgekehrt verhält sich Chlorkalium, welches in Aceton fast vollständig unlöslich ist.

Es kann daher nicht überraschen, wenn unter Vermeidung eines Überschusses in Wasserlösung das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberjodids überschritten, in acetoniger Lösung Chlorkalium gefällt wird.

In ganz analoger Weise wird in wässriger Lösung von Cadmiumbromid durch Jodkalium Cadmiumjodid, in acetoniger Bromkalium niedergeschlagen.

Freilich wird bei den schon in Wasser wenig dissoziierten Quecksilber- und Cadmiumhaloïden die Konzentration der Merkurionen bzw. Cadmiumionen in Aceton eine sehr geringe sein.

Es kann daher auch bei diesen Reaktionen die Abscheidung des Chlorkaliums keine vollständige und quantitative sein, und die Unlöslichkeit desselben in Aceton nicht zur Basis einer Trennungsmethode von den leicht löslichen Ferri-, Mercuri- und Cadmiumhaloïden und zur etwaigen Bestimmung des Kali dienen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 517.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 1897, Nr. 4.

Über den Lösungsdruck einiger Haloïdsalze.

Von
PAUL ROHLAND.

I.

Es war bereits früher¹ auf die Gesetzmäßigkeiten, welche die Haloride des Baryums den Alkoholen gegenüber einnehmen, hingewiesen worden.

Die Beobachtung, daß die Lösungsfähigkeit der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, und daß andererseits das Jodid eine gröfsere Lösungstendenz als das Bromid, dieses wiederum eine gröfsere als das Chlorid besitzt, hat sich auch für die Alkali-haloïde bestätigt.

Im folgenden drücken die Zahlen die zur Lösung von 1 Gewichtsteil Substanz circa erforderlichen Gewichtsteile Alkohol aus bei Zimmertemperatur.

Tabelle I.

Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
$d_{15} = 0.7990$	$d_{15} = 0.8100$	$d_{15} = 0.8160$
NaCl 75	566 ²	3000
NaBr 4.6	14	49.7
NaJ 1.2	1.7	3.8
	$d_{15} = 0.8035$	
KCl 200	750	unlöslich
	$d_{15} = 0.8100$	
KBr 52	350	1818 ³
	$d_{15} = 0.8322$	
KJ 6	16 (L. B.)	219 ³

Da nun diese vom Chlorid zum Jodid sich steigernde Lösungstendenz auch dem Wasser gegenüber beobachtet wird, so wurde

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 413.

² Nach der ersten, überhaupt vorliegenden Bestimmung lösen 574 Gewichtsteile eines 95.5%igen Äthylalkohols bei 15° 1 Gewichtsteil Chlornatrium (*Journ. pr. Chem.* 40, 1847). Die mit (L. B.) bezeichneten Werte sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 276.

das die Ursache der schon früher ausgesprochenen Vermutung,¹ dafs in dem gröfseren oder kleineren Lösungsdruck die stärkere oder schwächere Verwandtschaft der Haloide zu dem an Wasserstoff gebundenen Sauerstoff ihren Ausdruck findet.

Denn auch im Wasser, welches am meisten davon enthält, bis zum Propylalkohol, der seinem relativ hohen Molekulargewicht entsprechend wenig Hydroxylsauerstoff besitzt, ist die Tendenz der vom Jodid zum Chlorid abnehmenden Löslichkeit deutlich wahrnehmbar.

Tabelle II.

	Wasser	t		Wasser	t
NaCl	2.76 (L. B.)	25°	KCl	2.88 (L. B.)	20°
NaBr	1.13 (L. B.)	20°	KBr	1.55 (L. B.)	20°
NaJ	0.56 (L. B.)	20°	KJ	0.69 (L. B.)	20°
BaCl ₂ + 2aq	2.24 (L. B.)	20°	StrCl ₂	1.86 (L. B.)	20°
BaBr ₂ + 2aq	0.75 (L. B.)	20°	StrCl ₂	1.01 (L. B.)	20°
BaJ ₂ + 2aq	0.50 (L. B.)	20°	StrJ ₂	0.56 (L. B.)	20°

II.

Die Untersuchungen wurden nun noch auf eine andere Salzgruppe ausgedehnt; auch die Haloidsalze der Elemente, welche der Kupfergruppe angehören — Cd, Cu, Ag, Hg, Pb — schliessen sich diesem Verhalten nach der einen Richtung hin wenigstens an, dafs die Aufnahmefähigkeit der Alkohole auch diesen Salzen gegenüber mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt.

Es mögen hier nur die Zahlen für die auch noch aus anderen Gründen interessanten Quecksilberhaloide folgen.

Tabelle III.

Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
	$d_{15} = 0.7990$	$d_{15} = 0.8100$	$d_{15} = 0.8160$
HgCl ₂ 13.53	1.5	2.5	6.3
HgJ ₂ 24813 ²	30.8 ³	70.3	121.

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 414.

² *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, 429 und *Bull. Soc. Chim.* [2] 42, 620. Nach BOURGOIN vermag 1 Liter Wasser von 17.5° 0.0403 g Quecksilberjodid zu lösen. Die Angabe der Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, welche aussagt, dafs 1 Teil Quecksilberjodid in 150 Teilen kalten Wassers bereits löslich und dem *Dict. d. Chim.* 2, 547 entnommen ist, steht mit der obigen in vollem Widerspruch. In der That ist Quecksilberjodid sehr schwer löslich in Wasser.

³ SCHIFF hat früher die Beobachtung gemacht, dafs sich aus äthylalkoholi-

Nach der anderen Richtung hin dagegen ist ihr Verhalten ein dem der Alkali- und Erdalkalihaloiden gerade entgegengesetztes; bei den Haloiden der Kupfergruppe beansprucht das Chlorid die größte, das Jodid die kleinste Lösungstendenz, nicht nur den Alkoholen, sondern auch dem Wasser gegenüber.

Obwohl zwar die Lösungstendenz der Haloiden innerhalb dieser Gruppe dem Grade nach eine sehr verschiedene ist — zu Beginn dieser Reihe stehen die überaus leicht löslichen Cuprihaloide —, so ist doch der oben erwähnte Grundzug unverkennbar, selbst bei den so schwer löslichen Silberhaloiden; auch an diesen ist der Nachweis geführt worden, daß ihre Löslichkeit mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens zunimmt.

Es möge hier noch erinnert werden an den Parallelismus, welcher zwischen dem Lösungsdruck der Merkuri- und Merkurohaloide und Cupri- und Cuprohaloide besteht; nach diesem sind die Salze höherer Valenz in Wasser und Alkoholen dem obigen Gesetz entsprechend löslich, während die niederer Valenz in diesen Medien so gut wie unlöslich sind.

Bei der Aufgabe aber, die Eigenschaften des gelösten Stoffes in Beziehung zu setzen zu denen des Lösungsmittels und daraus Gesetzmäßigkeiten chemisch nahestehender Salze in Bezug auf ihre Lösungstension abzuleiten, müssen vielerlei Faktoren, wie Beschaffenheit des Bodenkörpers, eventuelle Hydratbildung in der Lösung, Dissoziation des gelösten Salzes und andere mehr in Betracht gezogen werden, und quantitative Gesetze sind noch keineswegs aufgefunden worden.¹

schen Lösungen, welche 15 Monate lang aufbewahrt blieben, Quecksilberjodid der gelben Modifikation ausscheidet, und daß während desselben Zeitraumes die gelben Krystalle ohne Umwandlung in rotes Quecksilberjodid sich erhalten haben (*Ann. Pharm.* 111, 371).

Aus methylalkoholischen Lösungen dagegen krystallisierte nach mehrfach angestellten Versuchen bei Temperaturen, die zwischen 8–20° lagen — offenbar je nach der Geschwindigkeit, mit welcher das Lösungsmittel verdunstete —, sowohl das rote Quecksilberjodid in quadratischen, wie das gelbe in rhombischen Formen; letzteres ging innerhalb mehrerer Stunden bereits in die rote Modifikation über.

In Übereinstimmung mit W. D. BANKROFT (*Journ. phys. Chem.* 1, 137–140) wurde ferner konstatiert, daß durch rasche Fällung mit Wasser aus methylalkoholischer Lösung sich zuerst nur das gelbe Quecksilberjodid, also die bei Zimmertemperatur weniger beständige Form bildet.

¹ W. OSTWALD: „Allgemeine Chemie“, Band II.

Da bei derselben Temperatur wenigstens schwach dissoziierten Haloiden der Kupfergruppe, z. B. denen des Quecksilbers, analoger Lösungsdruck, wie stark dissoziierten zukommt, so erhält allerdings die Annahme ihre Berechtigung, daß die Dissoziation hierbei einen Einfluß nicht geltend macht, zumal auch in verschiedenen stark ionisierenden Lösungsmitteln, wie in Alkoholen, die Lösungstension dieser Salze dieselbe Reihenfolge beobachten läßt.

So lange aber ein zureichender Grund für die oben erwähnte Divergenz nicht angegeben wird, kann aus den Beobachtungen nur die Regel abstrahiert werden, daß bei den Alkali- und Erdalkali-haloiden der Lösungsdruck dem Wasser und Alkoholen gegenüber mit steigendem Atomgewicht wächst, während bei den Haloiden der Kupfergruppe diese Eigenschaft vom Chlorid zum Jodid abnimmt.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1897.

Einige Pyridinbasen des vierwertigen Palladiums.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und THEODOR A. MAASS.

Während beim Platin neben den Salzen der Oxydulstufe auch die Derivate des vierwertigen Elementes sich durch große Beständigkeit auszeichnen, sind bei dem sonst sich sehr ähnlich verhaltenden Palladium keine Verbindungen bekannt, die als Salze des Oxyds PdO_2 aufzufassen wären. Erhalten sind bisher nur einige Salze der Palladiumchloridchlorwasserstoffsäure der Zusammensetzung $\text{R}'_2\text{PdCl}_6$ durch Einwirkung von Chlor auf die konz. Lösung des Chlorürs in Gegenwart des betreffenden Metallchlorids, sowie das freie Oxyd bezw. Hydroxyd durch Behandlung dieser Salze mit Ätzalkali. Die freie Palladiumchloridchlorwasserstoffsäure selbst läßt sich nicht isolieren, sondern geht beim Einengen ihrer Lösung unter Abgabe von Chlor in Palladiumchlorür über; entsprechend verhalten sich die Salze der Säure.

Auch Amminbasen des vierwertigen Palladiums konnte man noch nicht mit Sicherheit isolieren. H. MÜLLER,¹ der die Palladiumbasen bisher am eingehendsten untersucht hat, beschreibt nur zwei Reihen von Verbindungen des zweiwertigen Palladiums, nämlich

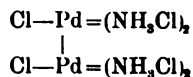
1. Palladosamminsalze, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$,
2. Palladodiamminsalze, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$,

die den entsprechenden Platinverbindungen vollkommen analog sich verhalten. Nur DEVILLE und DEBRAY² wollen durch Einwirkung von Chlorwasser auf Palladosamminchlorid in der Kälte ein rötlich-schwarzes schwerlösliches Pulver erhalten haben, dessen Analyse

¹ *Lieb. Ann.* 86, 341.

² *Compt. rend.* 86, 926.

sie dazu führte, es als eine Verbindung des vierwertigen Palladiums anzusprechen, und das sie als ein Dipalladamminchlorid der Struktur



bezeichneten.

Eine Wiederholung dieses Versuches, die wir zunächst ausführten, zeigte, daß allerdings bei Behandlung des gelben Palladosamminchlorids mit Chlorwasser in der Kälte das Ausgangsprodukt sofort in ein rötlich-schwarzes Pulver überging. Die mikroskopische Untersuchung ergab aber, daß das Produkt durchaus nicht einheitlich war, sondern aus schwarzbraunen, prismatischen Nadeln und roten, im durchfallenden Lichte gelben Oktaëdern bestand. Die letzteren waren unzweifelhaft identisch mit dem Ammoniumpalladiumchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, und thatsächlich nahm bei längerer Einwirkung des Chlorwassers, besonders beim Schütteln, das Pulver einen immer stärker roten Farbenton an, bis nach ungefähr dreistündigem Schütteln die vollständige Umwandlung in das Ammoniumpalladiumchlorid erfolgt war. Mehrfache Wiederholungen des Versuches führten zu demselben Ergebnisse; das von DEBBAY und DEVILLE beschriebene Produkt, dessen Eigenschaften und Reaktionen übrigens vollständig mit dem Verhalten des anfangs erhaltenen Gemisches übereinstimmen, konnte in homogenem Zustande nicht gewonnen werden, und so erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß das Dipalladamminchlorid kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch ist.

Erfolgte die Einwirkung von Chlorwasser oder Chlorgas auf Palladosamminchlorid in der Hitze, so ging das ganze in Wasser suspendierte Ausgangsprodukt unter zeitweise starker Gasentwicklung in Lösung, und aus der tiefbraunen Lauge krystallisierten beim Einengen große Mengen brauner, glänzender Nadeln aus, deren Analyse und Reaktionen sie als Ammoniumpalladiumchlorür $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ charakterisierten.

	Berechnet:	Erhalten:	
Pd	36.18 %	36.09	36.34 %
NH ₃	12.29 „	12.70	12.83 „
Cl	48.46 „	48.51	48.61 „

Aus den Mutterlaugen schieden sich beim weiteren Einengen unhomogene Gemische verschiedener basischer Palladiumchlorüre, gemengt mit Chlorammonium, aus.

Durch Einwirkung von Chlor war also in einem wie im anderen Falle eine vollständige Zersetzung der Palladamminbase herbeigeführt worden. In der Kälte hatte sich das Palladiumammoniumchlorid, in der Hitze, da dieses sich dabei unter Abgeben von Chlor zersetzt, das entsprechende Chlorür gebildet. Offenbar wirkt also das freie Halogen oxydierend auf die Ammoniakgruppen der Amminbase und es wird primär etwa nach der Gleichung



die Reaktion verlaufen. Dann bildet sich bei Einwirkung von Chlor in der Kälte $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, während in der Hitze nur Chlorammonium mit Palladiumchlorür zu $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ sich vereinigt. Dafs diese Reaktion thatsächlich in dieser Weise, unter Entwicklung von Stickstoff verläuft, ist übrigens bereits früher beobachtet worden¹ und erscheint danach die Existenz des Dipalladamminchlorids noch zweifelhafter.

Die Einwirkung von Brom auf Palladosamminchlorid verlief naturgemäfs in ganz analoger Weise; es wurden hier beim Arbeiten in der Hitze lange braunrote, goldglänzende Nadeln von auferordentlicher Krystallisationsfähigkeit erhalten, die entweder Ammoniumpalladiumchlorobromür, oder wahrscheinlicher eine isomorphe Mischung des Bromürs $(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_4$ und des entsprechenden Chlorürs darstellten. Auf eine Analyse des Körpers wurde verzichtet.

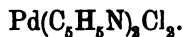
Da hiernach die Halogene oxydierend auf das Ammoniak eingewirkt und dadurch die ganze Palladiumbase zerstört hatten, so war anzunehmen, dafs man widerstandsfähigere Verbindungen erhalten würde, die man gefahrlos zur Oxydation des Palladiums behandeln könnte, wenn man das Ammoniak durch substituierte Amine, am besten durch ein tertiäres Amin ersetzte. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die bisher noch nicht dargestellten Pyridinbasen des zweiwertigen Palladiums gewonnen.

Palladodipyridinchlorid.

Die dem Palladosamminchlorid entsprechende Pyridinbase liefs sich natürlich in ganz derselben Weise darstellen wie das Ammin. Setzt man zu einer Lösung von Palladiumchlorür Pyridin, so fällt zunächst ein himbeerroter, krystallinischer Niederschlag aus, eine

¹ Vergl. *Graham-Otto*, 4, 1327.
Z. anorg. Chem. XVIII.

dem „VAUQUELIN'schen Salze“ $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_2$ entsprechende Pyridinverbindung. Diese löst sich beim Kochen in überschüssigem Pyridin farblos auf — aus der Lösung krystallisiert beim Eindunsten Palladotetrapyridinchlorid $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$ in fast farblosen Prismen —, und bei Zusatz von starker Salzsäure scheidet sich die gewünschte Verbindung als hellgelbes, in Wasser sehr schwer lösliches krystallinisches Pulver ab.



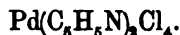
	Berechnet:	Erhalten: ¹
Pd	= 31.64 %	31.53 32.10 %
N	= 8.36 „	8.16 %
Cl	= 21.51 „	21.20 „

Palladidipyridinchlorid.

Wurde die obige Verbindung, in Wasser suspendiert, kalt mit gasförmigem Chlor behandelt, so nahm sie, unter Absorption des Gases, eine orangerote Färbung an. Nach vollständigem Sättigen wurde der Körper abgesaugt; es zeigte sich jedoch dabei, daß auf diesem Wege kein homogenes Produkt zu gewinnen war, und daß die stark Chlor abgebende Substanz noch wesentliche Mengen des Ausgangsmaterials beigemischt enthielt. Da offenbar der hydrolyisierende Einfluß des Wassers die vollständige Umwandlung der Verbindung verhinderte und ihre Zersetzlichkeit erhöhte, so wurde zur Chlorierung ein indifferentes Lösungsmittel angewendet, und das Palladodipyridinchlorid in Chloroform, in dem es etwas löslich ist, suspendiert.

Nunmehr wurde durch Einwirkung von Chlor ein tieforange-roter aus mikrokristallinischen Prismen bestehender Körper erhalten, der schnell abgesaugt, mit Chloroform mehrfach gewaschen und nach dem Trocknen auf Thon direkt zur Analyse verwendet wurde. Nach kurzem Liegen an feuchter Luft beginnt alsbald eine ziemlich starke Chlorentwicklung. In trockener Luft ist die Verbindung dagegen ziemlich haltbar.

¹ Palladium wurde bei dieser, wie bei allen folgenden Analysen durch Glühen der Verbindung im Wasserstoffstrom bestimmt. Stickstoff wurde nach DUMAS bestimmt; das Halogen teilweise nach CANUS, teilweise durch bloßes Kochen mit Silbernitrat und Salpetersäure nach vorherigem Vertreiben des Pyridins durch reinstes Ätzalkali.



Berechnet:	Erhalten:
Pd = 26.11 %	26.44 25.97 %
N = 6.90 „	6.92 %
Cl = 34.97 „	33.84 „ ¹

Dafs in diesem Körper thatsächlich eine Verbindung des vierwertigen Palladiums vorliege, liefs sich auf verschiedenen Wegen scharf nachweisen: Das annähernd dieser Verbindung gleich zusammengesetzte Pyridinpalladiumchlorür $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}.\text{HCl})_2\text{PdCl}_2$ ist eine in Wasser sehr leicht lösliche, in braunen zerfliefslichen Nadeln krystallisierende Substanz, so dafs die Identität beider Körper ausgeschlossen erscheint. Erhitzt man die vorliegende Verbindung mit Kalilauge bis zum Entweichen des Pyridins — es scheidet sich dabei ein brauner Niederschlag von Palladiumoxydhydrat aus — und neutralisiert man nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure, so fällt sofort Kaliumpalladiumchlorid K_2PdCl_6 in den charakteristischen ziegelroten Oktaëdern aus. Schüttelt man endlich die Verbindung mit wässriger Jodkaliumlösung, so wird die offenbar sehr lose Bindung der zwei angelagerten Chloratome gelöst, es wird Jod frei gemacht, und im Wasser suspendiert verbleibt das hellgelbe unlösliche Palladodipyridinchlorid.

Diese letztere Reaction gab ein Mittel an die Hand, den Gehalt an angelagertem Halogen wenigstens annähernd quantitativ zu bestimmen. Gewogene Mengen des Körpers wurden unter Zusatz einer Jodkaliumlösung mit reinem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden lang ausgeschüttelt und die vom Schwefelkohlenstoff aufgenommene Jodmenge mit Thiosulfatlösung titriert. Es wurden beim Chlorid, wie angegeben, allerdings nur angenäherte Werte erhalten — die Zersetzlichkeit des Körpers bedingte auch hier Verluste — doch gaben die gefundenen Zahlen eine weitere Stütze für die Auffassung des Körpers als Palladiverbindung ab.



Berechnet:	Erhalten:
$\text{Cl}_2 = 17.48 \%$	14.60 14.32 %

Palladidipyridindibromchlorid.

Bei der Behandlung des in Chloroform suspendierten Palladodipyridinchlorids mit einer Lösung von Brom in Chloroform unter

¹ Der Verlust an Chlor erklärt sich durch die schnelle Zersetzbarkeit der Verbindung beim Wägen.

längerem Schütteln in der Kälte verlief die Reaktion ganz ebenso, wie im vorigen Falle. Es wurde ein tieforangerotes, krystallinisches Pulver erhalten, das aber noch viel zersetzlicher war, wie das Chlorid und beim Trocknen grofse Brommengen abgab. Die Verbindung enthielt daneben, wie qualitativ scharf nachgewiesen werden konnte, Chlor.

Die Analyse zeigte, dafs die dem Chlorid entsprechende Bromadditionsverbindung vorliege, auferdem hatte hier aber auch noch jedes Molekül Pyridin für sich zwei Atome Brom addiert. Dies Ergebnis wurde dadurch bestätigt, dafs aus der von der Verbindung abfiltrierten Chloroformlösung grofse rote Tafeln der Pyridinbromadditionsverbindung¹ $(C_5H_5NBr_2)_2HBr$ auskrystallisierten, die sowohl analytisch wie durch ihren Schmelzpunkt 126° identifiziert werden konnten. Infolge der grofsen Unbeständigkeit der Pyridinbromadditionsverbindungen gaben die Halogenbestimmungen hier keine verwendbaren Resultate, die übrigen Bestimmungen bestätigten jedoch zur Genüge die aufgestellte Formel:



	Berechnet:	Erhalten:	
Pd	= 13.06 %	13.27	13.40 %
N	= 3.44 „	3.45	3.76 „
Br	= 59.19 „	—	—
Cl	= 8.76 „	—	—

Auch hier liefs sich durch Kochen mit Ätzkali und Neutralisieren das Kaliumpalladiumchlorid darstellen und dadurch die Zugehörigkeit der Verbindung zum vierwertigen Palladium nachweisen. Die Titration des angelagerten Broms führte bei der Zersetzlichkeit der Verbindung zu keinem Resultate.

Es wurde weiterhin versucht, auf analogem Wege, indem man von dem Palladodipyridinbromid $Pd(C_5H_5N)_2Br_2$ ausging, ein chlorfreies Produkt darzustellen. Thatsächlich wurde auch eine geringe Menge eines roten krystallinischen Pulvers erhalten, das aber noch wesentlich zersetzlicher war, als der vorige Körper und sich daher der Analyse ganz entzog.

Palladidipyridindijodchlorid.

Bei anhaltendem Schütteln von Palladodipyridinchlorid mit einer Lösung von Jod in Chloroform ging die Palladiumverbindung voll-

¹ GRIMAUD, *Bull. Soc. Chim.* 38, 124.

ständig in Lösung, und es krystallisierten beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels reichliche Mengen brauner, gut ausgebildeter Nadeln aus. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den anderen Körpern außerordentlich luftbeständig. Ihre Analyse ergab demgemäß sehr befriedigende Resultate und führte zu der Formel

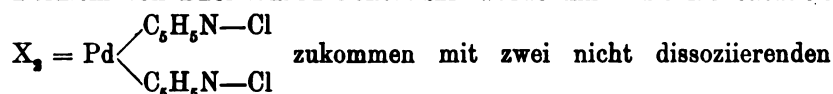


	Berechnet:	Erhalten:
Pd	= 18.01 %	18.00 18.22 %
N	= 4.76 „	4.75 %
J	= 43.08 „	43.40 43.31 %
Cl	= 12.06 „	12.13 %

Durch Kochen mit Ätzkali wie durch Kochen mit reinem Wasser wird die Verbindung vollständig zersetzt, und es scheidet sich schwarzes Palladiumjodür aus. Es gelingt daher hier natürlich nicht, durch Überführung in Kaliumpalladiumchlorid den Nachweis des vierwertigen Palladiums zu führen. Schüttelt man die Verbindung aber mit reinem Schwefelkohlenstoff, so wird ihr sämtliches angelagertes Jod entzogen, und es verbleibt das hellgelbe Palladodipyridinchlorid. Die Titration des Jodgehaltes ergab quantitative Werte.

	Berechnet:	Erhalten:
J	= 43.08 %	42.71 %

Die hier beschriebenen Verbindungen sind vollständige Analoga der Platinaminverbindungen und nur dem Charakter des Palladiums entsprechend wesentlich zersetzlicher als diese. Nach den älteren Formeln von BLOMSTRAND-JÖRGENSEN würde ihnen die Konstitution



Halogenatomen. WERNER und MIOLATI¹ haben, von den Anschauungen der WERNER'schen Koordinationslehre ausgehend, nachgewiesen, daß die entsprechenden Platinverbindungen kein elektrolytisch dissoziierendes Ion enthalten und daher keine Elektrolyte sind.

Demnach werden sich wahrscheinlich die vorliegenden Körper ebenso verhalten — ihre Konstitution wäre nach dieser Auffassung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 51.

$\left(\begin{array}{c} X_3 \\ PdCl_2 \\ (C_5H_5N)_2 \end{array} \right)$ —, doch liefs sich dies bei der Unlöslichkeit bezw. Zersetzlichkeit der Körper durch physikalische Methoden hier nicht experimentell nachweisen.

Versuche, von dem Palladotetrapyridinchlorid $Pd(C_5H_5N)_4Cl_2$ aus in derselben Weise zu Verbindungen zu gelangen, die den Platinidiamminverbindungen $X_3 = Pt(NH_3)_4X_3$ entsprechen, verliefen bisher erfolglos, werden aber fortgeführt werden.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 1. August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1898.

Die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

Von

F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN.¹

Für die genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans pflegt gewöhnlich die ausgezeichnete Methode von Prof. WOLCOTT GIBBS² angewendet zu werden. Nach dieser Methode wird das Manganosalz mit Alkaliphosphat gefällt, das dreibasische Phosphat in Ammoniummanganphosphat übergeführt, dieses durch Glühen in Pyrophosphat verwandelt und als solches gewogen.

Nach der Originalmethode von GIBBS wird das Manganorthophosphat durch einen sehr großen Überschuss von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) ausgefällt, der flockige weisse Niederschlag wird sodann in Salz- oder Schwefelsäure wieder gelöst und in der Siedehitze wieder durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Dieser zuerst halbgelatinöse Niederschlag wird beim Kochen oder beim langen Stehen krystallinisch; die Krystalle bilden talkartige Schuppen, haben Perlglanz und eine blafsrosa Farbe. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Die von einigen Schülern GIBBS' erhaltenen Resultate stimmen innerhalb weniger Milligramme mit der Theorie überein. Später zeigte FRESSENIUS,³ das Ammoniummanganphosphat etwas löslich ist, und zwar löst sich 1 Teil in 32000 Teilen kaltem, in 20000 Teilen heissem Wasser und in 18000 Teilen einer wässerigen Ammoniumchloridlösung (1:70). Es ist indessen klar, das hieraus noch nicht mit Notwendigkeit die Löslichkeit des Niederschlages unter den gegebenen Verhältnissen, solange noch überschüssiges Fällungsmittel während des Auswaschens vorhanden ist, folgt, obgleich FRESSENIUS im Filtrat

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 46, 216.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 6, 415.

Da bei derselben Temperatur wenigstens schwach dissoziierten Haloiden der Kupfergruppe, z. B. denen des Quecksilbers, analoger Lösungsdruck, wie stark dissoziierten zukommt, so erhält allerdings die Annahme ihre Berechtigung, daß die Dissoziation hierbei einen Einfluß nicht geltend macht, zumal auch in verschiedenen stark ionisierenden Lösungsmitteln, wie in Alkoholen, die Lösungstension dieser Salze dieselbe Reihenfolge beobachten läßt.

So lange aber ein zureichender Grund für die oben erwähnte Divergenz nicht angegeben wird, kann aus den Beobachtungen nur die Regel abstrahiert werden, daß bei den Alkali- und Erdalkali-haloiden der Lösungsdruck dem Wasser und Alkoholen gegenüber mit steigendem Atomgewicht wächst, während bei den Haloiden der Kupfergruppe diese Eigenschaft vom Chlorid zum Jodid abnimmt.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1897.

Einige Pyridinbasen des vierwertigen Palladiums.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und THEODOR A. MAASS.

Während beim Platin neben den Salzen der Oxydulstufe auch die Derivate des vierwertigen Elementes sich durch große Beständigkeit auszeichnen, sind bei dem sonst sich sehr ähnlich verhaltenden Palladium keine Verbindungen bekannt, die als Salze des Oxyds PdO_2 aufzufassen wären. Erhalten sind bisher nur einige Salze der Palladiumchloridchlorwasserstoffsäure der Zusammensetzung $\text{R}'_2\text{PdCl}_6$ durch Einwirkung von Chlor auf die konz. Lösung des Chlorürs in Gegenwart des betreffenden Metallchlorids, sowie das freie Oxyd bezw. Hydroxyd durch Behandlung dieser Salze mit Ätzalkali. Die freie Palladiumchloridchlorwasserstoffsäure selbst läßt sich nicht isolieren, sondern geht beim Einengen ihrer Lösung unter Abgabe von Chlor in Palladiumchlorür über; entsprechend verhalten sich die Salze der Säure.

Auch Amminbasen des vierwertigen Palladiums konnte man noch nicht mit Sicherheit isolieren. H. MÜLLER,¹ der die Palladiumbasen bisher am eingehendsten untersucht hat, beschreibt nur zwei Reihen von Verbindungen des zweiwertigen Palladiums, nämlich

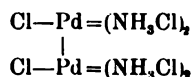
1. Palladosamminsalze, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$,
2. Palladodiamminsalze, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$,

die den entsprechenden Platinverbindungen vollkommen analog sich verhalten. Nur DEVILLE und DEBRAY² wollen durch Einwirkung von Chlorwasser auf Palladosamminchlorid in der Kälte ein rötlich-schwarzes schwerlösliches Pulver erhalten haben, dessen Analyse

¹ *Lieb. Ann.* 86, 341.

² *Compt. rend.* 86, 926.

sie dazu führte, es als eine Verbindung des vierwertigen Palladiums anzusprechen, und das sie als ein Dipalladamminchlorid der Struktur



bezeichneten.

Eine Wiederholung dieses Versuches, die wir zunächst ausführten, zeigte, daß allerdings bei Behandlung des gelben Palladosamminchlorids mit Chlorwasser in der Kälte das Ausgangsprodukt sofort in ein rötlich-schwarzes Pulver übergang. Die mikroskopische Untersuchung ergab aber, daß das Produkt durchaus nicht einheitlich war, sondern aus schwarzbraunen, prismatischen Nadeln und roten, im durchfallenden Lichte gelben Oktaëdern bestand. Die letzteren waren unzweifelhaft identisch mit dem Ammoniumpalladiumchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, und thatsächlich nahm bei längerer Einwirkung des Chlorwassers, besonders beim Schütteln, das Pulver einen immer stärker roten Farbenton an, bis nach ungefähr dreistündigem Schütteln die vollständige Umwandlung in das Ammoniumpalladiumchlorid erfolgt war. Mehrfache Wiederholungen des Versuches führten zu demselben Ergebnisse; das von DEBBAY und DEVILLE beschriebene Produkt, dessen Eigenschaften und Reaktionen übrigens vollständig mit dem Verhalten des anfangs erhaltenen Gemisches übereinstimmen, konnte in homogenem Zustande nicht gewonnen werden, und so erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß das Dipalladamminchlorid kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch ist.

Erfolgte die Einwirkung von Chlorwasser oder Chlorgas auf Palladosamminchlorid in der Hitze, so ging das ganze in Wasser suspendierte Ausgangsprodukt unter zeitweise starker Gasentwicklung in Lösung, und aus der tiefbraunen Lauge krystallisierten beim Einengen große Mengen brauner, glänzender Nadeln aus, deren Analyse und Reaktionen sie als Ammoniumpalladiumchlorür $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ charakterisierten.

	Berechnet:	Erhalten:	
Pd	36.18 %	36.09	36.34 %
NH ₄	12.29 „	12.70	12.83 „
Cl	48.46 „	48.51	48.61 „

Aus den Mutterlaugen schieden sich beim weiteren Einengen unhomogene Gemische verschiedener basischer Palladiumchlorüre, gemengt mit Chlorammonium, aus.

Durch Einwirkung von Chlor war also in einem wie im anderen Falle eine vollständige Zersetzung der Palladamminbase herbeigeführt worden. In der Kälte hatte sich das Palladiumammoniumchlorid, in der Hitze, da dieses sich dabei unter Abgeben von Chlor zersetzt, das entsprechende Chlorür gebildet. Offenbar wirkt also das freie Halogen oxydierend auf die Ammoniakgruppen der Amminbase und es wird primär etwa nach der Gleichung



die Reaktion verlaufen. Dann bildet sich bei Einwirkung von Chlor in der Kälte $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, während in der Hitze nur Chlorammonium mit Palladiumchlorür zu $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ sich vereinigt. Dafs diese Reaktion thatsächlich in dieser Weise, unter Entwicklung von Stickstoff verläuft, ist übrigens bereits früher beobachtet worden¹ und erscheint danach die Existenz des Dipalladamminchlorids noch zweifelhafter.

Die Einwirkung von Brom auf Palladosamminchlorid verlief naturgemäfs in ganz analoger Weise; es wurden hier beim Arbeiten in der Hitze lange braunrote, goldglänzende Nadeln von auferordentlicher Krystallisationsfähigkeit erhalten, die entweder Ammoniumpalladiumchlorobromür, oder wahrscheinlicher eine isomorphe Mischung des Bromürs $(\text{NH}_4)_2\text{PdBr}_4$ und des entsprechenden Chlorürs darstellten. Auf eine Analyse des Körpers wurde verzichtet.

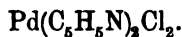
Da hiernach die Halogene oxydierend auf das Ammoniak eingewirkt und dadurch die ganze Palladiumbase zerstört hatten, so war anzunehmen, dafs man widerstandsfähigere Verbindungen erhalten würde, die man gefahrlos zur Oxydation des Palladiums behandeln könnte, wenn man das Ammoniak durch substituierte Amine, am besten durch ein tertiäres Amin ersetzte. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die bisher noch nicht dargestellten Pyridinbasen des zweiwertigen Palladiums gewonnen.

Palladodipyridinchlorid.

Die dem Palladosamminchlorid entsprechende Pyridinbase liefs sich natürlich in ganz derselben Weise darstellen wie das Ammin. Setzt man zu einer Lösung von Palladiumchlorür Pyridin, so fällt zunächst ein himbeerroter, krystallinischer Niederschlag aus, eine

¹ Vergl. *Graham-Otto*, 4, 1327.
Z. anorg. Chem. XVIII.

dem „VAUQUELIN'schen Salze“ $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_2$ entsprechende Pyridinverbindung. Diese löst sich beim Kochen in überschüssigem Pyridin farblos auf — aus der Lösung krystallisiert beim Eindunsten Palladotetrapyridinchlorid $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$ in fast farblosen Prismen —, und bei Zusatz von starker Salzsäure scheidet sich die gewünschte Verbindung als hellgelbes, in Wasser sehr schwer lösliches krystallinisches Pulver ab.



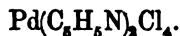
	Berechnet:	Erhalten: ¹
Pd	= 31.64 %	31.53 32.10 %
N	= 8.36 „	8.16 %
Cl	= 21.51 „	21.20 „

Palladidipyridinchlorid.

Wurde die obige Verbindung, in Wasser suspendiert, kalt mit gasförmigem Chlor behandelt, so nahm sie, unter Absorption des Gases, eine orangerote Färbung an. Nach vollständigem Sättigen wurde der Körper abgesaugt; es zeigte sich jedoch dabei, daß auf diesem Wege kein homogenes Produkt zu gewinnen war, und daß die stark Chlor abgebende Substanz noch wesentliche Mengen des Ausgangsmaterials beigemischt enthielt. Da offenbar der hydrolysierende Einfluß des Wassers die vollständige Umwandlung der Verbindung verhinderte und ihre Zersetzlichkeit erhöhte, so wurde zur Chlorierung ein indifferentes Lösungsmittel angewendet, und das Palladodipyridinchlorid in Chloroform, in dem es etwas löslich ist, suspendiert.

Nunmehr wurde durch Einwirkung von Chlor ein tieforange-roter aus mikrokrystallinischen Prismen bestehender Körper erhalten, der schnell abgesaugt, mit Chloroform mehrfach gewaschen und nach dem Trocknen auf Thon direkt zur Analyse verwendet wurde. Nach kurzem Liegen an feuchter Luft beginnt alsbald eine ziemlich starke Chlorentwicklung. In trockener Luft ist die Verbindung dagegen ziemlich haltbar.

¹ Palladium wurde bei dieser, wie bei allen folgenden Analysen durch Glühen der Verbindung im Wasserstoffstrom bestimmt. Stickstoff wurde nach DUMAS bestimmt; das Halogen teilweise nach CARIUS, teilweise durch bloßes Kochen mit Silbernitrat und Salpetersäure nach vorherigem Vertreiben des Pyridins durch reinstes Ätzalkali.



	Berechnet:	Erhalten:
Pd	= 26.11 %	26.44 25.97 %
N	= 6.90 „	6.92 %
Cl	= 34.97 „	33.84 „ ¹

Dafs in diesem Körper thatsächlich eine Verbindung des vierwertigen Palladiums vorliege, liefs sich auf verschiedenen Wegen scharf nachweisen: Das annähernd dieser Verbindung gleich zusammengesetzte Pyridinpalladiumchlorür $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}.\text{HCl})_2\text{PdCl}_2$ ist eine in Wasser sehr leicht lösliche, in braunen zerfließlichen Nadeln krystallisierende Substanz, so dafs die Identität beider Körper ausgeschlossen erscheint. Erhitzt man die vorliegende Verbindung mit Kalilauge bis zum Entweichen des Pyridins — es scheidet sich dabei ein brauner Niederschlag von Palladiumoxydhydrat aus — und neutralisiert man nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure, so fällt sofort Kaliumpalladiumchlorid K_2PdCl_6 in den charakteristischen ziegelroten Oktaedern aus. Schüttelt man endlich die Verbindung mit wässeriger Jodkaliumlösung, so wird die offenbar sehr lose Bindung der zwei angelagerten Chloratome gelöst, es wird Jod frei gemacht, und im Wasser suspendiert verbleibt das hellgelbe unlösliche Palladodipyridinchlorid.

Diese letztere Reaction gab ein Mittel an die Hand, den Gehalt an angelagertem Halogen wenigstens annähernd quantitativ zu bestimmen. Gewogene Mengen des Körpers wurden unter Zusatz einer Jodkaliumlösung mit reinem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden lang ausgeschüttelt und die vom Schwefelkohlenstoff aufgenommene Jodmenge mit Thiosulfatlösung titriert. Es wurden beim Chlorid, wie angegeben, allerdings nur angenäherte Werte erhalten — die Zersetzlichkeit des Körpers bedingte auch hier Verluste — doch gaben die gefundenen Zahlen eine weitere Stütze für die Auffassung des Körpers als Palladiverbindung ab.



	Berechnet:	Erhalten:
Cl_2	= 17.48 %	14.60 14.32 %

Palladidipyridindibromchlorid.

Bei der Behandlung des in Chloroform suspendierten Palladodipyridinchlorids mit einer Lösung von Brom in Chloroform unter

¹ Der Verlust an Chlor erklärt sich durch die schnelle Zersetzbarkeit der Verbindung beim Wägen.

längerem Schütteln in der Kälte verlief die Reaktion ganz ebenso, wie im vorigen Falle. Es wurde ein tieforangerotes, krystallinisches Pulver erhalten, das aber noch viel zersetzlicher war, wie das Chlorid und beim Trocknen grofse Brommengen abgab. Die Verbindung enthielt daneben, wie qualitativ scharf nachgewiesen werden konnte, Chlor.

Die Analyse zeigte, dafs die dem Chlorid entsprechende Bromadditionsverbindung vorliege, ausserdem hatte hier aber auch noch jedes Molekül Pyridin für sich zwei Atome Brom addiert. Dies Ergebnis wurde dadurch bestätigt, dafs aus der von der Verbindung abfiltrierten Chloroformlösung grofse rote Tafeln der Pyridinbromadditionsverbindung¹ $(C_5H_5NBr_2)_2HBr$ auskrystallisierten, die sowohl analytisch wie durch ihren Schmelzpunkt 126° identifiziert werden konnten. Infolge der grofsen Unbeständigkeit der Pyridinbromadditionsverbindungen gaben die Halogenbestimmungen hier keine verwendbaren Resultate, die übrigen Bestimmungen bestätigten jedoch zur Genüge die aufgestellte Formel:



	Berechnet:	Erhalten:	
Pd	= 13.06 %	13.27	13.40 %
N	= 3.44 „	3.45	3.76 „
Br	= 59.19 „	—	—
Cl	= 8.76 „	—	—

Auch hier liefs sich durch Kochen mit Ätzkali und Neutralisieren das Kaliumpalladiumchlorid darstellen und dadurch die Zugehörigkeit der Verbindung zum vierwertigen Palladium nachweisen. Die Titration des angelagerten Broms führte bei der Zersetzlichkeit der Verbindung zu keinem Resultate.

Es wurde weiterhin versucht, auf analogem Wege, indem man von dem Palladodipyridinbromid $Pd(C_5H_5N)_2Br_2$ ausging, ein chlorfreies Produkt darzustellen. Thatsächlich wurde auch eine geringe Menge eines roten krystallinischen Pulvers erhalten, das aber noch wesentlich zersetzlicher war, als der vorige Körper und sich daher der Analyse ganz entzog.

Palladidipyridindijodchlorid.

Bei anhaltendem Schütteln von Palladodipyridinchlorid mit einer Lösung von Jod in Chloroform ging die Palladiumverbindung voll-

¹ GRIMAUD, *Bull. Soc. Chim.* 38, 124.

ständig in Lösung, und es krystallisierten beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels reichliche Mengen brauner, gut ausgebildeter Nadeln aus. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den anderen Körpern außerordentlich luftbeständig. Ihre Analyse ergab demgemäß sehr befriedigende Resultate und führte zu der Formel

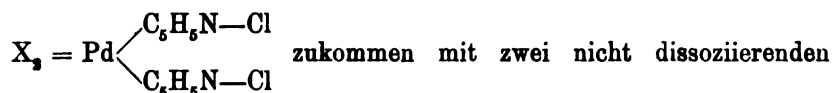


	Berechnet:	Erhalten:
Pd	= 18.01 %	18.00 18.22 %
N	= 4.76 „	4.75 %
J	= 43.08 „	43.40 43.81 %
Cl	= 12.06 „	12.13 %

Durch Kochen mit Ätzkali wie durch Kochen mit reinem Wasser wird die Verbindung vollständig zersetzt, und es scheidet sich schwarzes Palladiumjodür aus. Es gelingt daher hier natürlich nicht, durch Überführung in Kaliumpalladiumchlorid den Nachweis des vierwertigen Palladiums zu führen. Schüttelt man die Verbindung aber mit reinem Schwefelkohlenstoff, so wird ihr sämtliches angelagertes Jod entzogen, und es verbleibt das hellgelbe Palladodipyridinchlorid. Die Titration des Jodgehaltes ergab quantitative Werte.

	Berechnet:	Erhalten:
J	= 43.08 %	42.71 %

Die hier beschriebenen Verbindungen sind vollständige Analoga der Platiniaminverbindungen und nur dem Charakter des Palladiums entsprechend wesentlich zersetzlicher als diese. Nach den älteren Formeln von BLOMSTRAND-JÖRGENSEN würde ihnen die Konstitution



Halogenatomen. WERNER und MIOLATI¹ haben, von den Anschauungen der WERNER'schen Koordinationslehre ausgehend, nachgewiesen, daß die entsprechenden Platinverbindungen kein elektrolytisch dissoziierendes Ion enthalten und daher keine Elektrolyte sind.

Demnach werden sich wahrscheinlich die vorliegenden Körper ebenso verhalten — ihre Konstitution wäre nach dieser Auffassung

¹ Zeitschr. phys. Chem. 12, 51.

$\left(\begin{array}{c} X_2 \\ PdCl_2 \\ (C_5H_5N)_2 \end{array} \right)$ —, doch liefs sich dies bei der Unlöslichkeit bezw. Zersetzlichkeit der Körper durch physikalische Methoden hier nicht experimentell nachweisen.

Versuche, von dem Palladotetrapyridinchlorid $Pd(C_5H_5N)_4Cl_2$ aus in derselben Weise zu Verbindungen zu gelangen, die den Platinidiamminverbindungen $X_2 = Pt(NH_3)_4X_2$ entsprechen, verliefen bisher erfolglos, werden aber fortgeführt werden.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 1. August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1898.

Die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

Von

F. A. GOOCH und MARTHA AUSTIN.¹

Für die genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans pflegt gewöhnlich die ausgezeichnete Methode von Prof. WOLCOTT GIBBS² angewendet zu werden. Nach dieser Methode wird das Manganosalz mit Alkaliphosphat gefällt, das dreibasische Phosphat in Ammoniummanganphosphat übergeführt, dieses durch Glühen in Pyrophosphat verwandelt und als solches gewogen.

Nach der Originalmethode von GIBBS wird das Manganorthophosphat durch einen sehr großen Überschuss von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) ausgefällt, der flockige weisse Niederschlag wird sodann in Salz- oder Schwefelsäure wieder gelöst und in der Siedehitze wieder durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Dieser zuerst halbgelatinöse Niederschlag wird beim Kochen oder beim langen Stehen krystallinisch; die Krystalle bilden talkartige Schuppen, haben Perlglanz und eine blafsrosa Farbe. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Die von einigen Schülern GIBBS' erhaltenen Resultate stimmen innerhalb weniger Milligramme mit der Theorie überein. Später zeigte FRESSENIUS,³ dass Ammoniummanganphosphat etwas löslich ist, und zwar löst sich 1 Teil in 32000 Teilen kaltem, in 20000 Teilen heissem Wasser und in 18000 Teilen einer wässrigen Ammoniumchloridlösung (1:70). Es ist indessen klar, dass hieraus noch nicht mit Notwendigkeit die Löslichkeit des Niederschlages unter den gegebenen Verhältnissen, solange noch überschüssiges Fällungsmittel während des Auswaschens vorhanden ist, folgt, obgleich FRESSENIUS im Filtrat

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 46, 216.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 6, 415.

Spuren von Mangan fand, die nach seiner Meinung hinreichend waren, die Verluste bei seinen Beleganalysen (nämlich 1 bis 3 mg Oxyd oder 2 bis 6 mg Phosphat) zu erklären.

Eine neue Arbeitsmethode wurde von BLAIR¹ vorgeschlagen, und zwar besonders, um den Niederschlag leichter in krystallinischer Form zu erhalten. Nach dieser Methode wird zu der heißen, sauren Lösung des Manganphosphats verdünntes Ammoniak tropfenweise so lange zugesetzt, bis sich ein Niederschlag bildet, dann wird unter Umrühren weiter gekocht, bis der geringe weißse flockige Niederschlag völlig krystallinisch geworden ist; dieser Zusatz geringer Mengen Ammoniak wird wiederholt, bis sämtliches Mangan in krystallinischer Form gefällt ist. Nachdem schliesslich ein Überschufs von Ammoniak zugesetzt ist, wird mit Eiswasser gekühlt und die Flüssigkeit abfiltriert.

Bei einer Besprechung dieser Methoden zeigte MC. KENNA,² daß beide gut übereinstimmende Resultate gaben, und daß man sie sowohl in Glas als in Platingefäßen ausführen kann, wenn die Zeit für das Krystallinischwerden des Niederschlages hinreichend abgekürzt wird.

Fällt man ein Manganosalz in der Kälte mit einem Überschufs von Alkaliphosphat, so besteht der Niederschlag, wie HEINTZ³ gezeigt hat, aus Trimanganphosphat von der Zusammensetzung $Mn_3P_2O_8$. Auch der Niederschlag, der bei der Einwirkung von Phosphorsalz auf ein Manganosalz in der Kälte in Gegenwart von Ammonchlorid und wenig überschüssigem Ammoniak sich bildet, besteht, wie wir gefunden haben, aus demselben Phosphat. Durch Kochen oder durch längeres Stehen kann bekanntlich eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Manganphosphats in Ammoniummanganphosphat bewirkt werden. Bei einem diesbezüglichen Versuch wurde eine auf 200 ccm verdünnte und mit 5 g Ammonchlorid versetzte Lösung von Manganchlorid, dessen Menge 0.2214 gr Pyrophosphat entsprach, in der Kälte mit 5 ccm einer gesättigten Lösung von Phosphorsalz gefällt, sodann wurde Ammoniak im Überschufs zugesetzt; der Niederschlag wog nach dem Glühen 0.1904 g. Unter der Annahme, daß der Rückstand nur aus Pyrophosphat und Trimanganorthophosphat besteht, läßt sich das Verhältnis des ersteren zum letzteren aus den Beziehungen der Formeln und aus der an-

¹ *Chem. Anal. of Iron* 106.

² *Journ. Anal. Chem.* 5, 141.

³ *Pogg. Ann.* 76, 449.

gewandten und erhaltenen Substanzmenge annähernd als 1:6 berechnen, d. h.: bei diesem Versuche sind $\frac{6}{7}$ des Niederschlags als dreibasisches Orthophosphat ausgefallen. Bei einem anderen Versuche, der sich von dem ersten nur dadurch unterschied, daß die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde, fand sich das Verhältnis des Manganpyrophosphats zum Trimanganorthophosphat in dem nur teilweise krystallinischen Niederschlag wie 2:1; d. h. in diesem Falle, wo die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt war, waren $\frac{2}{3}$ des Niederschlags als Pyrophosphat vorhanden. Beim ersten Versuch war eine geringe Menge Mangan im Filtrat gefunden worden, welche jedoch an dem gefundenen Verhältnis keine wesentliche Änderung hervorrufen konnte. Die geringe Löslichkeit des Niederschlags scheint in Verbindung zu stehen mit der unvollständigen Umwandlung des Trimanganorthophosphats in Ammoniummanganphosphat; denn, wie sich später zeigen wird, ist die im Filtrat befindliche Manganmenge fast gleich Null, wenn die Umwandlung beinahe vollständig vor sich gegangen ist, vorausgesetzt, daß nicht außerordentlich große Mengen von Ammonsalz vorhanden sind. Der Erfolg der besprochenen analytischen Methode hängt also von der Umwandlung des Trimanganorthophosphats $Mn_3P_2O_8$ in das Ammonmanganphosphat NH_4MnPO_4 ab. In der folgenden Untersuchung wurde der Versuch gemacht, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen diese Umwandlung am besten und vollständigsten vor sich geht.

Die Umwandlung des Trimanganorthophosphats in Ammoniummanganphosphat kann entweder durch Ammoniak oder aber durch ein Ammonsalz bewirkt werden. Die Einwirkung von Ammoniak kann nur so stattfinden, daß ein Teil des Mangans aus dem Phosphat abgespalten und in Hydroxyd übergeführt wird, während $\frac{2}{3}$ des Mangans sich in 2 Moleküle Ammoniummanganphosphat verwandeln. In Gegenwart von Ammonsalz ist es möglich, daß das abgespaltene Manganhydroxyd sich mit dem Säurerest des Ammonsalzes verbindet, indem Ammoniak frei wird; oder aber, wenn Ammonphosphat oder Alkaliphosphat und ein anderes passendes Ammonsalz vorhanden ist, so ist anzunehmen, daß das Mangan sich mit dem Ammonphosphat zu einem dritten Molekül Ammonmanganphosphat verbindet. In jedem Falle ist es das Ammonsalz, und nicht das freie Ammoniak, welches die Bildung dieses dritten Moleküls des Doppelphosphats ermöglicht. Offenbar kann auch das Ammonsalz selbst, wenn es als Phosphat vorhanden ist, oder wenn ein Phosphat in Lösung ist, die Umwandlung herbeiführen, ohne

dafs freies Ammoniak vorhanden ist. Wenn also das freie Ammoniak die Unlöslichkeit des Ammonmanganphosphates nicht begünstigt, so würde seine Gegenwart überflüssig sein, direkt unvorteilhaft wäre sie aber, wenn das durch den Ammoniakzusatz gebildete Manganhydroxyd sich nicht völlig wieder mit einem Phosphorsäurerest vereinigen würde. Es ist auch klar, dafs der Fall eintreten könnte, dafs die Einwirkung des freien Ammoniaks nicht aufhört, wenn das eine von den 3 Manganatomen durch Ammonium ersetzt ist, sondern dafs es unter günstigen Umständen noch mehr Mangan abspaltet und so die Bildung von ammonreicheren Verbindungen veranlaßt. Thatsächlich hat MUNROE¹ nachgewiesen, dafs bei längerer Einwirkung von heifsem Ammoniak auf den Niederschlag, welcher durch die Fällung eines Mangansalzes mit Alkaliphosphat entsteht, sich ein Hydroxyd bildet, welches sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft schwärzt. Infolge dessen richtete sich unsere Aufmerksamkeit besonders auf das Studium der Reaktionsbedingungen, bei denen ein Ammonsalz — das Chlorid — die Umwandlung des durch Alkaliphosphat gefällten Niederschlags in das Ammoniummanganphosphat verursacht.

Die Versuche wurden angestellt mit Lösungen von reinem Manganchlorid, deren Bereitung und Titerstellung in der bei der Sulfatmethode² früher beschriebenen Weise vorgenommen wurde. Zunächst wurde der Einfluß verschiedener Mengen Ammonchlorid auf die Eigenschaften des Niederschlags und auf seine Löslichkeit studiert. Das für diese Untersuchung verwendete Ammoniumchlorid wurde dargestellt durch Kochen des chemisch reinen Salzes des Handels mit einem geringen Überschufs von Ammoniumhydroxyd und Abfiltrieren zur Entfernung von Spuren von Eisen, Kieselsäure und Aluminium. In der ersten Versuchsreihe wurde zur Fällung des vorhandenen Mangans verdünntes Ammoniak langsam zu der heifsen, schwachsauren Lösung, welche das Manganchlorid und mehr als die theoretische, zur völligen Ausfällung nötige Menge konzentrierter Phosphorsalzlösung enthielt, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde erhitzt und umgerührt, bis die flockige Masse krystallinisch geworden war. Der tropfenweise Zusatz von Ammoniak wurde unter fortwährendem Umrühren und Erhitzen fortgesetzt, bis alles Mangan krystallinisch gefällt war. Dann wurde noch ein geringer

¹ *Amer. Chem.* 1877.

² *Z. anorg. Chem.* 17, 264.

Überschufs von Ammoniak hinzugefügt, und die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang der Ruhe überlassen, wobei sie sich entweder langsam abkühlte oder in Eiswasser gekühlt wurde. Der Niederschlag wurde über Asbest abgesaugt, sorgfältig mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Das Filtrat wurde durch Behandlung mit Brom und Erwärmen auf Mangan geprüft.

Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Mn ₂ P ₂ O ₇ , welches dem MnCl ₂ entspricht		Fehler, berechnet auf Mn ₂ P ₂ O ₇ , g	Fehler, berechnet auf Mangan, g	Gesättigte Lösung von H(NH ₄) ₂ NaPO ₄ ·4H ₂ O, ccm	Gesamt-volumen, ccm	Mangan im Filtrat
Angew. g	Gefunden g					
0.4033	0.3769	-0.0264	-0.0102	5	60*	Keins
0.4033	0.3728	-0.0305	-0.0118	5	60*	„
0.3770	0.3530	-0.0240	-0.0090	5	60	„
0.3770	0.3620	-0.0150	-0.0058	5	60	„
0.4033	0.3751	-0.0282	-0.0109	10	60	„
0.4033	0.3774	-0.0259	-0.0100	10	60	„
0.4033	0.3871	-0.0162	-0.0062	5	200	„
0.3226	0.3066	-0.0160	-0.0062	5	200	„

* In Eiswasser gekühlt.

Bei dieser Methode der Manganfällung in einer reinen Mangansalzlösung sind alle Resultate falsch. Das Verhältnis des Trimanganphosphats zum Pyrophosphat im Rückstand, berechnet aus den Formeln und dem angewandten und gefundenen Gewicht der Substanz, ist im Durchschnitt 2 : 5, d. h. $\frac{5}{7}$ des Trimanganphosphats sind in Ammonmanganphosphat verwandelt worden.

Der so erhaltene Niederschlag ist weiß und körnig, aber nicht seidenglänzend, und auch nach dem Glühen zeigt er dieselbe glanzlose weiße Farbe und ist pulverig. Es ist ersichtlich, daß das Volumen, in dem die Fällung vorgenommen wurde, keinen Einfluss ausübt, und daß auch die Abkühlung der Flüssigkeit bei der Überführung des Manganphosphats in das Ammonmanganphosphat nicht in Betracht kommt. Außerdem ist es klar, daß selbst in dem Falle, wo der Niederschlag völlig krystallinisch ist, nicht mit Sicherheit angenommen werden kann, daß seine Zusammensetzung wirklich

Tabelle II.

$Mn_2P_2O_7$, welches dem $MnCl_2$ entspricht	Gefunden	Fehler auf $Mn_2P_2O_7$ berechnet	Fehler auf Mn berechnet	Gesättigte Lösung von $H_2N_2H_4PO_4$ $4H_2O$	NH_4Cl	Gesamt- volumen	Zeitdauer vor dem Filterieren	Mangan im Filtrat
Angewandt g	g	g	g	ccm	g	ccm	Stunden	
A.								
0.1542	0.1520	-0.0022	-0.0008	5	5	200	15	Keins
0.1542	0.1540	-0.0002	-0.0000	5	10	200	15	"
0.1542	0.1536	-0.0006	-0.0002	5	10	100	5	"
0.1542	0.1535	-0.0007	-0.0002	5	20	200	2 1/2	"
0.3770	0.3712	-0.0058	-0.0022	5	20	200	1 1/2	"
0.3770	0.3724	-0.0046	-0.0018	5	20	200	1 1/2	"
0.3084	0.3069	-0.0015	-0.0006	5	40	200	1	"
0.3084	0.3060	-0.0024	-0.0009	5	40	200	1	"
0.3084	0.3059	-0.0025	-0.0009	5	40	200	15	Spur
0.3084	0.3057	-0.0027	-0.0010	5	60	200	15	Keins
B.								
0.1542	0.1521	-0.0021	-0.0008	5	10	100	40	Keins
0.1542	0.1512	-0.0030	-0.0010	5	10	200	40	"
0.1542	0.1592	-0.0010	-0.0003	5	20	200	15	"
0.1542	0.1581	-0.0011	-0.0004	5	20	100	15	"
0.3770	0.3720	-0.0050	-0.0019	5	20	200	1 1/2	"
0.3770	0.3745	-0.0035	-0.0014	5	20	200	1 1/2	"
C.								
0.1542	0.1519	-0.0023	-0.0009	5	15	200	—	Keins
0.1542	0.1530	-0.0012	-0.0004	5	20	200	—	"
0.1542	0.1525	-0.0017	-0.0007	5	30	200	—	"
0.3084	0.3020	-0.0064	-0.0025	5	10	200	—	"
0.3084	0.3058	-0.0031	-0.0012	5	20	200	—	"
0.3084	0.3038	-0.0051	-0.0020	5	20	200	—	"
0.3084	0.3039	-0.0045	-0.0017	5	40	200	—	Spur

konstant ist. Doch ist hier zu bemerken, daß die Bedingungen, unter denen diese Analysen ausgeführt wurden, von den gewöhnlich vorhandenen Bedingungen durchaus abweichen; denn, wenn in einer Analyse Mangan bestimmt werden soll, so sind aus den vorhergegangenen Operationen reichliche Mengen von Ammonsalzen vorhanden.

In der zweiten Reihe von Bestimmungen wurden nun die Versuchsbedingungen insofern geändert, als vor der Fällung Ammonsalze zugefügt wurden. Der Niederschlag war weniger körnig und mehr seidenglänzend. Nach dem Glühen war die Masse weiß mit einem schwachen Stich ins Rosa. Bei den unter *A* in der Tabelle verzeichneten Versuchen wurde der zuerst gefällte Niederschlag wieder aufgelöst, nochmals gefällt und nach dem Abkühlen filtriert; bei den unter *B* aufgeführten Versuchen wurde der Niederschlag schon nach der ersten Fällung, ohne wieder aufgelöst zu werden, filtriert, während in den unter *C* verzeichneten Versuchen der Niederschlag noch in der Hitze abfiltriert wurde. Die Zeit, während welcher der Niederschlag vor dem Filtrieren digeriert wurde, und die Angaben über etwa im Filtrat vorhandenes Mangan sind in der Tabelle II (siehe S. 344) enthalten.

Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß der Niederschlag am leichtesten in die fein krystallinische Form überging, wenn eine ziemlich beträchtliche Menge Ammonchlorid in Lösung war: bei den größten Mengen Ammonchlorid vollzog sich der Übergang fast augenblicklich, und sogar in der Kälte innerhalb weniger Sekunden.

Im Filtrat konnte solange kein Mangan durch Kochen mit Brom und Ammoniak¹ nachgewiesen werden, bis das Ammonchlorid 20% der ganzen Masse, also 40 g in 200 ccm Flüssigkeit, betrug, und dann auch nur einmal bei 3 Versuchen. Sogar wenn das Ammonchlorid 30% der Masse — 60 g in 200 ccm Flüssigkeit — betrug, war seine lösende Wirkung auf das Mangansalz nur sehr gering.

Der bei diesen, sowie bei allen anderen in dieser Arbeit enthaltenen Versuchen verbleibende Rückstand an Pyrophosphat wurde in Salpetersäure gelöst und auf eine event. Verunreinigung durch Chloride geprüft. In keinem Falle brachte Silbernitrat mehr als eine kaum merkliche Opaleszenz in der Lösung hervor. Es ist

¹ Diese Probe gestattet 0.0001 g Mangansulfat in 500 ccm Wasser, welche 60 g Ammonchlorid enthalten, nachzuweisen.

daher einleuchtend, daß die Abweichungen der Resultate von der Theorie durch die mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Trimanganphosphats in Ammonmanganphosphat hervorgerufen wurden. Die günstige Einwirkung des Ammonchlorids — welches in Gegenwart des Fällungsmittels den Niederschlag nicht beträchtlich löst — auf diesen Prozeß der Umwandlung ist ganz deutlich. Für kleinere Mengen Mangansalz (entsprechend ca. 0.1542 g Pyrophosphat) erreicht der Einfluß des Ammonchlorids sein Maximum, wenn seine Menge ungefähr 10 % der Lösung beträgt. Für die doppelte Menge Mangansalz werden die besten Resultate erzielt, wenn man auch die Ammonchloridmenge verdoppelt. Beide Arten der Behandlung geben unter den günstigsten Umständen Resultate, welche ziemlich gut sind, doch scheint es etwas vorteilhafter zu sein, die erste Methode zu verwenden, bei welcher der Niederschlag wieder aufgelöst und nochmals gefällt wurde, und bei der man die Flüssigkeit erst nach dem Abkühlen filtrierte.

In Tabelle III sind die Resultate zusammengestellt, welche bei der Fällung der kalten, sauren Lösung des Mangansalzes und des Phosphorsalzes mit einem Überschufs von Ammoniak erhalten wurden. Das Gemisch wurde 5 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. In dieser Versuchsreihe war die Menge des zugesetzten Ammonchlorids konstant, während das Volumen der Flüssigkeit und die Mengen des Phosphorsalzes verändert wurden.

Tabelle III.

Mn ₂ P ₂ O ₇ , welches dem MnCl ₂ entspricht		Fehler auf Mn ₂ P ₂ O ₇ berechnet	Fehler auf Mangan bezogen	Gesätt. Lösung von HN ₃ NH ₂ PO ₄ .4H ₂ O	NH ₄ Cl	Gesamtvolumen	Im Filtrat vorhandenes Mangan
Angew.	Gefunden						
g	g	g	g	ccm	g	ccm	
0.2214	0.2202	-0.0012	-0.0005	5	20	200	Keins
0.2214	0.2202	-0.0012	-0.0005	5	20	200	
0.2214	0.2191	-0.0023	-0.0009	5	20	200	„
0.2214	0.2191	-0.0023	-0.0009	5	20	300	„
0.2214	0.2191	-0.0023	-0.0009	5	20	300	„
0.2214	0.2185	-0.0029	-0.0011	10	20	200	„
0.2214	0.2186	-0.0028	-0.0010	20	20	300	„
0.2214	0.2192	-0.0022	-0.0009	20	20	300	„

Diese Resultate sind vielleicht weniger befriedigend als die mit geringeren Manganmengen nach der in Tabelle II benutzten Methode erhaltenen; vielleicht deswegen, weil durch das andauernde Kochen sich eine geringe Menge von freiem Oxyd bildet. Die Thatsache aber ist festgestellt, daß ein vermehrter Zusatz von Phosphorsalz ohne Einfluß ist, und daß die Änderung des Volumens von 200 auf 300 ccm kaum eine Ursache ist für die abweichenden Resultate bei den verschiedenen Bestimmungen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Lösung des Manganzalzes tropfenweise zu der ammoniakalischen Mischung von Phosphorsalz und Ammonchloridlösung hinzugefügt. Der ausfallende Niederschlag wurde durch einige Minuten währendes Sieden in die krystallinische Form übergeführt. Die Resultate folgen hier.

Tabelle IV.

Mn ₂ P ₂ O ₇ , welches dem MnCl ₂ entspricht		Fehler	Fehler auf Mangan berechnet	Gesätt. Lösung von HNH ₄ NaPO ₄ ·4H ₂ O	NH ₄ Cl	Gesamtvolumen	Im Filtrat vorhandenes Mangan
Angew.	Gefunden						
g	g	g	g	ccm	g	ccm	
0.1542	0.1521	-0.0021	-0.0008	5	5	200	Keins
0.2214	0.2203	-0.0011	-0.0004	5	10	275	„
0.2214	0.2192	-0.0022	-0.0009	5	15	275	„
0.2214	0.2197	-0.0017	-0.0007	5	20	275	„
0.2214	0.2223	+0.0009	+0.0003	5	20	200	„
0.1542	0.1528	-0.0014	-0.0005	5	30	275	„

Eine Betrachtung dieser Ergebnisse zeigt wieder, daß die Leichtigkeit, mit der der flockige Niederschlag in das krystallinische Ammoniummanganphosphat übergeht, bedingt ist durch die Menge des vorhandenen Ammonchlorids; denn der mittlere Fehler in den Resultaten von -0.0007 g, berechnet auf Posphat, wenn die Ammonchloridmenge 20 g oder mehr beträgt, ist ganz beträchtlich geringer als der mittlere Fehler von -0.0018 g, der auftritt, wenn die Menge des Ammonsalzes unter 20 g sinkt.

Experimente wurden auch entsprechend den Abänderungen, die MUNROE¹ vorgeschlagen hat, ausgeführt: Kochen des Manganzalzes

¹ l. c.

mit einem Überschuss von Phosphorsalz, bis das Präzipitat kristallinisch wird; Zugabe von verdünntem Ammoniak bis gerade zur Neutralisation. Aber wir waren nicht im stande, die Bedingungen bei diesem Verfahren zu finden, bei denen gleichförmige Resultate in auch nur ungefährer Übereinstimmung mit der Theorie erhalten werden könnten.

Wir haben auch versucht bei dem Umwandlungsprozefs Ammoniumchlorid durch Ammoniumnitrat zu ersetzen, aber so weit unsere Erfahrung geht, so ist das entsprechende Gewicht von Nitrat nicht so wirkungsvoll, die Veränderung des Trimanganphosphats in Ammoniummanganphosphat hervorzubringen, während die Löslichkeit des erhaltenen Produkts in der Lösung von Ammoniumnitrat sich schneller bemerkbar macht mit steigendem Gehalt als der Fall ist mit Ammoniumchlorid.

Tabelle V.

Mn ₂ P ₂ O ₇ , welches dem MnCl ₂ entspricht		Fehler auf Mn ₂ P ₂ O ₇ berechnet	Fehler auf Mangan berechnet	Gesätt. Lösung von HN ₃ NH ₄ PO ₄ .4H ₂ O	NH ₄ Cl	Gesamtvolumen	Im Filtrat vorhandenes Mangan
Angew.	Gefunden						
g	g	g	g	ccm	g	ccm	
A. In Platin.							
0.1885	0.1903	+0.0018	+0.0007	5	20	200	Keins
0.1885	0.1910	+0.0025	+0.0010	5	20	200	„
0.1885	0.1913	+0.0028	+0.0011	5	20	200	„
0.1885	0.1911	+0.0026	+0.0010	5	20	200	„
0.3770	0.3776	+0.0006	+0.0002	5	20	200	„
0.3770	0.3773	+0.0003	+0.0001	5	20	200	„
0.3770	0.3778	+0.0008	+0.0003	5	20	200	„
0.3770	0.3783	+0.0013	+0.0005	5	20	200	„
B. In Glas.							
0.1885	0.1904	+0.0019	+0.0007	5	20	200	Keins
0.1885	0.1898	+0.0013	+0.0005	5	20	200	„
0.3770	0.3767	-0.0003	-0.0001	5	20	200	„
0.3770	0.3784	+0.0014	+0.0005	5	20	200	„

Im Lichte der hier beschriebenen Versuche sind also die besten Analysenresultate bei der Bestimmung des Mangans als Phosphat

dann zu erwarten, wenn man so arbeitet, daß die Fällung in der Kälte in Gegenwart eines nur geringen Überschusses von freiem Ammoniak, aber so großer Mengen von Ammonchlorid vorgenommen wird, daß eine möglichst schnelle Umwandlung des Niederschlags in die krystallinische Form erfolgt. Unter diesen Bedingungen sollte es möglich sein, das Phosphat so vollständig wie möglich in das Ammonmanganphosphat überzuführen, ohne daß die Gefahr vorliegt, daß das letztere durch längere Einwirkung von heißem Ammoniak wieder zersetzt wird. Um die Richtigkeit dieser Überlegung zu prüfen, wurde folgendermaßen gearbeitet. Die Lösung des Manganzalzes wurde wie früher mit Phosphorsalz und einem großen Überschuss von Ammonchlorid versetzt, der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und dann wieder durch sorgfältigen Zusatz von verdünntem Ammoniak in geringem, aber deutlichem Überschuss ausgefällt. Das Reaktionsgemisch wurde nur solange erhitzt, bis der Niederschlag seidenglänzend und krystallinisch geworden war, und dann ließ man es eine halbe Stunde stehen und abkühlen. Der Niederschlag wurde über Asbest im Filtertiegel von Platin abgesaugt, geglüht und gewogen.

Tabelle V (S. 348) giebt die Resultate der nach dieser Methode ausgeführten Versuche. Bei den unter *A* verzeichneten Bestimmungen wurde die Fällung in einem Platingefäß, bei den unter *B* in Glas ausgeführt.

In dieser Versuchsreihe sind im Mittel die Resultate höher als die Theorie, während sich früher stets ein Verlust ergeben hatte, der mit zunehmender Menge des angewendeten Mangans stieg. Zweifellos lag dies daran, daß das nicht umgewandelte Trimanganphosphat der ganzen Phosphatmenge proportional war. Der in dieser letzten Versuchsreihe enthaltene positive Fehler hat seinen Grund wahrscheinlich in derselben Erscheinung, welche alle Fällungsprozesse fehlerhaft macht, d. h. in der Tendenz jedes Niederschlages, gelöste Körper einzuschließen. Bei den früheren Versuchen war diese Erscheinung zweifellos verschleiert durch die unvollständige Überführung des Trimanganphosphats in das Ammonmanganphosphat. Es ist sogar nicht unmöglich, daß auch in diesen letzten Bestimmungen die Umwandlung nicht vollständig war, und zwar gewinnt diese Annahme dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die positiven Fehler größer sind in den Fällen, wo die geringeren Mengen Mangan verwendet wurden, wo also, wie sich in der ganzen Arbeit zeigt, die Umwandlung am vollständigsten ist. Betrachtet man die beschrie-

benen Versuche und die in den Tabellen enthaltenen Resultate, so zeigt sich, daß die Gegenwart des Ammonchlorids bei diesem analytischen Prozess, welcher auf der Umwandlung des aus einer Mangansalzlösung gefällten Trimanganphosphats in Ammonmanganphosphat beruht, nicht nur nicht zulässig ist, sondern daß der Zusatz dieses Körpers oder eines passenden Ersatzes in nicht zu geringer Menge für das Gelingen des Prozesses absolut notwendig ist. Für eine gegebene Manganmenge und ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen darf die zugesetzte Menge des Ammonchlorids nicht unter eine gewisse Grenze sinken. Nach unseren Erfahrungen soll das Verhältnis des Ammonchlorids zum Pyrophosphat wenigstens 50:1 sein; oder es sollen angenähert je 200 Mol. Ammonchlorid in der Lösung (100—200 ccm) auf jedes Mol. Ammonmanganphosphat, welches sich bildet, vorhanden sein. Man kann sogar die Flüssigkeit fast völlig mit Ammonchlorid sättigen, ohne daß dadurch die Löslichkeit des Ammonmanganphosphats in Gegenwart eines Überschusses des Fällungsmittels soweit gesteigert würde, daß die Genauigkeit darunter leidet. Die von FRESSENIUS und MUNROE festgestellte Thatsache, daß das Ammonmanganphosphat in Ammonchloridlösung löslich ist, trifft also nicht zu, wenn ein Überschufs des zur Fällung verwendeten Phosphats vorhanden ist. Unsere Versuche zeigen ferner, daß der Niederschlag vollständig ohne Gefahr des Verlustes sowohl mit reinem als auch mit ammoniak- oder ammonnitrat-haltigem Wasser ausgewaschen werden kann, wenn sehr schnell filtriert wird, oder wenn der Niederschlag auf einem kleinen Raum gesammelt wird, wie es der Fall ist, wenn das Phosphat über Asbest im Filtertiegel abgesaugt wird. Der feinkörnige Niederschlag, den man bei der langsamen, tropfenweisen Fällung der Mangansalzlösung mit verdünntem Ammoniak erhält, schließt offenbar einen Teil nicht umgewandelten Phosphats ein, in dem es nicht möglich ist, das Mangan durch Ammoniak zu ersetzen. Andererseits geht der in der Kälte gefällte flockige Niederschlag leicht beim Erhitzen mit der gleichen Menge eines Ammonsalzes in die seidenglänzende, krystallinische Form über und zeigt dann eine Zusammensetzung, welche der idealen sehr nahe kommt. Die Umwandlung des flockigen Manganphosphats geht so schnell vor sich, daß die Fällung ohne Gefahr in einem Glasgefäß vorgenommen werden kann. Wenn Ammonchlorid aus der Lösung durch den Niederschlag mitgerissen werden sollte, so würde es sich während des Glühens völlig ohne Rückstand verflüchtigen; höchstens könnte sich ein Teil

des Chlors mit dem Mangan vereinigen. Bei der Prüfung auf Chlor zeigte sich jedoch immer, daß der Rückstand nur minimale Spuren hiervon enthielt. Die Verunreinigung desselben mit Ammonchlorid ist also ganz unwesentlich und kann daher auch nicht zur Erklärung des gefundenen geringen Überschusses herbeigezogen werden. Dieser ist vielmehr offenbar auf einen Einschluss von Phosphorsalz zurückzuführen.

Bei der praktischen Bestimmung des Mangans nach der Phosphatmethode von GIBBS ist also nach unseren Erfahrungen die Gegenwart einer großen Menge von Ammonchlorid durchaus zu empfehlen. Man erhält gute Resultate, wenn man die Fällung so, wie GIBBS sie ursprünglich vorschreibt, ausführt, oder wenn man die von BLAIB vorgeschlagene Modifikation anwendet, vorausgesetzt, daß ein genügender Überschuss von Ammonsalz vorhanden ist. Man erhält nach unseren Erfahrungen leicht und sicher zuverlässige Resultate, wenn man die Methode benutzt, die bei den in Tabelle V zusammengestellten Resultaten angewendet wurde. Die in Platin oder Glasgefäßen befindliche schwach saure Lösung, die auf ein Volumen von 200 ccm nicht mehr als das zur Bildung von 0.5 g Manganpyrophosphat nötige Mangan, sowie 20 g Ammonchlorid und 5—10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Phosphorsalz enthält, wird in der Kälte durch vorsichtiges Zutropfenlassen von verdünntem Ammoniak in geringem Überschuss gefällt. Das Ganze wird erhitzt, bis der Niederschlag seideglänzend und krystallinisch ist, und dann zur Abkühlung eine halbe Stunde stehen gelassen. Der Niederschlag wird über Asbest in einem Platinfiltrertiegel abgesaugt, gewaschen (am besten mit schwach ammoniakalischem Wasser), sodann bei mäßiger Wärme getrocknet und wie gewöhnlich geglüht.

Nach diesem Verfahren kann man größere Mengen von Mangan — 0.4 g Pyrophosphat entsprechend — etwas sicherer und genauer bestimmen, als kleinere Mengen — 0.15 g. In beiden Fällen aber darf der mittlere Fehler 0.0010 g (berechnet auf Mangan) nicht übersteigen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1898.

Über Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen.

Von
C. VON SCHEELE.¹

(Schluss.)

Salze des Praseodidyms.

Praseodidymchlorid, $\text{PrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Praseodidymchlorid löst sich leicht in HCl, und die Lösung setzt, nach starker Konzentration über H_2SO_4 , grofse deliquiscente Krystalle ab, die nicht über H_2SO_4 verwittern.

Analysen des zwischen Papier geprefsten Salzes:

- I. 0.5525 g Substanz gaben 0.4235 g $\text{Pr}_2\text{3SO}_4$, entsprechend 0.2081 g Pr.
II. 1.1308 g „ „ 0.8675 g „ „ 0.4264 g „
III. 0.6681 g „ wurden mit AgNO_3 gefällt und gaben 0.7518 g AgCl, entsprechend 0.1862 g Cl.
IV. 0.4290 g Substanz wurden mit AgNO_3 gefällt und gaben 0.4936 g AgCl, entsprechend 0.1220 g Cl.

Berechnet		Erhalten:			
für $\text{PrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ in %:		I.	II.	III.	IV.
Pr	140.4 37.85	37.66	37.70	—	—
Cl_3	106.5 28.56	—	—	28.52	28.43
$7\text{H}_2\text{O}$	126.0 38.79	—	—	—	—
	<hr/> 372.9 100.00				

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 1.3302 g Substanz gaben bei 16.1° spez. Gewicht 2.251.
II. 1.3189 g „ „ „ 16.3° „ „ 2.252.
Durchschnittszahl = 2.251.

Molekularvolumen: 165.6.

¹ Ins Deutsche übertragen von REUTERKRONA.

Praseodidymbromid, $\text{PrBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, (?)

wird durch Auflösen des Oxyds in HBr erhalten. Die Lösung färbt sich beim Abdampfen braun von freiem Brom, wovon sie nicht befreit werden kann. Die Brombestimmung ist auch zu niedrig geworden.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.6351 g Substanz gaben 0.3683 g wasserfreies Sulfat, entsprechend 0.1808 g Pr.

II. 0.8242 g Substanz wurden mit AgNO_3 gefällt und gaben 0.9068 g AgBr, entsprechend 0.3857 g Br.

Berechnet für $\text{PrBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:
Pr 140.4 28.76	28.40
Br_3 289.7 49.11	47.88
$6\text{H}_2\text{O}$ 108.0 22.13	—
<hr/>	
488.1 100.00	

Praseodidymchlorplatinat, $\text{PrCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Werden Lösungen von Praseodidymchlorid mit Platinachlorid gemischt, so krystallisiert das Doppelsalz über Schwefelsäure in grossen, gelben Krystallen heraus. Das Salz giebt im Exsiccator Wasser ab, aber nicht bis zu konstantem Gewicht.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.0767 g Substanz gaben nach Reduktion in Wasserstoffgas und Abdampfen mit H_2SO_4 0.6475 g Pt + $\text{Pr}_2\text{S}_2\text{O}_7$, davon 0.2593 g Pt.

Berechnet für $\text{PrCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:
Pr 140.4 17.56	17.72
Pt 194.8 24.36	24.08
Cl_7 248.5 31.08	—
$12\text{H}_2\text{O}$ 216.0 27.00	—
<hr/>	
799.7 100.00	
%	
$\text{Pt} + \text{Pr}_2\text{S}_2\text{O}_7 = 60.08$	60.13

Spezifische Gewichtsbestimmung:

I. 1.8482 g Substanz gaben bei 15.7° spez. Gewicht 2.411.

II. 1.8392 g „ „ „ 15.7° „ „ 2.413.

Praseodidymbromoplatinat, $\text{PrBr}_3 + \text{PtBr}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$,

große, dunkelrote, deliquiscente Krystalle, die über H_2SO_4 verwitern.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.6308 g Substanz gaben nach Reduktion in Wasserstoffgas und Abdampfen mit H_2SO_4 0.2809 g Pt + $Pr_2.3SO_4$, davon 0.1071 g Pt und 0.1738 g $Pr_2.3SO_4$, entsprechend 0.0854 g Pr.

II. 0.7011 g Substanz gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 0.3097 g Pt + $Pr_2.3SO_4$; davon 0.1192 g Pt und 0.1905 g $Pr_2.3SO_4$, entsprechend 0.0936 g Pr.

	Berechnet		Erhalten:	
	für $PrBr_3 + PtBr_4 + 10H_2O$ in %:		I.	II.
Pr	140.4	13.07	13.37	13.35
Pt	194.8	18.13	16.98	17.00
Br_7	559.3	52.05	—	—
$10H_2O$	180.0	16.75	—	—
	1074.5	100.00		
% Pt + $Pr_2.3SO_4$:	44.69		44.53	44.18

Die Formel $PrBr_3 + PtBr_4 + 12H_2O$ fordert:

Pr 12.62,

Pt 17.54.

% Pt + $Pr_2.3SO_4$: 43.21.

Die Formel $PrBr_3 + PtBr_4 + 13H_2O$ fordert:

Pr 12.42,

Pt 17.26.

% Pt + $Pr_2.3SO_4$: 42.52.

Praseodidymgoldchlorid, $PrCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$,
krystallisiert in großen, schönen, etwas deliquiscenten Krystallen,
sehr leichtlöslich in Wasser.

Analysen des geprefsten Salzes:

0.2634 g Substanz gaben nach Reduktion in Wasserstoffgas und Abdampfen mit H_2SO_4 0.1738 g Au + $Pr_2.3SO_4$, davon 0.0704 g Au und 0.1034 g $Pr_2.3SO_4$, entsprechend 0.0508 g Pr.

	Berechnet für $PrCl_3 + AuCl_3 + 10H_2O$ in %:		Erhalten:
	Pr	140.4	
Au	197.3	27.00	26.73
Cl_6	213.0	29.15	—
$10H_2O$	180.0	24.64	—
	730.7	100.00	
% Au + $Pr_2.3SO_4$:	66.09		65.98

Spezifische Gewichtsbestimmung:

I. 0.7949 g Substanz gaben bei 14.4° spez. Gewicht 2.604.

II. 0.7878 g „ „ „ 14.4° „ „ 2.597.

Molekularvolumen: 281.0.

Praseodidymbromid.

Aus der stark konzentrierten Lösung krystallisiert über H_2SO_4 ein Doppelsalz in Form langer Nadeln aus. Kein analysierbares Material war zu erhalten, weil die Krystalle in der Luft gleich zerfielen.

Praseodidymplatocyanür, $2\text{Pr}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$, wird durch Mischung berechneter Mengen $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$ und $\text{Ba}(\text{CN})_2 + \text{Pt}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Das BaSO_4 wird wegfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbad konzentriert. Aus der konz. Lösung krystallisiert das Salz in langen Prismen, oberflächlich fluoreszierend, aus. Verwittert über H_2SO_4 und wird zuerst schwarz, dann rot und giebt 4 Mol. H_2O ab (berechnet 5.76, erhalten 5.78 %).

Analyse des geprefsten Salzes:

1.0933 g Substanz gaben nach dem Abdampfen mit H_2SO_4 0.8478 g Pt + $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$, davon 0.4290 g Pt und 0.4188 g $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$, entsprechend 0.2058 g Pr.

Berechnet für $2\text{Pr}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ in %:		Erhalten:
Pr_2	280.8 18.71	18.82
Pt_2	584.4 38.93	39.23
$(\text{CN})_{12}$	312.0 20.78	—
$18\text{H}_2\text{O}$	324.0 21.58	—
	<hr/> 1501.2 100.00	
% Pt + $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$:	76.96	77.54

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 1.0202 g Substanz gaben bei 15.8° spez. Gewicht 2.653.
 II. 1.0707 g „ „ „ 16.7° „ „ 2.670.

Praseodidymnitrat, $\text{Pr}\cdot 3\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$,

wird über H_2SO_4 in langen nadelförmigen, deliqueszenten Krystallen erhalten.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.4937 g Substanz gaben nach dem Glühen und Reduktion 0.5638 g Pr_2O_3 , entsprechend 0.4815 g Pr.

Berechnet für $\text{Pr}\cdot 3\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in %:		Erhalten:
Pr	140.4 32.32	32.23
3NO_3	186.0 42.82	—
$6\text{H}_2\text{O}$	108.0 24.86	—
	<hr/> 434.4 100.00	

Praseodidymnatriumnitrat, $\text{Pr}_3\text{NO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Werden Lösungen der einfachen Salze in obenstehender Proportion gemischt, so krystallisiert aus der Lösung zuerst NaNO_3 und danach das Doppelsalz in kleinen Nadeln, die deliquescent sind. Das Salz scheint etwas schwerlöslicher zu sein als entsprechendes Ammoniumsalz. Zur Analyse wurde das Salz mehrmals umkrystallisiert; jedoch ist der Gehalt des Natriums etwas zu hoch geworden.

Analyse des gepressten Salzes:

In 0.4018 g Substanz wurde das Praseodidym als Hydrat ausgefällt. Das Hydrat gab nach dem Trocknen und Glühen und Reduktion in Wasserstoffgas 0.1216 g Pr_2O_3 . Das Filtrat gab 0.1189 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{Pr}_3\text{NO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in %:		Erhalten:
Pr	140.4 27.29	26.92
Na_2	46.0 8.94	9.60
$(\text{NO}_3)_6$	310.0 60.27	—
H_2O	18.0 3.50	—
	<hr/>	
	514.4 100.00	

Praseodidymammoniumnitrat, $\text{Pr}_3\text{NO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in großen, schön ausgebildeten und deliquescenten Krystallen.

Analysen des gepressten Salzes:

I. 0.5231 g Substanz gaben nach dem Glühen und Reduktion in Wasserstoffgas 0.1555 g Pr_2O_3 .

II. 1.1972 g Substanz wurden mit NaOH erhitzt, und das gebildete Ammoniak in H_2SO_4 aufgenommen und mit einer Lösung von NaOH titriert. Die Menge des $\text{NH}_4 = 0.0805$ g.

Berechnet		Erhalten:	
für $\text{Pr}_3\text{NO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ in %:		I.	II.
Pr	140.4 25.14	25.36	—
2NH_4	36.0 6.44	—	6.72
$(\text{NO}_3)_6$	310.0 55.52	—	—
$4\text{H}_2\text{O}$	72.0 12.90	—	—
	<hr/>		
	558.4 100.00		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

I. 1.1470 g Substanz gaben bei 14° spez. Gewicht 2.158.

II. 1.6017 g „ „ „ 15.1° „ „ 2.151.

Molekularvolumen: 259.2

Praseodidymsulfate:

1. $\text{Pr}_2 \cdot 3\text{SO}_4 + 15\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Wenn eine verdünnte Sulfatlösung bei Zimmertemperatur während mehrerer Monate abdampfen gelassen wurde, so erhielt man ein Salz mit einem Wassergehalt, beinahe obenstehender Formel entsprechend.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.6664 g krystallisiertes Salz gaben beim Erhitzen 0.4491 g wasserfreies Sulfat. Verlust von Wasser 0.2173 g.

II. 0.3629 g krystallisiertes Salz gaben beim Erhitzen 0.2445 g wasserfreies Sulfat. Verlust von H_2O 0.1184 g.

Berechnet für $15\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in %:		Erhalten:	
		I.	II.
H_2O	32.91	32.60	32.62
16 H_2O fordern 33.63 % H_2O , 15 H_2O 31.38 % H_2O .			

2. $\text{Pr}_2 \cdot 3\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

wurde bei gewöhnlicher Temperatur in großen Krystallen erhalten.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.4366 g krystallisiertes Salz gaben beim Erhitzen 0.3497 g wasserfreies Sulfat. Verlust von H_2O 0.0869 g.

II. 1.0974 g krystallisiertes Salz gaben beim Erhitzen 0.8782 g wasserfreies Sulfat. Verlust von H_2O 0.2192 g.

Berechnet		Erhalten:	
für $\text{Pr}_2 \cdot 3\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ in %:		I.	II.
Pr_2O_3	328.8	—	—
3SO_3	240.0	—	—
$8\text{H}_2\text{O}$	144.0	19.90	19.97
	<hr/>		
	712.8 100.00		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

I. 1.1211 g Substanz gaben bei 18.3° spez. Gewicht 2.827.

II. 1.1125 g „ „ „ 18.15° „ „ 2.817.

Molekularvolumen: 252.6.

3. $\text{Pr}_2 \cdot 3\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

wurde beim Erhitzen einer gesättigten Sulfatlösung auf dem Wasserbad erhalten.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.7256 g krystallisiertes Salz gaben 0.6286 g wasserfreies Sulfat. Verlust von H_2O 0.0970 g.



Berechnet für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:
$5\text{H}_2\text{O}$ 18.66	18.37

Wasserfreies Sulfat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$:

In %:	Pr_2O_3	328.8	57.81
	3SO_3	240.0	42.19
		568.8	100.00

Spezifische Gewichtsbestimmung:

I. 1.2265 g Substanz gaben bei 15.8° spez. Gewicht 3.726.
 II. 1.2207 g " " " 16.3° " " 3.715.

Löslichkeitsbestimmung:

1. von wasserfreiem Sulfat bei 0°.

Fein zerteiltes wasserfreies Sulfat wurde unter Umrühren in kleinen Portionen in Wasser von 0° gebracht.

4.2182 g der Lösung gaben 0.9974 g wasserfreies Sulfat.
 100 Teile H_2O lösen bei 0° 23.64 Teile $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

2. von wasserfreiem Sulfat bei 20°.

5.2954 g der Lösung gaben 0.9379 g wasserfreies Sulfat.
 100 Teile H_2O lösen bei 20° 17.7 Teile $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$.

Praseodidymkaliumsulfat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wird durch Mischung der gesättigten Lösungen der einfachen Salze als schwerer krystallinischer Niederschlag erhalten, sehr schwer löslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in HCl und HNO_3 .

Analyse des geprefsten Salzes:

1.4141 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 180° 0.0219 g H_2O ab, und nach Auflösen in HCl und Fällen mit NH_3 erhielt man 0.4280 g Pr_2O_3 . Das Filtrat gab 0.6614 g K_2SO_4 , entsprechend 0.3569 g K_2O .

Berechnet für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in %:	Erhalten:
Pr_2O_3 328.8 29.64	30.26
$3\text{K}_2\text{O}$ 282.6 25.47	25.24
6SO_3 480.0 43.27	—
H_2O 18.0 1.62	1.54
1109.4 100.00	

Spezifische Gewichtsbestimmung:

1.3465 g Substanz gaben bei 16.2° spez. Gewicht 3.265.
 1.3409 g " " " 16° " " 3.285.

$$\text{Molekularvolumen} = \frac{1109.4}{3.275} = 338.7.$$

Praseodidymammoniumsulfat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$,
krystallisiert in ziemlich grossen, an der Luft beständigen Krystallen,
die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Salz verliert kein
Wasser über Schwefelsäure, aber die ganze Wassermenge beim Er-
hitzen auf 170° .

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 1.4221 g Substanz gaben beim Erhitzen 1.1832 g wasserfreies Salz.
Verlust von H_2O 0.2392 g.

II. 0.5164 g Substanz (wasserfreies Salz) gaben nach dem Erhitzen und
Abdampfen mit Schwefelsäure 0.4206 g $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$, entsprechend 0.2432 g Pr_2O_3 .

III. 0.6668 g wasserfreies Salz wurden in H_2O gelöst und mit Ammoniak
gefällt. Der Niederschlag gab 0.3114 g Pr_2O_3 . Im Filtrate wurden 0.8868 g
 BaSO_4 , entsprechend 0.3042 g SO_3 , gefunden.

Berechnet			Erhalten:	
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ in %:				
Pr_2O_3	328.8	—	—	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52.0	—	—	
4SO_3	320.0	—	—	
$8\text{H}_2\text{O}$	144.0	17.05	16.85	
	<hr/>			
	844.8			

Berechnet			Erhalten:	
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in %:				
Pr_2O_3	328.8	46.92	I. 47.09	II. 46.70
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52.0	7.42	—	—
4SO_3	320.0	45.66	—	45.62
	<hr/>			
	700.8	100.00		

Spezifische Gewichtsbestimmung von $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$:

1.5129 g Substanz gaben bei 16.6° spez. Gewicht 2.531.

1.4589 g „ „ „ 16.2° „ „ 2.532.

Molekularvolumen: 166.9.

Praseodidymseleat:

1. $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Praseodidymoxyd löst sich leicht in H_2SeO_4 , und die Lösung
setzt bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 grosse, gut aus-
gebildete und ziemlich schwerlösliche Krystalle ab.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.4282 g Substanz gaben beim Erhitzen zu 250° 1.1806 g wasserfreies Selenat.
Verlust von H_2O 0.2474 g.

Berechnet			Erhalten:
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ in %:			
Pr_2O_3	328.8	—	—
3SeO_3	381.2	—	—
$8\text{H}_2\text{O}$	144.0	16.87	17.32
	<hr/>		
	854.0		

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 1.7835 g Substanz gaben bei 13.1° spez. Gewicht 3.079.
 II. 1.5951 g " " " 13.9° " " 3.109.

Durchschnittszahl: 3.094.

Molekularvolumen: 347.5.

2. $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Dies Salz wird beim Erhitzen auf dem Wasserbad einer Lösung des Selenats in der Form von strahlenförmig geordneten, gut ausgebildeten Prismen, deren Aussehen fast gleich mit dem des Sulfats mit demselben Wassergehalt ist, erhalten.

Analysen des gepreferten Salzes:

- I. 0.6335 g Substanz gaben beim Erhitzen zu 200° 0.5641 g wasserfreies Salz. Verlust von H_2O 0.0693 g.
 II. 1.4346 g Substanz gaben bei 240° 1.2677 g wasserfreies Selenat. Verlust von H_2O 0.1569 g.

Berechnet			Erhalten:	
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Pr_2O_3	328.8	—	—	—
3SeO_3	381.2	—	—	—
$5\text{H}_2\text{O}$	90.0	11.25	10.93	10.93
	<hr/>			
	800.0			

Wasserfreies Praseodidyselenat:

3. $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4$

wird durch Erhitzen der vorigen Verbindung auf etwa 200° gebildet.

Analyse:

1.1020 g wasserfreie Substanz wurden mit HCl reduziert und mit einer Lösung von SO_2 gefällt. Die Menge Se = 0.3683 g, entsprechend 0.5919 g SeO_3 . Das Filtrat gab 0.8842 g $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$, entsprechend 0.5111 g Pr_2O_3 .

Berechnet für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4$ in %:			Erhalten:
Pr_2O_3	328.8	46.31	46.38
3SeO_3	381.2	53.69	53.71
	<hr/>		
	710.0	100.00	

Spezifische Gewichtsbestimmung:

- I. 1.1802 g Substanz gaben bei 17.2° spez. Gewicht 4.813.
 II. 1.1744 g „ „ „ 14.8° „ „ 4.297.

Molekularvolumen: 164.9.

Prasedidymkaliumselenat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 3\text{K}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Wird auf dieselbe Weise wie das Praseodidymkaliumsulfat gewonnen und setzt sich wie eine krystallinische Masse an die Wände des Gefäßes ab. Ist etwas leichtlöslicher als das vorhergehende Salz.

Analyse des geprefsten Salzes:

1.7841 g Substanz gaben nach dem Erhitzen auf etwa 200° 1.6911 g wasserfreies Salz, entsprechend einem Verluste von 0.0870 g H_2O und 0.5863 g Se, entsprechend 0.9422 g SeO_3 . Das Filtrat des Niederschlages des Se wurde mit NH gefällt und gab 0.4063 g Pr_2O_3 .

Berechnet für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_4 + 3\text{K}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Pr_2O_3	328.8	22.75	22.71
6SeO_3	762.4	52.74	52.81
$3\text{K}_2\text{O}$	282.3	19.53	—
$4\text{H}_2\text{O}$	72.0	4.98	4.88
	<hr/>	<hr/>	
	1445.5	100.00	

Praseodidymammoniumselenat.

Es ist kein Doppelsalz zwischen dem Praseodidymseleat und dem Ammoniumselenat zu erhalten. Beim Abdampfen eines Gemisches der Lösungen krystallisiert immer das Praseodidymseleat allein aus.

Praseodidymhyposulfat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{S}_2\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$,

wird aus dem Praseodidymsulfat und dem Baryumhyposulfat gewonnen. Aus der fast syrupdicken Lösung setzen sich über H_2SO_4 große Krystalle ab, die sehr schnell an der Luft deliquiscieren. Das Salz giebt beim Erwärmen oder Stehen längere Zeit SO_2 ab.

Analyse des geprefsten Salzes:

Berechnet für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{S}_2\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Pr_2O_3	328.8	33.65	33.13
$3\text{S}_2\text{O}_6$	432.0	44.23	—
$12\text{H}_2\text{O}$	216.0	22.12	—
	<hr/>	<hr/>	
	976.8	100.00	

Saures Praseodidymselenit, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wurde durch Fällen einer Lösung von $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SO}_4$ mit Na_2SeO_3 gewonnen, wobei ein amorpher Niederschlag entstand. Darauf wurde eine Lösung von H_2SeO_3 zugesetzt, und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, da der amorphe Niederschlag bald in feine Nadeln, die kleine Bälle bildeten, überging.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.5217 g Substanz gaben bei 100° 0.0349 g H_2O ab und gaben 0.1947 g Se, entsprechend 0.2735 g SeO_3 , und 0.1975 g Pr_2O_3 .

Berechnet für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:	
Pr_2O_3	328.8	38.90		37.85
4SeO_3	444.3	52.57		52.44
(Kryst.) $3\text{H}_2\text{O}$	54.0	6.39		6.68
(Hydrat.) H_2O	18.0	2.14		—
	845.1	100.00		

Praseodidymkarbonat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Einleiten von CO_2 in Wasser, worin das Hydrat aufgeschlämmt war, gewonnen, oder durch Fällen des Chlorids mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder mit KHCO_3 . Mit den zwei letzten Reagentien konnte man keine Doppelsalze erhalten. Der zuerst entstandene Niederschlag wurde bald krystallinisch und bestand dann aus kleinen seideglänzenden Schuppen. Das Salz verliert bei 100° 6 Mol. H_2O (erhalten 21.69, berechnet 21.17 %).

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.9228 g Substanz gaben beim Glühen und Reduktion im Wasserstoffgas 0.5020 g Pr_2O_3 .

II. 0.7770 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0.1907 g H_2O ab und lieferten 0.4056 g Pr_2O_3 .

Berechnet			Erhalten:	
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Pr_2O_3	328.8	54.39	54.39	53.63
3CO_3	192.0	21.83	—	—
$8\text{H}_2\text{O}$	144.0	23.80	—	24.66
	604.8	100.00		

Praseodidymoxalat, $\text{Pr}_2\cdot 3\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$,

ein schön krystallinischer Niederschlag. Das Salz ist in konzentrierten Säuren löslich. Es sind keine Doppelsalze mit Alkalioxalaten zu gewinnen.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. Aus der Atomgewichtsbestimmung II wurden die Werte I erhalten.

II. 0.6853 g aus HNO_3 krystallisiertes Salz gaben beim Glühen und Reduktion in Wasserstoffgas 0.3082 g Pr_2O_3 .

Berechnet			Erhalten:	
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Pr_2O_3	328.8	45.36	44.95	44.97
$3\text{C}_2\text{O}_4$	216.0	29.81	29.57	—
$10\text{H}_2\text{O}$	180.0	24.83	—	—
	724.8	100.00		

Praseodidymacetat (bei Zimmertemperatur),
 $\text{Pr}_2\cdot 3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Praseodidymoxyd löst sich leicht in Essigsäure, und die Lösung setzt beim Abdampfen das obige Salz in feinen Nadeln ab.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.7597 g Substanz gaben 0.3514 g Pr_2O_3 .

II. 0.4356 g „ „ 0.2009 g Pr_2O_3 .

Berechnet			Erhalten:	
für $\text{Pr}_2\cdot 3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in %:			I.	II.
Pr_2O_3	328.8	46.52	46.25	46.12
$3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	306.0	43.30	—	—
$4\text{H}_2\text{O}$	72.0	10.18	—	—
	706.8	100.00		

Beim Erhitzen auf dem Wasserbad wird ein Salz in kleinen, feinen Nadeln erhalten, das nur etwas weniger Wasser als das vorhergehende zu haben scheint.

Analysen des geprefsten Salzes:

I. 0.4267 g Substanz gaben 0.2001 g Oxyd.

II. 0.3049 g „ „ 0.1435 g „

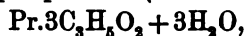
Erhalten in %:

	I.	II.
Pr_2O_3	46.91	47.06

Dieser Gehalt an Praseodidym entspricht am nächsten der vorhergehenden Formel.

$\text{Pr}_2\cdot 3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ fordert 47.78 % Pr_2O_3 .

Praseodidympropionat (bei Zimmertemperatur),



wird über H_2SO_4 in grofsen, schön ausgebildeten, prismatischen Kristallen erhalten.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.8103 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0.7048 g wasserfreies Salz, entsprechend einem Verluste von 0.1055 g H_2O , und 0.3216 g Pr_2O_3 .

Berechnet für $\text{Pr}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Pr_2O_3	328.8	39.77	39.67
C_{18}	216.0	} 390	—
H_{30}	30.0		
O_9	144.0		
$6\text{H}_2\text{O}$	108.0	13.06	13.02
	828.8	100.00	

$\text{Pr}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ wird bei Wasserbadtemperatur in ziemlich grofsen, dünnen, glänzenden Blättern erhalten.

Analyse des geprefsten Salzes:

0.8090 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 110° 0.7700 g wasserfreies Salz, entsprechend einem Verluste von 0.0390 g H_2O , und 0.3518 g Pr_2O_3 .

Berechnet für $\text{Pr}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in %:			Erhalten:
Pr_2O_3	328.8	43.56	43.48
C_{18}	216.0	} 390	—
H_{30}	30.0		
O_9	144.0		
$2\text{H}_2\text{O}$	36.0	4.77	4.82
	754.8	100.00	

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1898.

Über die Umwandlung des Schwefels durch Erhitzen.

Von

F. W. KÜSTER.

Wenn man Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so erfährt er gewisse Veränderungen, die nach der landläufigen Annahme darin bestehen, daß sich aus dem gewöhnlichen Schwefel die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Form bildet. Da der Grad der Veränderung abhängig ist sowohl von der Temperatur, auf welche erhitzt wurde, als auch von der Zeit, während welcher erhitzt wurde, so erfolgt die Veränderung augenscheinlich mit endlicher, messend verfolgbarer Geschwindigkeit, womit in Übereinstimmung ist, daß nach erfolgtem Abkühlen die Veränderung nur allmählich wieder zurückgeht, der Vorgang also auch ein umkehrbarer, zu Gleichgewichtszuständen führender ist.

Soweit mir bekannt, ist nun die Bildung der unlöslichen Form im geschmolzenen Schwefel noch nicht direkt dadurch verfolgt worden, daß der unlöslich gewordene Anteil wirklich isoliert worden wäre, man scheint vielmehr immer nur aus den Versuchen von GERNEZ über die Krystallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit des Schwefels auf die relative Menge der unlöslichen Form geschlossen zu haben. Da die Umwandlungsverhältnisse des Schwefels durch die Betrachtungen P. DUHEM's¹ wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt sind, erschien es mir sehr lohnend, die Bildung der unlöslichen Form in der Schmelze direkt analytisch zu verfolgen.

Methode.

Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierter Schwefel wurde in Portionen von je 10 g in luftleer gepumpte Röhren eingeschmolzen und gemessene Zeiten lang in den Dampf siedender Flüssigkeiten eingehengt (Amylacetat, KP 141.7°; Anilin, KP 183 $\frac{1}{2}$ °; Schwefel, KP 448°). Die Röhren wurden dann aus dem Dampfbade heraus an die Luft gebracht, wo ihr Inhalt rasch krystallisierte. Das Glas

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1897) 23, 224—266.

löste sich nach vorsichtigem Zerschlagen leicht von dem kompakten Schwefelcylinder ab, namentlich wenn seit dem Erstarren schon einige Zeit verstrichen war. Um die Menge des unlöslich gewordenen Schwefels zu bestimmen, wurde zunächst der Cylinder unverändert in eine bei 60° zur Konstanz getrocknete Extraktionshülse (von SCHLEICHER und SCHÜLL) eingewogen und dann im Extraktionsapparat mit Schwefelkohlenstoff bei Siedetemperatur erschöpft. Die im aufgesetzten Kühler kondensierte Flüssigkeit tropfte dabei fortwährend auf den Schwefelcylinder. Dieser hatte nach beendeter Extraktion seine Form unverändert beibehalten, bestand jetzt aber aus einem sehr feinen, leichten Gewebe, das hellgelb war und schon durch schwachen Druck zu leichtem Pulver zerfiel. Unter dem Mikroskop sah dieses Gewebe so aus, als ob es dadurch zu stande gekommen sei, daß die unlösliche Substanz die kapillaren Räume zwischen den Kryställchen der löslichen Form ausgefüllt habe und so erstarrt sei. Da die Extraktion dieser kompakten Cylinder nur sehr langsam von statten ging, wurde der Schwefel weiterhin vor dem Einwiegen gröblich zerkleinert. Die jedesmalige Extraktion dauerte immer 1 Stunde lang, dann gelangte der Schwefel nach zweistündigem Trocknen bei 60° zur Wägung.

Zur wirklichen Konstanz läßt sich der erhitzt gewesene Schwefel nicht extrahieren, da der „unlösliche“ Schwefel nicht ganz unlöslich ist; die Gewichtsverluste einer andauernd mit Schwefelkohlenstoff behandelten Schwefelmenge werden aber anfangs von Extraktion zu Extraktion sehr rasch kleiner und kleiner, um bald einen sich weiterhin nicht mehr ändernden Mittelwert zu erreichen, ein sicheres Zeichen, daß der „lösliche“ Schwefel entfernt ist. So verloren z. B. 9.698 g Schwefel, die 6 Stunden lang auf 183 $\frac{1}{2}$ ° erhitzt gewesen waren, durch

		Mittel	Abweichung vom Mittel
1. Extraktion	9.110 g		
2. „	0.035 g		
3. „	0.022 g		
4. „	0.013 g		
5. „	0.010 g		+0.002 g
6. „	0.006 g		-0.002 g
7. „	0.006 g		-0.002 g
8. „	0.006 g	0.008 g	-0.002 g
9. „	0.009 g		+0.001 g
10. „	0.010 g		+0.002 g
11. „	0.009 g		+0.001 g

Nach diesen 11 Extraktionen hinterblieben also noch 0.465 g ungelöster Schwefel. Man wird dieses Resultat dadurch korrigieren, daß man für jede Extraktion 0.008 g hinzuaddiert, so daß $0.465 + 11 \cdot 0.008 = 0.553$ g unlöslicher Schwefel vorhanden gewesen sind.

Die Menge der nach Entfernung des löslichen Schwefels bei der jedesmaligen Extraktion noch wieder in Lösung gehenden Substanz ist in ziemlicher Annäherung proportional den Substanzmengen, welche der Extraktion unterworfen werden, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Unlöslicher Schwefel angewendet	1.542	0.621	0.311
Verlust durch 5mal wiederholte Extraktion	0.066	0.036	0.019
Verlust in %	4.3	5.8	6.1

Die Trennung des löslichen und des unlöslichen Schwefels liefs sich demnach mit genügender Genauigkeit durchführen, so daß die Bearbeitung der Umwandlung selbst in Angriff genommen werden konnte.

Versuche bei 141.7° (Amylacetat).

Nr.	Erhitzungs- dauer	Schwefel angewendet	Unlöslicher Schwefel gef.	Unlöslicher Schwefel
		g	g	%
1	1 Stunde	9.530	0.511	5.4
2	2 Stunden	9.430	0.521	5.5
3	4 ..	9.387	0.430	4.6
4	8 ..	9.509	0.495	5.2
5	8 ..	9.916	0.524	5.3
6	16 ..	9.820	0.449	4.6

Es ist also, unabhängig von der Zeit des Erhitzens, in allen Fällen in erster Annäherung gleich viel Schwefel unlöslich geworden. Das könnte so gedeutet werden, daß diese immer wieder gefundene Menge unlöslichen Schwefels einem der gewählten Temperatur eigentümlichen Gleichgewicht entspricht, das eben schon nach 1 Stunde praktisch erreicht war. Jedoch sind die Abweichungen vom Mittel viel größer, als es der Ungenauigkeit der Methode entspricht, so daß die erhaltenen Verhältniszahlen unmöglich die des Gleichgewichts sein können. Die weiteren Versuche bestätigen diesen Schlufs.

Versuche bei $183\frac{1}{2}^{\circ}$ (Anilindampf).

Nr.	Erhitzungs- dauer	Schwefel	Unlöslicher	Unlöslicher
		angewendet	Schwefel gef.	Schwefel
		g	g	%
7	} siehe unten {	9.744	0.292	3.0
8		9.537	0.640	6.7
9	5 Minuten	9.719	0.686	7.0
10	10 „	9.796	0.643	6.6
11	$\frac{1}{2}$ Stunde	9.589	0.569	5.9
12	$1\frac{1}{2}$ „	9.727	0.557	5.7
13	6 Stunden	9.698	0.553	5.7

Zu der Rubrik „Erhitzungsdauer“ ist zunächst zu bemerken, daß bei Versuch Nr. 7 das Röhrchen mit Schwefel nur so lange in den Anilindampf eingetaucht wurde, bis aller Schwefel geschmolzen war, was $1\frac{3}{4}$ Minuten lang dauerte. Bei Versuch Nr. 8 wurde das Röhrchen nach dem Schmelzen noch $1\frac{1}{4}$ Minuten lang im Dampf belassen, so daß es im ganzen 3 Minuten lang im Dampf war. Bei Versuch Nr. 7 hatte also der Schwefel sicher noch längst nicht die Temperatur von 183° angenommen, als er wieder abgekühlt wurde, so daß dieser Versuch mit den anderen nicht vergleichbar ist.

Aus den Versuchen bei $183\frac{1}{2}^{\circ}$ folgt nun zunächst dasselbe, wie aus der früheren Versuchsreihe, daß nämlich die Dauer des Erhitzens die schließlich vorhandene Menge unlöslichen Schwefels nicht bestimmt, weiter aber ist auch ein deutlicher Einfluß der Temperatur, auf welche erhitzt wurde, nicht zu konstatieren. Ich glaube vielmehr aus den bisher mitgeteilten Thatsachen das Folgende schließen zu sollen: die Bildung und ebenso die Rückbildung des unlöslichen Schwefels erfolgt außerordentlich schnell, so daß die nach erfolgter Krystallisation nachweisbare Menge unlöslichen Schwefels in erster Linie nicht abhängt von der Temperatur, auf welche, und von der Zeit, während welcher erhitzt wurde, sondern lediglich von dem Zufall, ob die Krystallisation etwas früher oder später, bei etwas höherer oder etwas niedriger Temperatur eintritt.

Die folgenden Versuche bestätigen dies.

Versuche bei 448° (Schwefeldampf).

Nr.	Erhitzungsdauer		Schwefel angewendet	Unlöslicher Schwefel gef.	Unlöslicher Schwefel
	Minuten		g	g	%
14	15	dann langsam	9.627	0.177	1.8
15	15	abgekühlt	9.486	0.311	3.3
16	15	dann plötzlich	9.476	2.926	30.9
17	15	abgekühlt	8.626	2.946	34.2

Der Schwefel, in dessen Dampf die Röhrrchen eingehangen wurden, siedete in Kolben vom VICTOR MEYER'schen Dampflichtbestimmungsapparat. Bei Versuch Nr. 14 und 15 wurde das Erhitzen einfach durch Abdrehen der Gasflammen unterbrochen, so dass sich die in den Glasmänteln verbleibenden Röhrrchen nur langsam abkühlten. Die Krystallisation des Röhreninhaltes trat etwa 15 Minuten nach dem Abdrehen der Flammen ein. Bei Versuch Nr. 16 und 17 hingegen wurden die Röhrrchen direkt aus dem Schwefeldampf in kaltes Wasser geworfen, wo sie in viele kleine Stücke zersprangen, so dass ihr Inhalt unmittelbar mit dem Wasser in Berührung kam und dessen Temperatur annahm. Der so verschieden behandelte Schwefel liess schon äusserlich grosse Verschiedenheiten erkennen. Der langsam abgekühlte und dann krystallisierte war hart und spröde. Als er am folgenden Tage extrahiert wurde, trat eine Erscheinung auf, die sonst nie beobachtet wurde: das aus den Hülsen ablaufende Filtrat war anfangs sehr stark milchig getrübt, es enthielt sehr deutlich durchsichtige, gelbe Kügelchen, wohl nichts anderes, als die noch flüssige Form des „unlöslichen“ Schwefels. Die Tröpfchen verschwanden bald, indem sich an ihrer Stelle Schwefel in Pulverform abschied.

Der plötzlich abgekühlte Schwefel war anfangs weich und knetbar. Um ihn vom Wasser zu befreien, wurde er 1 Stunde lang bei 60° getrocknet. Jetzt war er hart und spröde und gab bei der Extraktion ein direkt klares Filtrat.

Die Versuche Nr. 14—17 zeigen nun unzweideutig, dass beim Erhitzen des Schwefels sehr schnell grosse Mengen der unlöslichen Form entstehen, die aber beim Abkühlen ebenso schnell wieder verschwinden, so schnell, dass an ein Verfolgen des Vorganges durch Trennung beider Formen nicht zu denken ist. Deshalb müssen auch verschiedene Schwefelproben, welche verschieden lange Zeit

auf eine über dem Schmelzpunkt liegende Temperatur erhitzt gewesen sind, nachdem sie längere Zeit (15 Minuten) bei einer tieferen Temperatur (100°) gehalten sind, in Bezug auf die Konzentration des unlöslichen Schwefels praktisch identisch sein. Wenn sich nun aber trotzdem noch Unterschiede zeigen in Bezug auf Krystallisationsgeschwindigkeit,¹ Umwandlungsgeschwindigkeit und dergl., so wird der Grund hierfür in etwas anderem zu suchen sein, als in der verschiedenen Konzentration des unlöslichen Schwefels.

Zum Schluß mögen noch einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die ich an isoliertem „unlöslichen“ Schwefel machte, und die zum Teil Bekanntes bestätigen.

Einige Gramm des unlöslichen Schwefels, von den oben geschilderten Versuchen herrührend, wurden, nachdem sie 5 Monate lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden waren, nochmals 14 Stunden lang mit siedendem Schwefelkohlenstoff im Extraktionsapparat behandelt. Hierbei ging nicht mehr in Lösung, als von einem frisch hergestellten Präparate. Es hatte sich demnach während der 5 Monate kein löslicher Schwefel zurückgebildet.

Das bei diesem Versuche gewonnene Filtrat hinterließ beim Verdunsten bei Zimmertemperatur etwas Schwefel in Gestalt von Häuten und Tropfen, die auch am folgenden Tage unter dem Mikroskop keine Krystallstruktur erkennen ließen. Unter dem Polarisationsmikroskop aber erwiesen sich die Gebilde doch als krystallinisch, die Tröpfchen z. B. zeigten bei gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz, waren aber sonst aufgeheilt. Dieser Verdunstungsrückstand löste sich jetzt nur zum Teil wieder in Schwefelkohlenstoff, der „unlösliche“ Schwefel war also durch das Auflösen resp. nach dem Auflösen nur teilweise, wenn auch zum größeren Teil, in die lösliche Form übergegangen. Hieraus kann man wohl schließen, daß der lösliche und der unlösliche Schwefel in Lösung verschiedene Moleküle haben, daß nicht nur physikalische Isomerie vorliegt, sondern chemische Isomerie, so wie bei Ozon und Sauerstoff.

¹ Siehe z. B. bei P. DUBEM, *Zeitschr. phys. Chem.* (1897) 23, 234.

Breslau, im August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1898.

Über den Nachweis von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten neben einander.

Von

PHILIP E. BROWNING und ERNEST HOWE.¹

Vor drei Jahren hat R. GREIG SMITH² eine Methode zum Nachweis von Sulfiten, Sulfaten und Thiosulfaten neben einander angegeben, welche für die Lösung dieses schwierigen Problems einen großen Fortschritt bedeutete. Der Verfasser beschreibt die Methode folgendermaßen: „Zu der Lösung, welche die Salze der genannten Säuren enthält, wird Baryumchlorid im Überschuss und außerdem eine ziemliche Menge Ammonchlorid zugesetzt, welches letzteres, wie viele Salze des Ammoniums, Kaliums und Calciums, ein besseres Zusammenballen des Niederschlags bewirkt und die Filtration des Baryumsulfats erleichtert. Hierauf fügt man tropfenweise Salzsäure zu, bis sämtliches Baryumthiosulfat und Baryumsulfit gelöst ist, und nur das ungelöste Baryumsulfat zurückbleibt, und filtriert die Lösung durch ein befeuchtetes, möglichst dichtes Doppelfilter. Im allgemeinen ist das Filtrat klar; sollte das nicht der Fall sein, so wird es noch einmal durch dasselbe Filter hindurchfiltriert. Ist sehr viel Thioschwefelsäure vorhanden, so trübt sich entweder das klare Filtrat deutlich, oder die weißliche Farbe desselben wird mehr opak; in diesem Falle ist die Probe nicht zu verwenden, und es wird eine neue verdünntere Lösung hergestellt. Zu der einen Hälfte des Filtrats wird eine Jodlösung hinzugefügt, bis die Farbe dauernd gelb wird; entsteht dabei ein weißer Niederschlag, so war Sulfit vorhanden, welches durch das Jod zu Sulfat oxydiert worden ist. Ist

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Chem. News* 72, 39.

koin deutlicher Niederschlag entstanden, so findet man Spuren von Sulfit am besten dadurch, dass man die mit Jod behandelte Hälfte mit der anderen vergleicht — ein Verfahren, das oftmals viel Zeit erspart, da man in diesem Falle unterlassen kann, zu warten, bis man ein klares Filtrat hat. Die zwei Hälften werden gemischt und, wenn die gelbe Jodfarbe verschwindet, wird mehr Jod hinzugefügt; dann filtriert man die Lösung und teilt das Filtrat wieder wie vorher in zwei Teile. Ist nur eine geringe Trübung vorhanden, so kann man die Filtration unterlassen. Zu der einen Hälfte der Flüssigkeit setzt man Bromwasser, wodurch, wenn in der ursprünglichen Lösung Thiosulfat vorhanden war, ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat ausfällt, der sehr leicht zu erkennen ist, wenn man die beiden Reagensgläser mit einander vergleicht. Das Thiosulfat ist durch das Jod in Tetrathionat übergeführt worden und dies wird durch das Bromwasser zu Sulfat oxydiert.“ Gegen die hier beschriebene Methode kann der Leser leicht drei Einwände erheben: 1. Die leichte Zersetzlichkeit der Thiosulfate durch freie Salzsäure; 2. die verhältnismäßig große Säuremenge, welche nötig ist, um das mit dem Sulfat zusammen ausgefallene Baryumsulfit und Thiosulfat aufzulösen im Vergleich zu der Säuremenge, die die Fällung verhindern würde; 3. der Mangel an Genauigkeit, der notwendigerweise dadurch hervorgerufen wird, dass man durch Vergleichung zweier gefärbter Flüssigkeiten einen geringen Niederschlag konstatieren muss.

Die folgende Arbeit wurde unternommen in der Absicht, diese Schwierigkeiten zu heben und die Genauigkeit der modifizierten Methode zu prüfen. Es wurden annähernd $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen von Kaliumsulfid und Natriumthiosulfat dargestellt und ihre Titerstellung in der gewöhnlichen Weise mit Jodlösung vorgenommen.

Man fand nun, dass eine sehr schwach saure Lösung von Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten die beiden letzteren völlig in Lösung hielt, wenn beim Zusatz von Baryumchlorid die Schwefelsäure ausgefällt wurde. Die außerordentlich große Empfindlichkeit des Thiosulfats gegen den zersetzenden Einfluss freier Salzsäure legte den Gedanken nahe, diese durch Essigsäure zu ersetzen, um die Sulfit- und Thiosulfate in Lösung zu halten. Da diese eine schwächere Säure ist, so hofften wir dadurch die Zersetzung des Thiosulfats in Schwefel und schweflige Säure verhindern oder doch wenigstens verzögern zu können. Die Resultate unserer Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Wasser- volumen ccm	Salzsäure (1 : 4) Tropfen	Essig- säure Tropfen	Na ₂ S ₂ O ₃ angew. g	Resultat
1	10	2	—	0.01	Kein Schwefel in 20 Min.
2	10	2	—	0.1	Schwefel in 45 Sek.
3	100	3	—	0.1	Schwefel in 15 Min.
4	10	—	8	0.01	Kein Schwefel in 20 Min.
5	10	—	8	0.1	Schwefel in 90 Sek.
6	100	—	10	0.1	Kein Schwefel in 20 Min.
7	100	—	10	0.25	Schwefel in 15 Min.
8	100	—	10	0.5	Schwefel in 60 Sek.
9	100	—	10	1.0	Schwefel in 30 Sek.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Zersetzung des Thiosulfats schneller durch Salzsäure als durch eine größere Menge Essigsäure erfolgt.

Unsere weiteren Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, welchen Einfluß ein Zusatz von Zinnchlorür hätte, der angewendet wurde, um die von dem bei der Oxydation benutzten freien Brom und Jod gefärbten Flüssigkeiten zu entfärben. Ferner sollte festgestellt werden, in welcher Weise ein Ansäuern der Lösung mit Essigsäure vor der Fällung mit Bariumchlorid die Reaktion beeinflusste. Mit anderen Worten: die von uns benutzte Methode wurde folgendermaßen ausgeführt: Die zu prüfende Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert, mit Baryumchlorid versetzt und filtriert, um das stets im Sulfit enthaltene Sulfat zu entfernen; zu dem Filtrat fügte man Jod hinzu, bis die Farbe desselben stehen blieb, entfärbte mit Zinnchlorür, filtrierte das Sulfat, welches aus dem ursprünglich vorhandenen Sulfit entstanden ist, ab, setzte zum Filtrat dann einen Überschufs von Brom und entfärbte wieder mit Stannochlorid, um den Niederschlag, welcher jetzt das ursprünglich vorhandene Thiosulfat anzeigt, besser sichtbar zu machen. Die Details der Versuche, bei denen das Sulfit allein angewendet und mit Jod oxydiert wurde, sind in Tabelle II enthalten.

Eine korrespondierende Versuchsreihe, bei der an Stelle der Essigsäure Salzsäure benutzt wurde, gab genau dieselben Resultate.

Ähnliche Versuche wurden gemacht, um den Verlauf der Reaktion zu studieren, wenn das Thiosulfat zuerst in saurer Lösung mit Jod und dann nach der Filtration — wenn sich ein Nieder-

Tabelle II.

Nr.	Angew. K ₂ SO ₃ g	Wasser- volumen ccm	BaSO ₄ nach der Oxydation mit Jod gefällt g	Bemerkungen
1	0.1	10	Sehr reichlich	Völlig sichtbar vor der Entfärbung mit SnCl ₂ .
2	0.01	10	Reichlich	Völlig sichtbar vor der Entfärbung mit SnCl ₂ .
3	0.001	10	Deutlich	Deutlicher nach Zusatz von SnCl ₂ .
4	0.0005	10	Ziemlich deutlich	Kaum sichtbar vor dem Zusatz von SnCl ₂ .
5	0.0001	10	Schwach	Nicht sichtbar vor dem Zusatz von SnCl ₂ .

Tabelle III.

Nr.	Angew. Na ₂ S ₂ O ₃ g	Wasser- volumen ccm	BaSO ₄ - Niederschlag, durch Jod hervor- gebracht	BaSO ₄ - Niederschlag, durch Brom hervor- gebracht	Bemerkungen
<i>A.</i>					
1	0.1	10	Deutlich	Reichlich	In 30 Sek. Schwefelabscheidung.
2	0.01	10	Schwach	„	In 90 Sek. kein Schwefel.
3	0.001	10	Nichts	Deutlich	In mehreren Minuten kein Schwefel.
4	0.0005	10	„	Schwach	Kein Schwefel. SnCl ₂ notwendig.
5	0.0001	10	„	Sehr schwach	Kein Schwefel. SnCl ₂ notwendig.
<i>B.</i>					
1	0.1	10	Schwach	Reichlich	In 1 Min. keine Schwefelabscheidung.
2	0.01	10	Nichts	„	In mehreren Minuten keine Schwefelabscheidung.
3	0.001	10	„	Deutlich	Kein Schwefel.
4	0.0005	10	„	Schwach	Kein Schwefel. SnCl ₂ notwendig.
5	0.0001	10	„	Sehr schwach	Kein Schwefel. SnCl ₂ notwendig.

schlag gebildet hatte — mit Brom behandelt wurde. Bei den unter *A* verzeichneten Versuchen wurden vor dem Zusatz des Baryumchlorids einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt, bei den unter *B* stehenden war in gleicher Weise Essigsäure angewendet worden.

Der Vorteil, den die Anwendung von Essigsäure bietet, geht aus diesen Versuchen klar hervor und ebenso zeigen sie die große Genauigkeit, die durch den Zusatz von Stannochlorid zu erreichen ist, so daß noch kleine Bruchteile von Milligrammen leicht nachgewiesen werden können.

Sind relativ große Mengen von Thiosulfat neben geringen Mengen von Sulfit vorhanden, so haben wir es manchmal für vorteilhaft gefunden, so zu arbeiten, daß sogar die geringe Zersetzung der Thioschwefelsäure durch die Essigsäure vermieden wird; wir fällten dann zuerst mit Baryumchlorid in verdünnter ammoniakalischer Lösung. Hierdurch werden Baryumsulfat und Sulfit vom Thiosulfat getrennt und dann identifiziert — das Sulfat durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, das Sulfit durch Einwirkung von Jod auf das saure Filtrat vom Baryumsulfat. Nach der Filtration kann das Thiosulfat durch Jod und Brom, wie oben beschrieben, nachgewiesen werden.

Tabelle IV gibt die Resultate dieses Verfahrens.

Tabelle IV.

Nr.	Angewandt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g	BaSO_4 , durch Jod gefällt g	BaSO_4 , durch Brom gefällt g	Bemerkungen
1	0.1	Keins	Reichlich	
2	0.01	„	Sehr deutlich	
3	0.001	„	Ziemlich deutlich	SnCl_2 notwendig.
4	0.0005	„	Schwach	„ „
5	0.0001	„	Keins	

Die Probe auf Thiosulfat ist also bei dieser Methode nicht so scharf wie sonst, wahrscheinlich, weil Baryumthiosulfat durch das ausfallende Sulfat und Sulfit eingeschlossen wird.

Nachdem wir die Grenzen der Genauigkeit unserer Methode einzeln an Sulfit und Thiosulfat bestimmt hatten, waren unsere nächsten Versuche darauf gerichtet, die Arbeitsmethode auszuarbeiten für den Fall, daß beide Säuren zusammen vorhanden wären. Sulfate, welche fast immer in den Sulfiten vorhanden sind,

können natürlich leicht durch Behandlung mit einem Baryumsalz in saurer Lösung und Filtration entfernt werden. Sulfide dagegen würden, wenn sie nicht entfernt werden können, die Ausführung unserer Methode durchaus verhindern, da sie durch Jod oder Brom leicht zu Sulfiten, Sulfaten oder, wenn sich Schwefel ausscheidet, zu Thiosulfaten oxydiert würden. Im Laufe unserer Untersuchung fanden wir, daß bei dem Versuch, eine Mischung von frisch bereitetem Alkalisulfid und Sulfit zu neutralisieren, oftmals ein Schwefelniederschlag entstand. Nach der Entfernung von Sulfid und Sulfat waren wir überrascht, bei der Behandlung mit Jod kaum eine Spur Sulfit zu finden; als wir jedoch die Lösung mit Brom versetzten, erhielten wir eine starke Reaktion auf Thiosulfat. Es ist nun zwar wohl bekannt, daß sich beim Kochen von Sulfit mit Schwefel Thiosulfat bildet, doch schien es uns ziemlich ungewöhnlich, daß diese Reaktion so schnell und so vollständig verläuft.

Für die Entfernung des Sulfids vor der Prüfung auf Sulfit und Thiosulfat empfiehlt GREIG SMITH, Kohlensäure durch die Lösung zu leiten, bis das entweichende Gas nicht mehr Schwefelwasserstoff enthält. BLOXAM¹ machte jedoch darauf aufmerksam, daß dies Verfahren sehr zeitraubend und auch ungenügend ist; er selbst verwendete zur Entfernung des Sulfids ein Gemisch von Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak. Wir haben gefunden, daß ein Zusatz von Zinkacetat in schwach alkalischer Lösung denselben Zweck vollständig erfüllt. Das für unsere Arbeit verwendete Sulfid war frisch dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Natriumhydroxydlösung. Behandelte man einen Teil dieser Lösung, der noch alkalisch war, mit Zinkacetat im Überschuss und filtrierte das gebildete Zinkhydroxyd und -sulfid ab, so konnte im Filtrat durch Behandlung mit Jod und Brom, wie oben beschrieben, weder Sulfit noch Thiosulfat nachgewiesen werden; beim Kochen schwärzte der Dampf der Flüssigkeit Bleipapier nicht. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einiger Versuche, bei denen, nach Entfernung beträchtlicher Mengen Sulfid, in der beschriebenen Weise zunächst das Sulfat nach dem Ansäuern durch Baryumchlorid fortgeschafft und dann auf Sulfit und Thiosulfat geprüft wurde.

¹ *Chem. News* 72, 63.

Tabelle V.

Angewandt K_2SO_3 g	Angewandt $Na_2S_2O_3$ g	$BaSO_4$ -Fällung nach der Oxydation mit Jod	$BaSO_4$ -Fällung nach der Oxydation mit Brom
0.1	0.01	Reichlich	Stark.
0.1	0.001	„	Deutlich.
0.01	0.1	Stark	Reichlich.
0.001	0.1	Schwach	„
0.001	0.001	Ziemlich deutlich	Ziemlich deutlich.

Die Ausführung der von uns modifizierten Methode geschieht also folgendermaßen: Ungefähr 0.1 g der zu analysierenden Substanz werden in 10 ccm oder etwas mehr Wasser aufgelöst und mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxyd bis zur deutlichen aber schwachen Alkalinität versetzt. Die Lösung muß aus dem Grunde neutral oder schwach alkalisch sein, weil sonst leicht eine Schwefelabscheidung stattfindet. Zur alkalischen Flüssigkeit fügt man Zinkacetat in deutlichem Überschuss und filtriert. Der abfiltrierte Niederschlag wird in der gewöhnlichen Weise durch Übergießen mit Säure auf Schwefelwasserstoff geprüft. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Baryumchlorid versetzt und durch ein doppeltes Filter filtriert. Das Filtrat versetzt man bis zur dauernden Gelbfärbung mit Jodlösung und entfärbt es mit Stannochloridlösung, am besten nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, um die event. Bildung basischer Zinnsalze zu verhindern. Ein in diesem Stadium vorhandener Niederschlag zeigt Sulfit an. Nach der Filtration wird Bromwasser in geringem Überschuss zum Filtrat zugesetzt und dann nochmals mit Stannochlorid entfärbt. Der auf Zusatz von Brom entstehende Niederschlag zeigt an, daß in der ursprünglichen Substanz Thio-sulfat vorhanden war.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1898.

Die Trennung von Kobalt und Nickel durch Salzsäure.

Von

FRANKE STUART HAVENS.¹

E. PINERUÀ² hat eine quantitative Trennung von Nickel und Kobalt angegeben, welche analog ist der zur Trennung des Eisens von Aluminium benutzten Methode, die in einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium³ beschrieben wurde. Die Ausführung der Trennung geschieht folgendermaßen: Die Chloride von Kobalt und Nickel (0.3 bis 0.4 g) werden in einem kleinen Becherglase in wenig Wasser gelöst und sodann mit 10—12 ccm wässriger Chlorwasserstoffsäure und 10 ccm Äther versetzt; das Glas wird in einer Mischung von Eis und Wasser gekühlt, und in die Flüssigkeit bis zur Sättigung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das Kobalt, welches in Lösung bleibt, wird abdekantiert, und das unlösliche gelbe Nickelchlorid wird mit Äther, der in der Kälte mit Salzsäure gesättigt wurde, ausgewaschen. Das Nickel kann sodann nach bekannten Methoden am besten als Sulfat bestimmt werden. Der Autor giebt an, daß sein Verfahren sehr genaue Resultate giebt, doch bringt er keine experimentellen Belege. Schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit hatten meine Versuche über die Löslichkeit des Nickelchlorids in salzsäuregesättigtem Äther⁴ ergeben, daß ersteres zwar in dieser Mischung ziemlich unlöslich ist, jedoch nicht in solchem Grade, daß auf Grund dieser Unlöslichkeit sich eine quantitative Trennung basieren liefse. Seit dem Erscheinen PINERUÀ's Arbeit habe ich meine Versuche fortgesetzt, bin aber stets zu denselben Resultaten gekommen, wie die folgenden Daten zeigen.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Gazz. Chim. Ital.* 27, 56.

³ GOOCH und HAVENS, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 2, 416.

⁴ Der zu den Versuchen verwendete Äther war ebenso dargestellt wie der zur Trennung des Aluminiums von Eisen benutzte; praktisch ist er mit dem von PINERUÀ zur Fällung des Nickels angewendeten Präparat fast identisch.

Wenn eine Lösung von 0.2 g Nickelchlorid (frei von Eisen und Kobalt) in 7 ccm wässriger Salzsäure mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bei -2°C .¹ gesättigt wurde, so entstand kein Niederschlag. Fügte man jedoch ein gleiches Volumen Äther hinzu, und sättigte dann das Ganze wieder mit Salzsäure, so fiel ein gelber Niederschlag aus, doch blieb die Farbe der darüberstehenden Flüssigkeit tief grün.

Die Lösung wurde schnell über Asbest im Filtertiegel abgesaugt, und das klare Filtrat nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen. Das abgeschiedene Metall wog 0.0020 g und bestand aus reinem Nickel; denn nach dem Lösen in Salpetersäure gab es weder mit Rhodankalium noch mit Ferrocyanalium die Eisenreaktion, und weder das apfelgrüne Hydroxyd noch das schwarze Sulfid, die nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt waren, zeigten eine Spur von Kobalt bei der Prüfung in der Boraxperle. Es folgt aus dem beschriebenen Versuche also, daß unter den angegebenen Bedingungen das Nickelchlorid nicht völlig ausgefällt wird, und daß die grüne Farbe der Lösung von Nickel herührt, nicht aber, wie PINÉVA² annimmt, von Spuren von Eisen. Bei einem zweiten, dem beschriebenen ähnlichen Versuche, blieb eine Nickelchloridmenge, die 0.0018 g Metall entsprach, in Lösung. Es ergibt sich also, daß die Löslichkeit von Nickelchlorid in der Mischung von wässriger Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Äther so groß ist, daß ungefähr 0.0020 g metallisches Nickel auf je 14 ccm der Lösung kommen.

Ein weiterer Versuch, bei dem eine Chloridmenge, die 0.0020 g Metall entsprach, mit 14 ccm der Äther-Salzsäuremischung behandelt wurde, gab dasselbe Resultat; denn nachdem das Ganze bei niedriger Temperatur eine Stunde lang mit Salzsäuregas behandelt war, zeigte sich kein Niederschlag.

Wurde das auf dem Filtertiegel zurückgebliebene Nickelchlorid mit 40 ccm einer mit Salzsäuregas gesättigten Mischung gleicher Volumina Äther und wässriger Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, und das Waschwasser mit Schwefelsäure eingedampft, so erhielt man bei der Elektrolyse des Rückstandes einen Metallniederschlag von 0.0027 g.

¹ Die Abkühlung erfolgte durch Eintauchen des Becherglases in ein Gemisch von Eis und Kochsalz.

² l. c.

Obgleich *PINERVA* für die Fällung ein Gemisch von wässriger Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Äther vorgeschrieben hat, so verwendet er doch für das Auswaschen nur salzsäuregesättigten Äther. Bei meinen Versuchen fand ich, daß in dem letzteren das wasserhaltige Nickelchlorid praktisch unlöslich ist; denn als der Niederschlag mit 30 ccm dieser Lösung ausgewaschen wurde, gab die abgelaufene Flüssigkeit bei der Elektrolyse keinen Nickelniederschlag. Es schien daher möglich, eine vollständigere Fällung des Nickels dadurch herbeizuführen, daß man die zum Lösen des Chlorids verwendete Wassermenge auf ein Minimum reduzierte. Um dies zu prüfen, wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche ausgeführt.

Zunächst wurden Lösungen von Nickel- resp. Kobaltchlorid hergestellt, die sorgfältigst gereinigt und von allen Fremdmetallen befreit wurden. Zur Titerstellung führte man die Chloride in Sulfate über und unterwarf diese der Elektrolyse.

Gewogene Mengen der Chloridlösungen wurden in einem kleinen Becherglas zur Trockne verdampft, sodann der Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser (ca. 1 ccm) gelöst, 10—15 ccm Äther hinzugefügt, und dann das Ganze mit Salzsäuregas gesättigt, wobei das Gefäß durch Eintauchen in fließendes Wasser auf 15° C. abgekühlt wurde. Nachdem die Lösung völlig gesättigt war, saugte man das ausgefällte Chlorid über Asbest im Filtertiegel ab und wusch es mit einer vorher bereiteten, gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Äther; darauf wurde der Niederschlag wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure abgedampft und durch Elektrolyse das Nickel als Metall bestimmt. Das Kobalt im Filtrat wurde nach dem Abdampfen ebenfalls durch Elektrolyse bestimmt.

Die Versuche Nr. 1, 2 und 3 in der folgenden Tabelle zeigen, daß bei dem zuletzt geschilderten Verfahren das Nickel quantitativ gefällt wird; aus Nr. 2 und 3 geht außerdem hervor, daß in Gegenwart von wenigen Milligrammen Kobalt die Trennung dieses Metalles von geringen Mengen Nickel scharf ist. Der Nickelrückstand bei diesen Versuchen gab bei der Prüfung in der Boraxperle keine Reaktion auf Kobalt. Ist jedoch das letztere bis zu einigen Centigrammen vorhanden, wie in Nr. 4, 5 und 6, so schließt das Nickelchlorid, welches eine harte Masse bildet, Kobalt in solchen Mengen ein, daß es sogar durch sehr viel Waschflüssigkeit (100 ccm bei Versuch Nr. 6) nicht ausgewaschen werden konnte.

Nr.	Nickel, angewandt als wasser- halt. Chlorid	Nickel gefunden	Fehler	Kobalt, angewandt als wasser- halt. Chlorid	Kobalt gefunden	Fehler
	g	g	g	g	g	
1	0.0068	0.0066	-0.0002	—	—	—
2	0.0090	0.0090	0.0000	0.0030	—	—
3	0.0090	0.0091	+0.0001	0.0123	0.0127	+0.0004
4	0.0469	0.0490	+0.0021	0.0700	—	—
5	0.0468	0.0503	+0.0035	0.0700	—	—
6	0.0472	0.0493	+0.0021	0.0700	—	—

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs nach dem von PINERVA angegebenen Verfahren eine vollständige Fällung des Nickelchlorids nicht erzielt werden kann. Dagegen ist dieser Körper praktisch in reinem, mit Salzsäure völlig gesättigtem Äther unlöslich und kann auf Grund dieser Eigenschaft von ganz geringen Quantitäten löslicher Kobaltsalze getrennt werden. Sind jedoch von dem letzteren auch nur einige Centigramme vorhanden, so ist die Trennung nicht ausführbar, weil in dem festen Nickelchlorid Kobalt eingeschlossen wird. Es wäre nun allerdings vielleicht möglich, durch wiederholte Auflösung und Fällung das Nickelchlorid völlig vom Kobalt zu befreien, doch würde das Verfahren naturgemäfs umständlich und langwierig sein. —

Zum Schlusse möchte der Verfasser Herrn Professor Gooch für die freundliche Anregung seinen Dank auszusprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1898.

Referate.

Russische Referate.

Auszug aus dem Journal der russischen physico-chemischen Gesellschaft
im Jahre 1896/97.¹

(Žurnal russkago fisico-chimiceskago obscestva = J.)

Bearbeitet von B. KURILOFF.

1. Stöchiometrie der Lösungen.

Über eine Methode der tonometrischen Untersuchung der Lösungen berichtet PH. FOLKMANN (*J. [I] [1897] 29, 334–337*). Wenn zwei Lösungen verschiedener Zusammensetzung in eine Atmosphäre, die mit Dämpfen des Lösungsmittels fortwährend gesättigt ist, gesetzt sind, so absorbieren diese Lösungen bei sonst gleichen Bedingungen solche Mengen Lösungsmittel, die der relativen Dampfdruckerniedrigung der Lösungen entspricht. Die Menge des absorbierten Lösungsmittels sei („absolute Absorptionsgeschwindigkeit“ nach dem Verf.) in der Zeiteinheit v , und die Konzentration der Lösung p , dann ist $s = \frac{v}{p}$, wo s die „spezifische Absorptionsgeschwindigkeit“ bedeutet. Die „molekulare Absorptionsgeschwindigkeit“ ist $K = Ms$; es gibt dann das Verhältnis $\frac{K}{i} = \frac{Ms}{i} = C$, (C eine Konstante, die von den Versuchsbedingungen abhängt) die Möglichkeit, bei den parallelen Versuchen den Wert i und das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu ermitteln. Es sind nur wenige Versuche für die Prüfung der obigen Gleichung (wässrige Lösungen von Zucker, Citronensäure und Weinsäure) angestellt, doch scheinen sie nach dem Verf. für die weitere Ausarbeitung der Methode günstig zu sein.

P. BUSNIKOFF (*J. [I] 29, 488–523*) hat versucht, **aus den absorbierten Mengen des Wassers verschiedener Substanzen, event. aus den verlorenen Mengen des Wassers wasserhaltiger Verbindungen unter dem**

¹ Die Arbeiten aus anderen chemischen Zeitschriften, Dissertationen u. s. w. werden später referiert, wobei immer diejenigen Arbeiten besonders berücksichtigt werden sollen, die nur russisch veröffentlicht sind.

Einfluss von H₂SO₄ resp. CaCl₂ die Strukturformeln der Hydrate abzuleiten. Es wurde ein PLATTNER'scher Exsiccator genommen, das Wasser auf den Boden gegossen, in einer gewissen Entfernung vom Boden ein Gläschen mit Substanz gesetzt, und das Gläschen von Zeit zu Zeit gewogen. Die Zimmertemperaturschwankungen waren bei einigen Versuchen etwa 3° C. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse für H₂SO₄ zusammengestellt, und zwar bedeutet die erste Spalte die erhaltene Zusammensetzung des Gemisches und die zweite die dazu erforderliche Zeit in Stunden

	I	II		I	II
H ₂ SO ₄ .0.5H ₂ O	1.4		H ₂ SO ₄ .3 H ₂ O	16.2	
H ₂ SO ₄ .1. H ₂ O	3.9		H ₂ SO ₄ .3.5H ₂ O	19.8	
H ₂ SO ₄ .1.5H ₂ O	6.7		H ₂ SO ₄ .4.0H ₂ O	23.8	
H ₂ SO ₄ .2. H ₂ O	9.7		H ₂ SO ₄ .4.5H ₂ O	26.2	
H ₂ SO ₄ .2.5H ₂ O	12.8		H ₂ SO ₄ .5. H ₂ O	31.4	

Die Kurven, die die Zusammensetzung der gebildeten Systeme als Funktion der Zeit angeben, zeigen einen ziemlich regelmässigen Verlauf, doch lassen sich aber wohl einige Knicke nachweisen. Die Versuche mit geschmolzenem CaCl₂ zeigen, dass die Menge des absorbierten Wassers in ein und derselben Zeit einmal sich vergrößert, ein andermal sich vermindert. Die Versuche über den Wasserverlust des Systems CaCl₂ + H₂O lassen den Verf. schliessen, dass die Strukturformel des Hydrats CaCl₂.6H₂O CaCl₂(H₂O)(H₂O)(H₂O).(H₂O)(H₂O)(H₂O) sein muss.

Die **Hydrat-** resp. **chemischen Theorien der Lösungen** haben eine besondere Entwicklung bekommen. F. FLAWITZKY (*J.* [1] 29, 566—583) geht aus von der PLANCK'schen Formel für die Schmelztemperaturerniedrigung $T = M(\vartheta_0 - \vartheta) = 1.97 \frac{\vartheta_0^2 nM}{q n_0 M_0}$, wo ϑ_0 und ϑ die absoluten Schmelztemperaturen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz, q_0 die Schmelzwärme des Lösungsmittels, n und n_0 , M und M_0 die Zahl und das Gewicht der Moleküle der gelösten Substanz und des Lösungsmittels bedeuten. Nach RAOULT hat man für die Lösungen, die 1 g der gelösten Substanz auf 100 g des Lösungsmittels enthalten $nM:n_0M_0=1:100$, wenn n sich nicht ändert; wenn aber die Substanz in der Lösung zerfällt, bekommt man für die Menge der gelösten Substanz anstatt nM den neuen Wert $\frac{nM}{i}$ und im allgemeinen $\frac{nM}{i}:n_0M_0=1:100$,

woraus sich $i = \frac{nM \cdot 100}{n_0 M_0}$ ergibt. Nach dem Verf. hängt i nicht nur von der Änderung in dem letzten Verhältnis des Zählers, sondern auch von der Änderung des Nenners ab, da nämlich die chemischen Verbindungen sich zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz bilden. Wenn ein Hydrat von der Zusammensetzung $M + xM_0$ vorhanden ist, hat man die Gleichung $i = \frac{100n(M + xM_0)}{(n_0 - nx)M_0}$ und für $n=1$ $i = \frac{100(M + xM_0)}{(n-x)M_0}$ (1), $x = \frac{i n_0 M_0 - 100M}{i M_0 + 100M_0}$ (2) und für $100 M = n_0 M_0$ $x = \frac{(i-1)100M}{i M_0 + 100M_0}$ (3).

Es wurde vom Verf. x (Form. 3), die Zahl der Moleküle des Wassers, die ein Hydrat im Wasser enthält, aus den Werten von i berechnet und mit dem Wassergehalt in den Kryohydraten verglichen, z. B.:

x berechn.	x in Kryohydraten.
NaCl 2.9	10.7
KCl 3.3	17.0
KJ 8.2	8.4
KNO ₃ 3.6	48.0 und s. f.

Die Zusammensetzung x , die vom Verf. berechnet, ist entweder derjenigen der Kryohydrate gleich, oder jedenfalls kleiner.

Wenn man $0.0197 \frac{\vartheta_0^3}{\vartheta}$ durch $T_{\text{norm.}}$ berechnet, so bekommt man aus der Formel (3) (iM_0 annähernd = 0)

$$x = \frac{(i-1)100M}{100M_0} \text{ und } T = M(\vartheta_0 - \vartheta) = 0.0197 \frac{\vartheta_0^3}{q} \left(1 + x \frac{M}{M_0}\right) = T_{\text{norm.}} + x T_{\text{norm.}} \frac{M_0}{M} \quad (4)$$

Die Schmelzpunktserniedrigung ist also gleich der Summe von zwei Gliedern: das erste ist die molekulare GröÙe für die gelöste Substanz und das zweite diejenige für die Wassermoleküle, die das betreffende Hydrat bilden. Das zweite Glied zeigt, daß die molekulare Depression von jedem Wassermolekül dem Produkt seines Molekulargewichts mit der normalen Depression von 1 g der gelösten Substanz gleich ist. Die Depression ist der Zahl der Wassermoleküle proportional, aber nicht einem norm. Wert, und dieser Wert ist auf die Bildung der dissoziierenden Hydrate zurückzuführen, worin das Wasser sich in einem besonderen polymerisierten Zustande befindet; der Polymerisationsgrad ist $p = \frac{M}{M_0}$ gleich.

Die Hydrate, die im festen Zustande auftreten, sind in der Lösung durch die Depressionsbestimmungen nicht nachweisbar, da sie sich in einem besonderen Zustande der Vorbereitung zur Dissoziation befinden. Wenn $i=1$ ist, sind nach dem Verf. nur die normalen Hydrate in der Lösung, wenn aber i nicht gleich 1 ist, müssen in den Lösungen auch anormale Hydrate vorkommen, und auf solche Weise soll der „künstliche“ Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten verschwinden.

Die zweite **chemische Theorie der Lösungen** ist von A. JAKOWKIN (*J. [1] 29, 3*) gegeben. Die Reaktion $\text{KJ}_3 \rightleftharpoons \text{KJ} + \text{J}_2$ in der wässerigen Lösung läßt sich auf folgende Weise verfolgen. Wenn die Menge des freien Jods α , diejenige des gesamten Jods A , die Menge KJ_3 $A - \alpha$ und diejenige des freien Jodkaliums $\alpha' - (A - \alpha)$ ist, wo α' die gesamte Menge des Jodkaliums, so bekommt man als Gleichung der Gleichgewichtsisotherme

$$\alpha[\alpha' - (A - \alpha)] = kv(A - \alpha) \text{ oder } \frac{\alpha}{A} \left[a - \frac{A - \alpha}{A} \right] = kv \frac{A - \alpha}{A} \quad (1), \text{ wo } a = \frac{\alpha'}{A}.$$

Die GröÙe $\frac{\alpha}{A}$ ist der Dissoziationsgrad von KJ_3 und ist aus dem Verteilungskoeffizienten von J zwischen Wasser und einem anderen nicht mischbaren Lösungsmittel zu bestimmen. Wenn die Jodkonzentrationen in Wasser $\delta, \delta', \delta'', A$, und diejenigen im anderen Lösungsmittel $\alpha, \alpha', \alpha'', A$ sind, so bekommt man den Verteilungskoeffizienten $A = \frac{\delta}{\alpha} = \frac{\delta'}{\alpha'} = \frac{\delta''}{\alpha''} = \frac{A}{A}$. (Diese Gleichung ist nur dann richtig, wenn in beiden Lösungsmitteln dieselben Molekülgattungen der gelösten Substanz vorhanden sind. (Ref.!) Die letzte Gleichung giebt den

Wert für den Dissoziationsgrad $x = \frac{\alpha}{A} = \frac{\delta}{A}$ (2). Der Dissoziationsgrad ist also gleich dem Verhältnis der Konzentrationen des Jods im zweiten Lösungsmittel bei und ohne Anwesenheit der zweiten Substanz, die durch die Dissoziation entstanden ist, wobei die Konzentration des Jods im Wasser dieselbe bleiben muß.

Die Gleichungen (1) und (2) können als Basis der chemischen Theorie der Lösungen betrachtet werden. Wenn ein wasserhaltiger Körper in Wasser gelöst ist, zerfällt er nach folgendem Schema: $S \cdot H_2O \rightleftharpoons S + H_2O$. Die Menge des freien Wassers ist in diesem Falle α , diejenige des Hydrats $A - \alpha$ und diejenige der entwässerten Substanz $S = \alpha' - (A - \alpha)$. Die Gleichung (1) stellt also die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme für diesen Fall dar. Wenn ein Hydrat n Moleküle Wasser enthält, spaltet sich zuerst ein erstes Molekül des Wassers ab, weiter ein zweites u. s. f.

Der Dissoziationsgrad $\frac{\alpha}{A}$ ist gleich dem Verhältnis der Dampfspannungen der Lösung bei und ohne Anwesenheit der gelösten Substanz, d. h. dem Verhältnis der Dampftensionen der Lösung und des reinen Lösungsmittels.

Die Gleichung (1) nimmt, wenn

$$\frac{\alpha}{A} = \frac{\delta}{A} \text{ ist, die Form an: } \frac{\delta}{A} \left(a - \frac{A - \delta}{A} \right) = 0.018k \frac{A - \delta}{A},$$

wo 0.018 ein Volumen im Liter eines Wassermoleküls bedeutet. Bei den stark verdünnten Lösungen ist $\frac{\delta}{A} = 1$ und daher $\frac{A - \delta}{A} = \frac{\alpha}{1 + \beta} = \frac{n}{N(1 + \beta)}$, wo $\beta = 0.018k$ und a das Verhältnis der freien Säure zur gesamten Menge des Wassers ist. Der Verf. macht die Annahme, daß die Größe β von der chemischen Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz abhängt, wobei bei sehr verdünnten Lösungen diese Größe gleich Null ist, d. h. keine chemische Wirkung existiert.

Bei solcher Annahme ist die obere Gleichung $\frac{A - \delta}{A} = \frac{n}{N(1 + \beta)} = \frac{n}{N}$ zu schreiben und man bekommt das RAOULT'sche Gesetz. Es läßt sich weiter schon auf gewöhnliche Weise das VAN'T HOFF'sche Gesetz $p v = RT$ für die Lösungen ableiten; für konzentriertere Lösungen ist $p v(1 + \beta) = RT$ zu schreiben. Die Größe β ändert sich beim Übergang von einem Hydrat zum andern und läßt daher bei besonders sorgfältiger Arbeit die „Knicke“ beobachten, die Prof. D. MENDELEJEFF und PICKERING bei den Bestimmungen der spezifischen Gewichte der Lösungen besonders gut gelangen.

Der Verf. schließt seine Abhandlung mit folgenden Worten: „Die Lösungen sind chemische Verbindungen im Dissoziationszustand. Was in den Händen von BERTHELOT eine Hypothese war, wandelte sich durch die Versuche von MENDELEJEFF und PICKERING in eine Theorie um, was früher eine Theorie war, verspricht in der nächsten Zukunft eine unzweifelhafte Thatsache zu werden.“

2. Stöchiometrie krystallisierter Körper.

Sehr viele Beobachter bemühen, sich die auftretenden Krystalle aus den gesättigten Lösungen verschiedener Salze bei verschiedenen Temperaturen auskrystallisieren zu lassen und dann nach der Analyse zu entscheiden, wieviel Hydrate

existieren, und welche Zusammensetzung einem gegebenen Salze zukommt. P. ORLOFF (*J. [I]* [1896] 28, 715–774) hat die Lösungen von NaCl in dieser Hinsicht untersucht, besonders die **Änderung der Krystallisationsform des Natriumchlorids in Bezug auf den Gehalt und einige Eigenschaften der wässrigen Lösungen, aus welchen die Krystalle sich abscheiden**. Das Hydrat $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (zum ersten Male von LÖMITZ *Ann. Chim. Phys.* 22, 27 beschrieben) stellt nach dem Verf. in der Kälte bei langsamer Krystallisation sechseckige Tafeln und bei schneller Krystallisation sechseckige oder rhombische Perlmuttertafeln dar. Das Hydrat zerfällt etwa bei $5-10^\circ$ unter Wasserverlust und Abscheidung der kubischen Krystalle von NaCl. Was das Krystallhydrat mit $10\text{H}_2\text{O}$ von MENDELEJEFF anlangt, so ist es dem Verf. nicht gelungen, dieses Hydrat zu finden. Die Lösung, die der Zusammensetzung $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ entspricht, zeigt keine totale Erstarrung, und die Schmelze hat auch verschiedene Zusammensetzung. Die folgenden, zu den Lösungen von NaCl zugesetzten Substanzen zeigen einen Einfluss auf die Krystallisationsform des Natriumchlorids, (von denen viele nach FETTERS Untersuchung (*Zeitschr. phys. Chem.* [1892] 9, 267–322) keine Wirkung in dieser Hinsicht ausüben), Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 , Cr_2Cl_6 , MnCl_2 , NiCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2 , SbCl_3 , BiCl_3 , Na_2HPO_4 , H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (bei der Anwesenheit von $\text{P}(\text{OH})_3$), $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, sowohl Harnstoff als Glycocol). In allen diesen Fällen giebt die Substanz, die in Lösung zugesetzt ist, entweder mit dem Lösungsmittel eine Verbindung (Hydrate), oder mit der gelösten Substanz (Doppelverbindungen mit NaCl).

Nach N. WOROBIEFF (*J. [I]* 28, 458–460) scheidet sich ein **Hydrat von Cadmiumchlorid mit $2\text{H}_2\text{O}$** aus einer bei 100° konz. Lösung als ein weißes, krystallinisches Pulver ab. Dieselben Krystalle bekommt man auch beim Einengen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Abkühlen der Lösung, die 50% Salz enthält, bis -14° werden neue Krystalle abgeschieden, die zwischen Filtrierpapier abgepresst, der Formel $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Diese Krystalle schmelzen etwa bei $+21^\circ$ und bei $21.5^\circ-22^\circ$ spalten sie sich unter Bildung von $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

E. LUBARSKI (*J. [I]* 28, 460–470) hat die **Hydrate des Calciumjodids und des Calciumbromids mit $6\text{H}_2\text{O}$** untersucht. Calciumbromid wurde durch Behandeln 32%ig. HBr mit CaCO_3 erhalten. Die warme Lösung wurde durch die Filtration von überschüssigem CaCO_3 abgetrennt und gab beim Abkühlen die Krystalle $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Schmelztemperatur liegt bei 34.2° und die Siedetemperatur bei $149-150^\circ$. Nach derselben Methode, durch Behandeln der wässrigen HJ mit CaCO_3 , wurde das Hydrat der Zusammensetzung $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Es war nach dem Verf. unmöglich, die Schmelztemperatur zu bestimmen (Schwankungen von 37° bis 47°) und der Verf. vermutet, daß es sich hier um eine Zerspaltung unter Bildung des niederen Hydrats handelt. Die Formeln von TASHLEY (*Compt. rend.* 122, 82) $\text{CaJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrJ}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ betrachtet der Verf. als unrichtig. Die folgende Tabelle stellt die Zusammenstellung der Schmelz- event. Siedetemperaturen der verschiedenen Hydrate dar:

	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Schmelztemp.	29.5°	34.2°	etwa 42°
Siedetemp.	$129-130^\circ$	$149-150^\circ$	etwa 160° .

Weiter hat der Verf. die **Hydrate der Haloidsalze des Zinks** (*J.* [I] 28, 470—476) untersucht. Es wurde für die Darstellung des **Zinkchlorids** chemisch reines, granuliertes Zn genommen und in 25% HCl gelöst, wobei eine Lösung von Platinchlorid zugefügt worden war, um die Löslichkeit des Zinks zu beschleunigen. Die Lösung wurde in einem Exsiccator so lange eingeeengt, bis in einer Probe bei -21° die Krystallisation beginnt. Es wurde dann die ganze Menge der Lösung in der Kälte der Krystallisation überlassen. Die abgetrennten rhombischen Tafeln $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fangen etwa bei $+4^{\circ}$ oder $+5^{\circ}$ zu schmelzen an und geben bei $+9^{\circ}$ eine homogene Flüssigkeit. Sie sind sehr hygroskopisch und scheinen nicht im stande zu sein, ein niederes Hydrat zu geben. Die Lösung des **Zinkbromids** wurde durch die Reaktion der wässrigen HBr mit $\text{Zn}(\text{CO}_3)$ erhalten. Das Hydrat $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert nur beim Zusatz zur gesättigten Lösung der Krystalle von $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Schmelztemperatur des Hydrats liegt bei etwa -2° oder -3° , wobei sich nach Vermutung des Verf. ein niederes Hydrat abscheiden soll. In ganz analoger Weise wurde aus der Lösung von ZnJ_2 (durch Behandeln von Zn mit J unter Wasser dargestellt) ein Hydrat $\text{ZnJ}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Letzteres schmilzt bei -7° unter Abscheidung des niederen Hydrats, da die homogene Flüssigkeit sich nur bei $+29^{\circ}$ bildet.

Für **Cadmiumsulfat** sind folgende Hydrate beschrieben. $2\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dem letzten Hydrat sind verschiedene Formeln gegeben: nach STROHMAYER $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und nach RAMELSBERG $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. N. WOROBIEFF (*J.* [I] 28, 452—458) hat möglichst reines Salz verwendet, und bei gewöhnlicher Temperatur beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator monoklinische Krystalle bekommen, die der Formel $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ genau entsprechen. Dieselbe Krystallisation tritt bei den Temperaturen $10-15^{\circ}$ ein, bei $103-104^{\circ}$ zerfallen die Krystalle unter Bildung des Hydrats $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und bei -20° vermutet der Verf. ein Kryohydrat. (F. MYLIUS und R. FUNK (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1897] 30, 824) haben die Existenz des Hydrats $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bewiesen, Umwandlungstemperatur etwa 4° . Ref.)

Es war bis jetzt ein **Hydrat für Aluminiumchlorid mit $9\text{H}_2\text{O}$** unbekannt. E. LUBARSKI (*J.* [I] 28, 476—478) hat die Lösung AlCl_3 durch die Reaktion zwischen HCl und Aluminiumhydrat dargestellt. Diese Lösung giebt beim Ausrystallisieren bei Zimmertemperatur ein Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$. Die Mutterlauge bei der Temperatur $+2^{\circ}$ bis -8° scheidet die Krystalle $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ab. Der Zersetzungspunkt dieses Hydrats liegt etwa bei $+20^{\circ}$, wobei das Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$ sich abspaltet.

LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [VII] [1894] 2, 103) hat die Dissoziationsspannung des Hydrats $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht, und die Existenz eines Hydrats mit $1\text{H}_2\text{O}$ bei $103-104^{\circ}$ vermutet. Dieses **Hydrat des Manganbromürs** hat KUSNETZOFF (*J.* [I] 29, 330—333) beim Abdampfen der Lösung und beim langsamen Abkühlen erhalten. Es sind schöne, intensiv rote prismatische Krystalle, welche bei etwa 64° in eine Lösung und ein rotes Pulver zerfallen. Bei dem Ausrystallisieren bei -14° bekommt man ein Hydrat $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das bei Zimmertemperatur in $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Lösung zerfällt.

Nickelbromür giebt bekanntlich (*Ann. Chim. Phys.* [1830] 44, 389) ein Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$. J. BOLSCHAKOFF (*J. [I]* 29, 326—330) hat die Lösung von Nickelbromür durch Einwirkung des metallischen Nickels auf Br unter Wasser dargestellt und aus der grünen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur schmutzigrüne Krystalle von der Zusammensetzung $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisiert. Bei 28.5° tritt die Zersetzung des Hydrats ein, wobei schmutziggelbe Krystalle des Hydrats mit $3\text{H}_2\text{O}$ sich abscheiden. Bei niederen Temperaturen läßt sich noch ein Hydrat mit $9\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisieren (hellgrüne Prismen).

Die Untersuchungen vieler anorganischer Verbindungen lassen bekanntlich oft sehr merkwürdige Eigenschaften beobachten, als Beispiel dazu diene die Untersuchung von A. SPERANSKY (*J. [I]* 28, 329—334) über **Chromrhodanid**. Diese Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt. Die Lösung von Baryumrhodanid wurde mit überschüssigem Chromsulfat erwärmt, abfiltriert und mit Äther geschüttelt. Nach dem Verf. ist Chromrhodanid in Äther löslich und läßt sich nach dieser Methode am bequemsten darstellen. Die Analyse der erhaltenen Substanz wurde auf folgende Weise ausgeführt: der Äther wurde abdestilliert, die Substanz bei $105\text{--}110^\circ$ bis zum konstanten Gewicht getrocknet und nach starkem Glühen als Chromoxyd gewogen. Chromrhodanid ist eine grüne, amorphe Substanz, die sich nach dem Trocknen bei 80° schnell, nach Trocknen bei $105\text{--}110^\circ$ langsam in Wasser löst. Die Lösungen in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester sind weinrot gefärbt; die wässerige Lösung giebt in der Kälte mit AgNO_3 , NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ keinen Niederschlag. Diese Reaktionen lassen vermuten, daß diese Substanz in Wasser elektrolytisch nicht gespalten ist. Die Bestimmungen der Leitfähigkeit haben einen sehr kleinen Wert von 6.75 bis 14.16 gegeben und also diese Vermutung bestätigt. Infolge dieses Resultats war es möglich, das Molekulargewicht der Verbindung aus den Depressionsbestimmungen zu erhalten und die Formel $\text{Cr}(\text{CNS})_3$ anzugeben.

Chromrhodanid bildet komplexe Salze des Typus $\text{Cr}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{RCNS}$, z. B. $\text{Cr}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$, $\text{Cr}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{AgCNS}$. (Die molekulare Schmelzpunktniedrigung, wenn diese Salze als komplexe zu betrachten sind, muß 74.4 gleich sein, der Versuch hat die Werte von 60.44 bis 80.52 für $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6$ gegeben.)

Die **kolloidale Wolframsäure** ist von GRAHAM beschrieben. A. SABANEJEFF (*J. [I]* 29, 243—249) sucht zu beweisen, daß diese Substanz überhaupt nicht existiert. Wenn man der 5%igen Lösung des wolframsauren Natriums die Salzsäure allmählich bis zur neutralen Reaktion zugefügt hat und dieses Gemisch der Dialysis unterwirft, so bekommt man nach GRAHAM nach 3-tägiger Dialysis die reine Säure. Der Verf. hat dieselben Eigenschaften der Säure beobachtet, die von GRAHAM beschrieben sind. Die Analyse aber hat gezeigt, daß diese Substanz nichts anderes als wolframsaures Natrium von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$ ist. Die Lösungen dieses amorphen Salzes sind sehr ähnlich den Lösungen des krystallisierten Salzes derselben Zusammensetzung. Das kolloidale Salz hat nur die kleinere Depression und kleinere Leitfähigkeit. Die Daten für die Schmelzpunktniedrigung des Wassers beim Zusatz von beiden Salzen sind folgende:

Krystallisiertes Salz			Amorphes Salz		
<i>c</i>	<i>t</i>	<i>i</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>i</i>
4.6758	0.146	1.62	4.7178	0.130	1.43

und die Daten für die Leitfähigkeit:

Krystallisiertes Salz		Amorphes Salz	
ν	μ	ν	μ
16	135.5	16	125.2
32	146.6	32	137.5
64	159.9	64	150.6
128	176.8	128	166.9
256	195.5	256	185.5
512	214.3	512	207.6
1024	233.1	1024	232.1.

Die Lösungen beider Modifikationen geben keinen Niederschlag beim Zusatz von verdünnter Salzsäure; der Niederschlag bildet sich nur beim Zufügen konzentrierter Säuren und beim Erwärmen. Die beiden Salze sind nach dem Glühen nicht mehr in Wasser löslich, nur nach dauernder Erwärmung in Berührung mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren; die Lösung ergibt die krystallisierte Modifikation (vergl. *Z. anorg. Chem.* 14.)

In einer Arbeit „über einige physikalische Eigenschaften der Phospho-12Wolframsäure“ hat A. SOBOLEFF (*J.* [1] 28, 186—206) ein interessantes Verhalten solcher Systeme beschrieben. Die chemischen Eigenschaften charakterisieren diese Verbindung als eine „Doppelsäure“, die physikalische aber als eine „komplexe Säure“. Diese Substanz wurde nach der Methode von SPRENGER (*Zeitschr. pr. Chem.* [2] 22, 418 erhalten: Ag_2WO_4 wurde bei der Anwesenheit der berechneten Menge H_3PO_4 mit Salzsäure erwärmt, oder es wurde zuerst das Natronsalz (durch Erwärmen von Na_2HPO_4 mit Na_2WO_4 und HCl) der Säure bereitet und über das Barytsalz zur freien Säure durch H_2SO_4 gelangt. Die freie Säure, auch ihre Baryt- und Natronsalze, wurden analysiert, und zwei Hydrate, die auftreten können, bewiesen: $3\text{H}_2\text{OP}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + 42\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{H}_2\text{OP}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + 36\text{H}_2\text{O}$. Beide Hydrate entsprechen zwei verschiedenen Krystallisationsformen. Die freie Säure sowohl als ihre Salze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der Säure sind beständiger, als diejenigen der Komponenten. Die Wolframsäure zerfällt bei 50° , die Phospho-12Wolframsäure zerfällt nicht, auch bleibt sie beständig beim Zusatz von Mineralsäuren, sogar beim Kochen. Dialysis zeigt, daß man nach genügend langer Zeit die Phosphorsäure von Wolframsäure vollständig abtrennen kann (die Phosphorsäure diffundiert schneller als die Wolframsäure). Die chemischen Reaktionen der Phospho-12Wolframsäure beweisen, daß es sich hier um die Reaktionen der Komponenten handelt.

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Gewichte der krystallisierten Phospho-12Wolframsäure und der krystallisierten Wolframsäure nebst ihren Natronsalzen zusammengestellt:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	4.68	$(\text{H}_2\text{O})(\text{WO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3.93
$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	4.73	$(\text{Na}_2\text{O})(\text{WO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.04

Das Molekulargewicht der untersuchten Säure (nach Schmelzpunktniedrigung ev. nach Siedetemperaturerhöhung) ändert sich mit der Konzentration von 386 bis 1012.2, das Molekulargewicht der Wolframsäure schwankt aber zwischen 365 bis 557.9, und wenn man die Depression der Phospho-12Wolframsäure nimmt und bei derselben Konzentration mit derjenigen der Summe der Komponenten vergleicht, da bekommt man, daß der erste Wert kleiner als der

zweite ist. Die Leitfähigkeit der Phospho-12Wolframsäure ist nur sehr wenig größer, als diejenige der Phosphorsäure allein und viel kleiner als die Summe der Komponenten.

Alle diese Eigenschaften zeigen, nach Bericht des Referenten, daß es möglich ist, die untersuchte Säure als Additionsprodukt zu betrachten (in vollständiger Analogie z. B. mit den Eigenschaften eines typischen Additionsproduktes wie β -Naphtholpikrat). Der Verf. betrachtet die Säure als eine „komplexe“ Säure, aber mit chemischen Eigenschaften der Doppelsäure, das gerade entspricht den Eigenschaften eines Additionsproduktes.

3. Die künstliche Darstellung in der Natur vorkommender Mineralien.

Nach GILHARDT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 3624) kann Soda durch die Reaktion zwischen Calciumkarbonat und Natriumsulfat bei der Anwesenheit von Kohlensäure entstehen, wobei man für die Abscheidung des Calciumsulfats sowie des Calciumkarbonats Alkohol verwenden muß. TANATAR (*J. [I]* 28, 376—384) hat eine Untersuchung vorgenommen, um zu entscheiden, ob diese Reaktion ohne Zusatz von Alkohol vor sich geht. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Die verschiedenen Mengen von Natriumsulfat wurden in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst, die bekannte Menge des frisch abgetrennten Calciumkarbonats zugefügt, und die Kohlensäure bis zur Sättigung des Gemisches etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden durchgeleitet. Die Flasche mit dem Gemisch wurde dann 2—3 Tage stehen gelassen, von Zeit zu Zeit geschüttelt, und Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung wurde filtriert, für die Abscheidung von Calciumkarbonat gekocht, und die Menge von Soda in der Lösung und von CaCO_3 im Niederschlag durch Titration ermittelt. Die folgende Tabelle stellt die Resultate einiger Versuche dar:

	Genommene Menge der reagierten Substanz auf 1 Liter		Dauer der Reaktion in Stunden	Menge in Gramm der Substanz nach der Reaktion		
	CaCO_3	Na_2SO_4		Na_2CO_3	CaCO_3	NaHCO_3
1	20	0	48	0.015	—	—
2	4	0	24	0.010	0.7	—
3	4	4	48	0.030	1.21	1.243
4	10	5	48	0.127	1.2	1.377
5	10	6	96	0.185	1.2	1.470
6	—	—	—	—	—	—
10	10	20	20	0.477	1.65	2.688

Auf Grund dieser Versuche vermutet der Verf., daß Soda in der Natur wirklich durch die Reaktion zwischen Na_2SO_4 und CaCO_3 bei Anwesenheit der Kohlensäure in der Luft entstehen kann. Um diese Reaktion bei starker Verdünnung der Lösung und beim Abtrennen der Kohlensäure nicht zurückgehen zu lassen, ist Abscheidung von CaCO_3 notwendig und schnelles Abtrennen von Soda, was in der Natur vor sich geht.

MELIKOFF hat den Einfluss der kolloidalen Substanzen auf die **Bildung von Soda** untersucht (*J.* [I] 28, 307—311) und 551—555). Es wurden z. B. 300 g Lösung von NaCl und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ von solcher Konzentration genommen, daß die Lösung nach Zusatz von 300 g kolloidalen Aluminiumhydrats noch 3% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und 3% NaCl enthalten mußte. Diese Reaktionsmasse wurde eine Woche lang von Zeit zu Zeit mit CO_2 behandelt; beim Abfiltrieren wurde in der ersten Portion des ablaufenden Wassers kein Soda gefunden, aber beim weiteren Waschen des kolloidalen Niederschlages, der vermutlich mehr Na_2CO_3 als NaCl absorbiert hatte, wurde dann zum Schluß im Filtrat Soda nachgewiesen, wenn die Menge des Chlorids am kleinsten geworden war. Auf die Sodabildung sind nach Versuchen des Verf. die Zeit, die Menge des Kolloids und die Konzentration der Lösung von großem Einfluss. Es wurde bei denselben Versuchsbedingungen bei der Reaktion zwischen NaCl und CaCO_3 , sowohl als auch zwischen diesem und Na_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nachgewiesen.

4. Analytische Methoden.

WL. WORMS (*J.* [I] 28, 432—452) hat die verschiedenen Substanzen, die zur **Bestimmung des Titers der Säuren**, und **W. PAWLOFF** (*J.* 28, 621—646) die Substanzen, die zur **Bestimmung des Titers des Kaliumpermanganats** geeignet sind, geprüft. Bei der Bestimmung des Titers der Säuren kann man Säuren Na_2CO_3 , $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit gleichem Erfolge benutzen; anstatt auf freier Flamme zu glühen, muß man NaHCO_3 bis zum konstanten Gewicht bei 150° trocknen. Oxalsäure, die aus 2% HCl und dann aus Wasser umkristallisiert ist, ist von Salzen frei und zur Titerbestimmung geeignet. (Oxalsäure, genau mit $2\text{H}_2\text{O}$, ist durch Abpressen zwischen Filtrierpapier zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftzutritt bleibt ihr Gewicht viele Tage lang konstant; wenn beim Abpressen Wasser übrig geblieben ist, so geht dies schon nach einem Tage bei Luftzutritt und gewöhnlicher Temperatur fort und es bleibt dann reine Oxalsäure mit $2\text{H}_2\text{O}$ zurück.) Borax hat seine Vorzüge: diese Substanz ist am leichtesten rein zu erhalten. Die auskristallisierte Substanz soll man zwischen Filtrierpapier abpressen und nötigenfalls ein paar Tage dem Luftzutritt bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, ihre Lösungen sind beständig. Für die Kontrollversuche kann man auch HCl event. H_2SO_4 mit NH_3 behandeln, und die gebildeten Salze bis zum konstanten Gewicht bei 100° trocknen und wägen.

Für die Bestimmung **des Titers des Kaliumpermanganats** giebt **PAWLOFF** Natriumoxalat den Vorzug, das aus Natriumalkoholat und Oxalsäure darzustellen ist. Oxalsäure selbst sowie ihre Salze können auch für die Zurücktitration des Kaliumpermanganats benutzt werden; das gebildete Mangansuperoxyd reagiert mit Oxalsäure bei $30\text{—}40^\circ$ sehr leicht. Das normale Bleisalz der Oxalsäure bekommt man durch Behandeln von essigsaurem Blei mit Essigsäure und Oxalsäure (Stoll'sche Methode, *Frankl. Zeitschr.* 1879, 600) und nach dem Verf. durch Digerieren mit Oxalsäure. Der Verf. betont weiter, daß die Lösungen des Kaliumpermanganats jahrelang ohne merkliche Änderungen aufbewahrt werden können.

Die Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper im Jahre 1897.

Bearbeitet von ARTHUR ROSENHEIM.

Analyse der Metalloide und ihrer Verbindungen.

Wasserstoff: Bericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung, von R. EMMERICH (*Forsch.-Ber. über Lebensmittel* 4, 177).

Gruppe der Halogene.

Chlor, Brom, Jod: Zum Nachweis von Halogenen in organischen Haloiden erhitzen KASTLE und BEATTY (*Amer. Chem. Journ.* 19, 412—414) 0.1 g der Substanz mit 0.5 g eines Gemisches von Kupfernitrat und Silbernitrat auf Rotglut und finden in dem gelösten Schmelzgut die Halogensilberverbindungen. H. BAUBIGNY (*Compt. rend.* 125, 654—657) weist geringe Mengen Brom mit Fluoresceinpapier nach, das durch Spuren freien Bromes die Färbung von Eosinrot erhält. W. HOWALD (*Zeitschr. phys. Chem.* 23, 209—225) macht Angaben über den Nachweis von Jod in Haaren. A. SEYDA (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 3, 359—364) über die Auffindung des Jods in einigen organischen pharmazeutischen Präparaten.

H. BAUBIGNY und P. RIVALS (*Compt. rend.* 124, 859—862; 125, 527—530, 607—610) begründen eine quantitative Trennungs- und Bestimmungsmethode von Chlor und Brom auf der Beobachtung, daß Kupferbromid schon in der Kälte durch Kaliumpermanganat vollständig unter Entwicklung von freiem Brom oxydiert wird, während Kupferchlorid nicht verändert wird. Zur Verwertung dieser Thatsache wird ein Gemisch der Alkalihalogenide mit Kupfersulfat versetzt, und nach Zugabe von Permanganatlösung das frei werdende Brom entweder in Kalilauge aufgefangen und direkt bestimmt oder unter Entweichen nach vorheriger Bestimmung des Gesamthalogengehaltes indirekt berechnet. Durch ausgedehnte Versuchsreihen sind die notwendigen Konzentrationsbedingungen festgestellt.

T. GIGLI (*Chem.-Ztg.* 21, 719) vereinfacht die Fresenius'sche Methode zur Bestimmung der Halogene derartig, daß er einerseits Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber zusammen wägt, diese dann durch Glühen im Chlorstrom in Chlorsilber überführt und andererseits Jod direkt als Palladiumjodür bestimmt. Die Werte für Chlor und Brom ergeben sich dann nach der Berechnung der indirekten Analyse.

Über die Zersetzung von Merkurochlorid und die Bestimmung von freiem Chlor, von J. BHADURI (*Z. anorg. Chem.* 13, 407—411).

Über die Trennung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Acetaten, Sulfaten und Nitraten, von P. JANNASCH und E. KÜLTZ (*Z. anorg. Chem.* 15, 66—67).

Über die direkte Trennung und quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen, von P. JANNASCH und E. KÜLTZ (*Z. anorg. Chem.* 15, 68—70).

Zur Bestimmung von Jodwasserstoffsäure in Jodtinktur entfärbt RICHARD (*Rev. chem. anal. appli.* 5, 250—251) dieselbe vorsichtig mit Thiosulfatlösung, giebt dann einige Tropfen Kaliumjodatlösung hinzu, die sich mit der vorhandenen Jodwasserstoffsäure umsetzt und titriert das nunmehr frei gewordene Jod.

Einige Bemerkungen über Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt, von J. SJÖQVIST (*Zeitschr. klin. Med.* 32, 451—465).

Die Anwendung der Jodsäure bei der Analyse von Jodiden, von F. A. GOOCH und C. F. WALKER (*Z. anorg. Chem.* 14, 423—431).

Zur quantitativen Bestimmung von Perchlorat im Salpeter erhitzt F. WINTELER (*Chem.-Ztg.* 21, 75—76) die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr über 200°, wobei sowohl Überchlorsäure wie Chlorsäure quantitativ in Chlorwasserstoffsäure übergehen.

Fluor: Zum Nachweis von Fluor in Boraten oder Silikaten befeuchtet F. A. REICH (*Chem.-Ztg.* 20, 985) das bei der bekannten Fluorprüfung anzuwendende Uhrglas mit einem Wassertropfen, in dem sich Kieselsäure bezw. Borsäure beim Entweichen der Kieselfluorwasserstoffsäure bezw. Borfluorwasserstoffsäure ausscheidet.

Gruppe des Sauerstoffes.

Sauerstoff: Über die Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft und in wässriger Lösung, von D. A. KREIDER (*Z. anorg. Chem.* 13, 418).

G. ROMJN (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 658) empfiehlt zur Ausführung seines Verfahrens zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes (*Z. anorg. Chem.* 15, 373) die Anwendung einer beiderseits durch Hähne abgeschlossenen Pipette. A. LEVY und F. MARBOUTIN (*Compt. rend.* 124, 959) bestimmen den im Meerwasser gelösten Sauerstoff, indem sie den nicht oxydierten Überschufs von zugesetztem Eisenoxydsalz mit Bichromatlösung titrieren. Die sonst anwendbare Titration mit Permanganatlösung ist hier wegen des starken Chlorgehaltes nicht statthaft. O. PFRIFER (*Journ. Gasbel. Wasserver.* 40, 354) bestimmt den Sauerstoffgehalt des Leuchtgases kolorimetrisch mittels Pyrogalllösung.

Schwefel, Selen, Tellur: C. GLASER (*Chem.-Ztg.* 21, 40) empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten das schon früher von ihm angegebene Aufschlußverfahren mittels Natriumsuperoxyd. Bei Anwendung hinlänglicher Mengen des Superoxyds wird die Bildung von einfachem Schwefeleisen vermieden. Der Rückstand an Eisenoxyd ist in Bromsalzsäure zu lösen und auf einen Schwefelgehalt zu prüfen. A. NOAILLON (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 351) oxydiert ca. 1.25 g der feingepulverten Schwefelkiese und Blenden mit 10 ccm einer 30%igen Natriumchloratlösung und ebensoviel Salpetersäure, 1.40, in der Kälte. Nach Beendigung des Aufschlusses wird mit Salzsäure abgedampft, mit Ammoniak schwach übersättigt, auf 500 ccm verdünnt, und nach dem Filtrieren in 200 ccm die Schwefelsäure gefällt.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen weist L. CAMPREDON (*Stahl und Eisen* 17, 486) erneut darauf hin, daß durch Wasserstoffsäuren nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, und daß demnach zur Zer-

setzung der entweichenden organischen Schwefelverbindung eine Erhitzung der entwickelten Gase notwendig sei. Demnach ist das schon früher angegebene Verfahren (*Z. anorg. Chem.* **13**, 61) als zuverlässig zu empfehlen. W. SCHULTE (*Stahl und Eisen* **17**, 489) bestätigt diese Beobachtungen und giebt genaue Arbeitsvorschriften. Dieses früher übersehene Auftreten organischer Schwefelverbindungen zeitigt einige andere Behandlungsmethoden zur Analyse von Eisensorten. F. C. PHILLIPS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 1079) schmilzt 1.5 g feingepulvertes weißes Roheisen mit 8 g eines Gemisches von 45% Na_2O_2 , 45% NaNO_3 und 10% Na_2CO_3 , erwärmt die aufgeweichte Schmelze mit konz. Bromwasser und fällt nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum. Ferromangan wird durch ein Gemisch von Natriumcarbonat und Natronsalpeter oxydiert. A. A. BLAIR (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 114) löst 5 g Roheisen in starker Salpetersäure unter Zusatz von 2–5 g Salpeter. O. HERTING (*Chem.-Ztg.* **21**, 87) fängt den aus Eisen durch Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff in Cadmiumsalzlösung auf und titriert das Schwefelcadmium jodometrisch, während G. G. BOUCHER (*Chem. News.* **75**, 121) den in Natronlauge absorbierten Schwefelwasserstoff zu saurer Eisenchloridlösung giebt und das entstandene Eisenoxydulsalz mit Bichromat titriert. R. K. MEADE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 581) beschreibt einen Absorptionsapparat, in dem er den aus Eisen entwickelten Schwefelwasserstoff in Bleisalzlösung auffängt.

N. OTEHA (*Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 330) macht Versuche zur Bestimmung des Schwefels im Koks, S. LANGAWOJ (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **29**, 289) über die Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen. M. WILLENZ (*Rev. chim. anal. appl.* **5**, 2) giebt technische Vorschriften zur Schwefelbestimmung in Reinigungsmassen. FERD. FISCHER (*Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 302) läßt die Verbrennungsprodukte einer Bunsenflamme in einem besonders konstruierten Kühler sich kondensieren, oxydiert die im Kondensat enthaltene schwefelige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd und titriert zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Leuchtgas die gebildete Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ -norm. Alkali.

Nach E. BARRAL (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **6**, 104) giebt Benzolperchlorid, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{Cl}_4$, mit Pyroschwefelsäure eine tiefviolette Farbenreaktion, die bei Zerstörung des Schwefelsäureanhydrids verschwindet. Um demnach den Anhydridgehalt der Nordhäuser Schwefelsäure zu bestimmen, titriert er dieselbe nach Zusatz von Benzolperchlorid unter Anwendung verdünnterer Schwefelsäure auf farblos.

F. MARBOUTIN und A. PÉCOUL (*Bull. Soc. Chim.* [3] **17**, 880) stellen die Versuchsbedingung zur Einstellung von Schwefelsäurelösungen durch Eindampfen mit Ammoniak und Wägung des Ammonsulfats fest. Titration von unterschweflig-saurem Natron, vergl. Mafsanalyse.

Trennung des Tellurs von Antimon. vergl. Antimon.

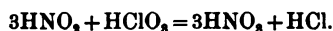
Gruppe des Stickstoffes.

Stickstoff: Mit der Modifikation und Prüfung der Kjeldahl'schen Bestimmungsmethode des Stickstoffes haben sich beschäftigt V. SCHENKE (*Chem.-Ztg.* **20**, 1031 bis 1033; **21**, 490), J. FIELDS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 1102–1104), J. O'SULLIVAN (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 111–112), A. DEVARDA (*Österr.-ung. Zeitschr. Zuck.-Ind.* **1897**), B. SJOLLEMA (*Chem.-Ztg.* **21**, 740–741), B. A. VAN

KETEL und A. C. ANTUSCH (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 9, 82—96). Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Leuchtgas verbrennt G. ARTH (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 427—432) das Gas wie bei einer DUMAS'schen Stickstoffbestimmung und fängt den verbleibenden Stickstoff auf. Er hat für diesen Zweck einen besonderen Apparat konstruiert.

Angaben über die technische Bestimmung der Beimengungen des komprimierten flüssigen Ammoniaks machen H. BUNTE und P. EITNER (*Journ. Gasbel. Wasser-Ver.* 40, 174—175), K. URBAN (*Chem.-Ztg.* 21, 720), sowie A. LANGE u. J. HERTZ (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 223—228). Die Methoden bestehen sämtlich darin, daß gewogene oder abgemessene Mengen des komprimierten Gases verdunsten, und der Rückstand nach dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen unter Auffangen etwa vorhandenen Wassers gewogen wird. Die ersten Autoren bedienen sich zum Abmessen besonders konstruierter Pipetten. E. DONATH und K. POLLAK (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 555—557) finden, daß die Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Gaswasser nach der azotometrischen Methode zu hohe Werte ergibt, da die Bromlauge auch aus Rhodanwasserstoff Stickstoff freimacht.

Eine außerordentlich empfindliche Farbenreaktion auf salpetrige Säure giebt nach E. RIEGLER (*Zeitschr. anal. Chem.* 35, 677—678) Naphtionsäure unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure. Fügt man nach Vermischen mit der nitrithaltigen Lösung 20—30 Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht eine intensive Rosafärbung. Besonders anwendbar ist ein „Naphtolreagens“ in Mischung gleicher Teile naphtionsauren Natrons und β -Naphtols (*Pharm. Centr. H.* 38, 228), das sich auch zu einer quantitativen kolorimetrischen Bestimmung verwenden läßt (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 306—307, 377—378). BAUDET und JANDRIER versetzten zur kolorimetrischen Bestimmung der Nitrite im Wasser (*Rev. intern. falsific.* 10, 85—86) 2 ccm Wasser mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure. B. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* 235, 241—245) begründet eine quantitative Bestimmung von Nitriten auf die Reaktion der salpetrigen Säure gegen Chlorsäure:



Sehr verdünnte Nitritlösungen werden nach Zusatz bekannter Mengen $\frac{1}{10}$ -norm. Silberlösung mit Chlorat und Salpetersäure versetzt, und das überschüssige Silber zurücktitriert. Dieselbe Methode wird zur Bestimmung des Nitrosegehaltes rauchender Salpetersäure verwendet, indem 5 ccm derselben in $\frac{3}{4}$ Liter kaltes Wasser eingetragen werden, wobei alles Stickstoffdioxyd quantitativ in $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ übergeht.

Zum mikrochemischen Nachweis von Salpetersäure fängt C. SCHRÖDER VAN DER KOLK (*Jahrb. Mineral.* 1897, I, 219) die durch Schwefelsäure freigemachten Dämpfe in Ätzbaryt auf und beobachtet die charakteristischen Baryumnitratkrystalle. L. KUNTZE (*Zeitschr. Ver. f. Rübenzuck.-Ind.* 1897, 521) macht Angaben über die Brucinreaktion auf Salpetersäure. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure durch Elektrolyse wendet K. ULSCH (*Zeitschr. f. Elektrochemie* 3, 546—547) verkupferte Kathoden an und elektrolysiert das Nitrat (0.1—0.4 g) mit 4 Volt und 1.25 Amp. in bekannten Mengen norm. Schwefelsäure. Nach Überführung aller Salpetersäure in Ammoniak wird die überschüssige Schwefelsäure zurücktitriert. Die Methode ist nur für reine halogenfreie Nitrate anwendbar. W. F. KEATING STOCK (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 107) reduziert zur

Nitratbestimmung im Wasser mit verkupferten Zinkspänen. TH. SCHLOESING (*Compt. rend.* 123, 919) hat den Salpetersäuregehalt der Seine und ihrer Nebenflüsse untersucht. A. SEYDA und R. WOY (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 3, 487) arbeiten über den Nachweis von Salpetersäure in Leichenteilen. H. PAULI (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 494) beschreibt die Wertbestimmung des käuflichen Natriumnitrats.

Phosphor: Ein Schema für die qualitative Analyse von Phosphaten veröffentlicht R. M. CAVEN (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 208), das sich nicht im geringsten von dem allenthalben bekannten Gange — Fällung von Eisen-, Aluminium-, Chromphosphat durch Ammoniumacetat, eventuell unter Zusatz von Eisenchlorid bei Anwesenheit eines Überschusses von Phosphorsäure und Nachweis der Erden im Filtrat — unterscheidet. — Über den Nachweis des Phosphors bei forensisch-chemischen Arbeiten, von H. NATTERMANN und A. HILGER (*Forsch.-Ber. über Lebensm.* 4, 241—258).

Auch im laufenden Berichtsjahre ist wieder die Litteratur über die quantitativen Phosphorsäurebestimmungen außerordentlich umfangreich und bezieht sich meist auf technische Einzelheiten der Citratlöslichkeit und der Molybdänsäuremethoden. Von allgemeinerem Interesse sind die folgenden Arbeiten.

BERTHELOT und ANDRÉ (*Compt. rend.* 123, 773—776, 776—782 und 124, 261—265) stellen fest, daß aus einem Gemisch von Pyrophosphorsäure und Orthophosphorsäure durch Zusatz von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniumacetat bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure nur die Pyrophosphorsäure gefällt wird, während das Orthophosphat in Lösung bleibt. Der entstehende Niederschlag hat jedoch keine konstante Zusammensetzung, sondern stellt einen Körper von der annähernden Formel $Mg_{1.5}(NH_4)P_2O_7 + nH_2O$, bei Gegenwart von Natrium von der Zusammensetzung $3Mg_{1.5}NH_4P_2O_7 + Mg_{1.5}NaP_2O_7$, dar. Zur quantitativen Bestimmung muß er daher nochmals durch Salpetersäure gelöst, durch Kochen in Orthophosphat übergeführt und dann in der üblichen Weise durch Magnesiamischung gefällt werden. Die Verfasser benutzen ihre Methode, um die allmähliche Umwandlung einer Pyrophosphatlösung beim Stehen in Orthophosphat quantitativ zu verfolgen. A. CHRISTENSEN (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 81—96) giebt genauere Vorschriften für seine schon früher publizierte jodometrische Titrationsmethode von Phosphorsäure und Arsensäure (vgl. *Jahresübersicht* 1896; *Z. anorg. Chem.* 15, 377). WOY (*Chem.-Ztg.* 21, 441—443, 469 bis 472) hat eine neue Arbeitsmethode für die Molybdänsäurefällung der Phosphorsäure ausgearbeitet, die bei außerordentlicher Beschleunigung sehr genaue Resultate ergibt. Der unter Einhaltung ganz bestimmter Vorschriften in der Siedehitze doppelt gefüllte Molybdänsäureniederschlag wird auf dem Goochtiiegel filtriert und in einem Nickeltiegel zur dunklen Rotglut erhitzt. Der nunmehr samt schwarze kristallinische Niederschlag hat die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ und ist direkt wägbar. Eingehende Versuche über die quantitative Fällung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat hat H. LASKER (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 823—832) ausgeführt.

Mit der Molybdänsäuremethode beschäftigen sich ferner die Arbeiten von L. SCHNEIDER (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 45, 326—328, 344—347), A. CAMERON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 498—502), der sie mit der Citronensäuremethode vergleicht, und B. W. KILGORE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 703 bis 711), der, wie im Vorjahre, die alkalimetrische Titration des Molybdätniederschlages nach PEMBERTON vervollkommnet. Speziell der Bestimmung des

Phosphors in Eisen, Stahl und Eisenerzen, natürlich unter Anwendung der Molybdatmethode, sind die folgenden Mitteilungen gewidmet: G. AVOCHY (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 955—970), M. LUCAS (*Bull. Soc. Chim.* [3] 18, 144—150), O. HERTING (*Chem.-Ztg.* 21, 138—139), C. F. MIXER und H. W. DUBOIS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 614—620), J. OHLY (*Chem. News.* 76, 200—201), H. WIDOWISZEWSKI (*Stahl und Eisen* 1897, 814—815), R. W. MAHON (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 792—795).

Über die Citratlöslichkeit haben gearbeitet: M. PASSON (*Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 677—678 und 1897, 82—84), G. LOGES und K. MÜHLE (*Chem.-Ztg.* 20, 984), O. FÖRSTER (*Chem.-Zeitung.* 20, 1020—1021 und 21, 440—441), A. HERZFELDER (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 73—77), TH. MEYER (*Chem.-Ztg.* 21, 23 bis 24), O. REITMAIR (*Chem. Rundschau* 1897, 21—22, 42—43, 104), E. BRAUN (*Chem. Rundschau* 1896, 24—26), M. SCHMÖGER (*Chem. Rundschau* 1897, 103 bis 104), O. BÖTTCHER (*Chem.-Ztg.* 21, 168—169, 783—784), W. F. KEATING STOCK (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 107), H. W. WILEY (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 19—22), A. KELLER (*Chem.-Ztg.* 21, 323), J. H. COSTE (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 195), P. WAGNER (*Landw. Vers.-Stat.* 49, 227—230, 231—238).

Ferner machten Mitteilungen über Bestimmung der Phosphorsäure in verschiedenen Substanzen: CH. LEPIERRE (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1213—1217) im Trinkwasser, W. THÖBNER und R. USTER (*Forsch.-Ber. über Lebensm.* 4, 55—58) im Wein, SEYDA (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 3, 13—15) in Öllösungen, L. CAMPREDON (*Compt. rend.* 123, 1000—1003) in Kohlenaschen.

L. DE JAGER (*Central-Blatt für med. Wiss.* 1897, 593) veröffentlicht eine neue Titrationsmethode zur Bestimmung freier Säuren neben Phosphaten, die für physiologisch-chemische Zwecke, besonders zur Bestimmung der Magensäuren von Wichtigkeit ist.

Arsen: J. L. HOWE und P. S. MERTINS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 953 bis 955) empfehlen als einfacher und ebenso genau wie die MARS'Sche Arsenprobe die von REINSCH, nach der die zu untersuchende Substanz unter Sieden mit 16%iger Salzsäure mit Kupferblech behandelt, und dieses nachher im Sublimationsrohr erhitzt wird. Arsen giebt ein Sublimat oktaëdrischer Krystalle von arseniger Säure, während Antimon undeutlich krystallinische antimonige Säure liefert. P. H. CONRADSON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 518—519) weist Arsen und Antimonwasserstoff durch die Schwarzfärbung von Silbernitratpapier und aus dem Gemenge beider den letzteren allein durch die Gelbfärbung eines mit Salpetersäure benetzten Jodkaliumpapiers nach. L. VANINO (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 2001—2003) trennt Arsen, Antimon und Wismut von Edelmetallen, indem er alle Metalle zusammen durch unterphosphorige Säure ausfällt und die ersteren drei durch Wasserstoffsuperoxyd löst. Nach LE ROY W. McCAY (*Chem.-Ztg.* 21, 487) giebt Orthomonosulfoxynatriumarsenat mit Strontiumchlorid einen krystallinischen Niederschlag von $\text{Na}_2\text{Sr}_2(\text{AsO}_3\text{S})_2 + 17\text{H}_2\text{O}$, das Disulfoarsenat dagegen nur mit Baryumchlorid einen Niederschlag von $\text{Ba}_2(\text{AsO}_3\text{S}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Diese Reaktionen sind zur Unterscheidung der beiden Sulfosäuren geeignet. Die Arsenproben des Arzneibuches für das Deutsche Reich, von G. FRIEDRICHS (*Apoth.-Ztg.* 12, 176).

E. SZARVASY (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2900—29002) filtriert gefälltes Arsentrisulfid auf einen in einem Verbrennungsrohr befindlichen Asbeststopfen,
Z. anorg. Chem. XVIII. 27

erhitzt nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen das Trisulfid im Sauerstoffstrome, fängt die übergende schweflige Säure in Bromwasser auf und bestimmt dieselbe als Baryumsulfat. Die in den kalten Teil des Verbrennungsrohres sublimierte arsenige Säure wird in Ätzalkali gelöst und wie üblich jodometrisch titriert.

O. PILOTY und A. STOCK (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1649—1655) lösen zur Trennung von Arsen und Antimon das Untersuchungsobjekt in einem Fraktionierkolben in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und erhitzen unter Einleitung eines starken Salzsäure- und eines schwachen Schwefelwasserstoffstromes zum Sieden. Arsen geht bei $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ stündiger Destillation — es sollen nur einige Kubikzentimeter im Kolben zurückbleiben — quantitativ, wahrscheinlich als AsCl_3 , über und fällt in einer mit schwach salzsaurem Wasser beschickten und gekühlten Vorlage durch den Schwefelwasserstoffstrom als Trisulfid aus. Es wird abfiltriert, in Kalilauge gelöst, mit Brom oxydiert und durch Schwefelwasserstoff bei 70° als Pentasulfid gefällt und bestimmt. Antimon wird im Destillationsrückstande durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Quantitative Arsenbestimmung in einem vergifteten Meerschweinchen, von H. THOMS und ORLIS (*Ber. deutsch. pharm. Ges.* 7, 170—172).

Antimon: H. BAUBIGNY (*Compt. rend.* 124, 499—502, 560—562) untersucht die Glühbeständigkeit des Antimondioxyds zwecks seiner Verwendbarkeit zu quantitativen Bestimmungen und findet, dafs bei ungefähr 800° antimonige Säure quantitativ in ein glühbeständiges Dioxyd übergehe. Unter und über dieser Temperatur treten anderweitige Zersetzungen unter teilweiser Verflüchtigung des Antimons ein.

Die Trennung des Tellurs von Antimon, von W. MUTHMANN und E. SCHBÜDEB, (*Z. anorg. Chem.* 14, 433—436).

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn, siehe unter „Zinn“.

Vanadin: Über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jod- und Bromwasserstoffsäure und die volumetrische Bestimmung derselben durch Titration in alkalischer Lösung mit Jod, von P. E. BROWNING (*Z. anorg. Chem.* 13, 113—116).

Über die Anwendung einiger organischer Säuren zur Bestimmung von Vanadin, von P. E. BROWNING und R. J. GOODMAN (*Z. anorg. Chem.* 13, 427—434).

C. FIELD und E. F. SMITH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 1051) erhitzen zur Trennung von Arsen und Vanadin die gemischten Sulfide im Salzsäurestrom auf 250° , wobei nur Arsen sich verflüchtigt. Erhitzt man dagegen andere Verbindungen der Elemente, z. B. Vanadate und Arsenate, so entweichen beide, und die nichtflüchtigen anderen Chloride bleiben zurück. Dieses Verfahren eignet sich zur Analyse von Vanadinit, wobei Bleichlorid zurückbleibt.

Gruppe des Kohlenstoffes.

Kohlenstoff: Zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen zieht B. S. SUMMERS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 1087—1090) die Verbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffes mit Kupferoxyd, und zwar in einem Platinrohr, der nassen Verbrennung mit Chromsäure vor. H. BREARLEY und R. L. LEFFLER (*Chem. News* 75, 241—243) empfehlen Ferrochrom zur Kohlenstoffbestimmung, gemischt mit Bleisuperoxyd, in einem gewöhnlichen Verbrennungsfofen zu verbrennen, wobei

sofort, im Gegensatz zur gewöhnlichen Behandlung mit Bleichromat, die sehr hohe Temperaturen verlangt und daher nur in einem Gebläseverbrennungssofen durchführbar ist, quantitative Resultate erzielt werden. H. v. JÜPTNER (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 45, 341—344, 379—381) prüft das kolorimetrische Kohlenstoffbestimmungsverfahren von EGGERTZ auf seine Verwendbarkeit zur Bestimmung der verschiedenen Formen des gebundenen Kohlenstoffes im Stahl. H. BRUMER (*Schweiz. Wochenschr. Pharm.* 35, 280—281) bestimmt den Kohlenstoffgehalt einiger organischer Stoffe mit gutem Resultate durch Zersetzung mit Lösungen von Persulfat und Permanganat. Dieselbe Methode — in manchen Fällen empfiehlt es sich, mit Persulfat trocken zu erhitzen — giebt gute Werte bei Stickstoff, sowie Halogenbestimmungen. **Nachweis von Ruß in der Luft**, von L. HEIM (*Arch. f. Hygiene* 27, 365—383). **Bestimmung von Ruß in Schornsteingasen**, von P. FRITZSCHE (*Thonind. Ztg.* 21, 861).

Zum **Nachweise geringer Spuren von Kohlenoxyd** benutzt A. MERNET (*Compt. rend.* 124, 621—624) eine außerordentlich verdünnte Permanganatlösung, die nach bestimmten Vorschriften mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt wird. In Berührung mit außerordentlich geringen Kohlenoxydmengen wird die rosafarbene Lösung entfärbt. HABERMANN (*Pharm. Centr. H.* 37, 844) empfiehlt zum Nachweis desselben Gases eine ammoniakalische Silberlösung, während GRÉHANT (*Compt. rend.* 123, 1013—1015) das „Grisoumeter“ dazu anwendet.

Einen neuen **Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure** beschreibt G. F. KUNTZE (*Pharm. Centr.-II.* 38, 509—511).

G. LUNGE (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 169—171) titriert zur Bestimmung von Natriumbikarbonat in Karbonat mit Normalätznatron, bis beim Tüpfeln mit Silbernitratlösung eine braune Fällung auftritt. **Derselbe Verfasser** (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 522—527) beschreibt eine außerordentlich einfache Methode zur Bestimmung der Bikarbonatkohlensäure in festem Bikarbonat, darin bestehend, daß die Substanz in einem eigens konstruierten kleinen Luftbad auf zirka 300° erhitzt wird, und die entweichende Kohlensäure im Gasvolumeter gemessen wird. Einige bekannte Verfahren zur **Bestimmung der Kohlensäure in der Luft** prüfen LETTS und R. F. BLACKE (*Chem. News.* 74, 287—288), während W. LEWASCHEW (*Hyg. Rundsch.* 7, 433—436) eine Modifikation an der PETTENKOFER'schen Methode anbringt.

Zur **Titration der Cyanwasserstoffsäure** in den Laugen der Cyanidverfahren arbeitet W. J. SHARWOOD (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 400—434) mit Silbernitratlösung, indem er Jodkalium und überschüssiges Ammoniak zusetzt und bis zur eintretenden Trübung titriert. Bei Anwesenheit verschiedener Metallsalze in Lösung sind einige Modifikationen notwendig.

Silicium: Zur **schnellen Bestimmung des Siliciums in Eisenlegierungen** schliesen C. B. MURRAY und G. P. MURRAY (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 138—139) das Material mit einem Gemisch konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure (1 : 3) auf, wobei die Dehydratisation der Kieselsäure durch Eindampfen bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen sehr schnell erreicht wird. Auf demselben Prinzipie beruht die von G. H. MEECKER (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 370 bis 374) angegebene **Bestimmung der Kieselsäure in Hochofenschlacken**.

G. LUNGE und C. MILLBERG (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 393—398, 425 bis 431) untersuchen im Anschlusse an die früheren Diskussionen über diesen

Gegenstand (vergl. *Jahresübersicht 1895/96*; *Z. anorg. Chem.* 18, 65 und 15, 379) das Verhalten der verschiedenen Kieselsäurearten gegen kaustische und kohlensaure Alkalien. Sie finden bei ihren sehr eingehenden Versuchen mit den verschiedensten Materialien, daß eine genaue Methode zur Trennung amorpher Kieselsäure von Quarz noch gänzlich fehlt, da fein gepulverter Quarz und größerer sich gegen die angewandten Trennungsmittel verschieden verhält.

Über die Trennung der Kieselsäure von Wolframsäure, vergl. „Wolfram“.

Titan, Zirkonium, Thorium. Zur Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen löst J. J. MORGAN (*Chem. News.* 75, 134) die Proben in Salzsäure unter Zusatz von Ammoniumphosphat und isoliert aus dem sich abscheidenden Eisenphosphotitanat die Titansäure durch wiederholtes Aufschließen mit Soda und dann mit Bisulfat.

Trennung des Titans von Wolfram, vergl. „Wolfram“.

E. HINTZ und H. WEBER (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 27—31) geben genaue Vorschriften zur Bestimmung der Thorerde im Thorit mittels der Oxalatmethode. M. MARC DELAFONTAINE (*Chem. News.* 75, 230) schmilzt zur Trennung des Thoriums von Zirkon mit der doppelten Menge sauren Fluorkaliums, löst mit heißem, schwach fluorwasserstoffsauerm Wasser, wobei Kaliumzirkonfluorid in Lösung geht, während die unlöslichen Fluoride in Sulfate übergeführt werden und in deren Lösung Thorium von Cer nach der Oxalatmethode getrennt wird. Zirkon wird aus der Lösung des Fluorids durch Ammoniak ausgefällt. Über die Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium, von L. M. DENNIS (*Z. anorg. Chem.* 13, 412—417).

Bor: K. THADDEEFF (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 568—637) führt außerordentlich eingehende Versuche über Borsäurebestimmungen, besonders über die bekannte Bestimmung als Borfluorkalium aus und stellt für letztere die günstigsten Arbeitsbedingungen fest. Zur Trennung der Borsäure eignet sich vor allem die Destillation als Borsäuremethyläther. L. DE KONINGH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 385—386) stellt fest, daß Borsäure sich aus Lösungen erst dann merklich verflüchtigt, wenn dieselben fast zur Trocknis eingedampft sind. Zur Trennung derselben von Phosphorsäure wird aus verdünnter, schwach sodahaltiger Lösung die letztere durch Calciumchlorid, und ein Überschufs des Fällungsmittels durch ammoniakalisches Ammoniumkarbonat niedergeschlagen. Im Filtrat kann nach Vertreiben der Ammonsalze durch Soda die Borsäure titriert werden. Ammoniakalische Zinkoxydlösung fällt zwar Borsäure nicht, kann aber zur Trennung von Phosphorsäure doch nicht verwendet werden. K. KRAUT (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 165—167) hat das Borsäurebestimmungsverfahren von Gooch, als Methylester, mit gutem Erfolge angewendet. G. JÜRGENSEN (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 5—7) titriert Borsäure unter Zusatz von Glycerin mit Natronlauge und Phenolphthaleïn. Neutralität tritt bei Bildung des Metaborats NaBO_2 ein. J. G. HEID (*Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 679) wagt es, eine Wertbestimmung von Borax zu veröffentlichen, die auf Überführung des Borax in Kochsalz durch Eindampfen mit Salzsäure und Bestimmung des Chlorgehaltes beruhen soll. Vorangegangen ist die gravimetrische Bestimmung des ursprünglichen Kochsalzgehaltes. — Über den Nachweis und die Bestimmung der Borsäure in verschiedenen Produkten haben die folgenden Autoren gearbeitet: Milch.

E. H. FARRINGTON (*Rev. intern. falsific.* 10, 81), G. DENIGÈS (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 6, 49–54). Fleischwaren. C. FRESSENIUS und G. POPP (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 3, 188–190). Futtermittel. L. DE KONINGH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 55–56). Verbandstoffe. H. BECKURTS und H. DANERT (*Apoth.-Ztg.* 12, 159–160).

Analyse der Metalle und ihrer Verbindungen.

Alkalimetalle.

Kalium: B. SJOLLEMA (*Chem. Ztg.* 21, 739–740) reduziert ausgefälltes Kaliumplatinchlorid durch Eingießen der Lösung in Natriumformiatlösung und wägt das ausgeschiedene Platin. Sämtliche andere Veröffentlichungen des Berichtjahres beziehen sich auf schnelle technische Kalibestimmungen in Düngern und anderen Produkten. Es sind diese die Arbeiten von A. MAYER (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 159–163), H. W. WILEY (*Rev. intern. falsific.* 10, 124–125), L. RONNET (*Rev. chim. anal. appl.* 5, 421–422).

G. LUNGE (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 41–42) prüft erneut mit durchweg günstigem Resultate die titrimetrische Bestimmung von kaustischen neben kohlen-sauren Alkalien nach WINKLER, indem er den wahren Kohlen-säuregehalt des angewendeten Gemisches gasvolumetrisch bestimmt.

Erdalkalimetalle.

Baryum, Strontium, Calcium: S. G. RAWSON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 113–115) trennt die drei Erden, indem er die Karbonate in Nitrate überführt und diese mit Salpetersäure 1.42 digeriert, wobei Calciumnitrat sich leicht löst, während Baryum- und Strontiumnitrat quantitativ zurückbleiben. Ersteres wird dann in Oxalat übergeführt, letztere beiden in essigsaurer Lösung durch Chromat getrennt.

Um bei der Kalkbestimmung im Magnesit genaue Resultate zu erhalten, muß man in stark verdünnter Lösung arbeiten. R. HEFELMANN (*Zeitschr. öff. Chem.* 3, 193–194) giebt die genauen Konzentrationsverhältnisse an. K. J. SUNDSTROM (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 560) führt Kalksteinanalysen aus, indem er den in Salzsäure unlöslichen Teil und Kalk direkt bestimmt, eine zweite Portion mit bekannten Salzsäuremengen zersetzt, den Überschuss der Säure zurücktitriert und aus diesen Daten den Magnesiagehalt berechnet. — Die Bestimmung von Calciumsulfat und Karbonat in weissen Farben von G. W. THOMPSON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 791). Volumetrische Bestimmung des Kalkes in den Produkten der Zuckerfabrikation von N. FRADISS (*Bull. de l'assoc. d. chimistes* 14, 22).

G. LUNGE und E. CEDERCREUTZ (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 651–657) arbeiten über die Analyse des technischen Calciumkarbides und des daraus entwickelten Acetylens. Sie konstruieren zu diesem Zwecke Apparate. Zur Oxydation des entwickelten Phosphorwasserstoffes wird eine durch Behandlung von Chlorkalklösung mit Natriumkarbonat erhaltene Natriumhypochloritlösung angewendet.

F. FUCHS und F. SCHIFF (*Chem. Ztg.* 21, 875–876) beschreiben Apparate zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumkarbid.

Cer: G. VON KNORRE (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 685—688, 717—725) begründet nach sehr umfassenden Versuchen eine Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden auf die Reduktion, die gelbe Cerdioxydsalze durch Wasserstoffsperoxyd erleiden. Dieselbe verläuft in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung nach der Gleichung: $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$. Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, Cerdioxydsalze durch titriertes Wasserstoffsperoxyd zu reduzieren und den Überschuss des Reduktionsmittels durch Permanganat zu titrieren. Um alles Cer in Cerdioxyd überzuführen, eignet sich besonders kurzes Sieden unter Zusatz von Ammoniumpersulfat in schwach saurer Lösung. Der Überschuss des Oxydationsmittels wird beim Sieden zersetzt und kann dann in obiger Weise titriert werden. Störend wirkt bei dieser Methode nur die Anwesenheit von Phosphorsäure oder Titansäure. In diesem Falle müssen die seltenen Erden erst als Oxalate, und zwar aus nicht zu verdünnter Lösung, abgeschieden werden, und dann wird in der angegebenen Weise titriert. Thorium vergl. „Gruppe des Kohlenstoffes“.

Dritte Gruppe der Metalle.

Aluminium, Beryllium: L. LAFAY (*Journ. Pharm. Chim.* [5] 6, 224—228) veröffentlicht einen Gang für die qualitative Analyse der Erdalkalien und der Schwefelammoniumgruppe, der sich von schon vielfach angewendeten Methoden nicht im geringsten unterscheidet. Natriumsperoxyd als Reagens für die dritte Gruppe von S. W. PARR (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 341—346).

BALLAND (*Compt. rend.* 124, 1313—1315) teilt ein Schnellverfahren zur Analyse von Aluminium und Aluminiumlegierungen mit, dessen große Ungenauigkeit aber kurz darauf von H. MOISSAN (*Compt. rend.* 125, 276—278) nachgewiesen wird. Dieser macht darauf aufmerksam, daß bei der Analyse von Aluminiumlegierungen, deren Wert durch geringe Beimengungen beeinträchtigt wird, auf die Schärfe, nicht auf die Schnelligkeit der Methoden zu achten ist. F. SIBBERS (*Pharm. Ztg.* 42, 622) zeigt, daß bei der Analyse von Aluminium ein großer Teil des Siliciums als Siliciumwasserstoff entweicht, dessen Bildung bei allen bisher angegebenen analytischen Methoden vernachlässigt sei. Er weist ihn durch Erhitzung der beim Lösen des Metalles entweichenden Gase nach, wobei amorphes Silicium sich abscheidet. Eine quantitative Bestimmungsmethode läßt sich jedoch hierauf nicht begründen. Über die Bestimmung von Thonerde in Phosphaten von H. LASNE (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 276—278), GRUEBER (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 278) vergl. *Z. anorg. Chem.* 13, 67; 15, 382). Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure von F. S. HEWENS (*Z. anorg. Chem.* 16, 15—18).

Zink: A. R. WAHL (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 15—16) schüttelt zur Wertbestimmung des Zinkstaubes denselben mit neutralem Ferrisulfat und titriert das dabei gebildete Ferrosalz mit Permanganat. J. CLARK (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 866—868) setzt zu einer ammoniakalischen, chlorammoniumhaltigen Zinksalzlösung zehn Teile Ammoniumphosphat, fällt durch vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure Zinkammoniumphosphat aus, das beim Rühren kristallinisch wird, und bringt es als Zinkpyrophosphat zur Wägung. E. ASTON und L. NEWTON (*Chem. News* 75, 133—134) geben an, daß das aus Zinknitrat durch Glühen erhaltene Oxyd höchstens zu 96% durch Glühen im Wasserstoff-

strom mit Schwefel in Sulfid übergeführt werde. Gut filtrierbares Schwefelzink erhält man nach J. MEUNIER (*Compt. rend.* **124**, 1151—1152), wenn man in eine ammoniakalische Lösung gerade genügend Schwefelwasserstoff einleitet und jeden Überschufs desselben vermeidet.

Bei der **mafsanalytischen Zinkbestimmung** mit Schwefelnatrium wendet E. G. BALLARD (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 399—400) ein Silberblech zur Tüpfelprobe an. Kurze polemische Veröffentlichungen über den Wert der Zinktitrationen rühren von L. L. DE KONINCK und E. PROST (*Rev. chim. anal. appl.* **5**, 423), sowie H. PELLET (*Rev. chim. anal. appl.* **5**, 424—425) her.

Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln von JANKE (*Zeitschr. Nahrungsmitt. Hyg.* **11**, 25—26). **Bestimmung des Zinkgehaltes getrockneter Äpfel** von P. SOLTSIEN (*Zeitschr. öffentl. Chem.* **3**, 103—104).

Chrom: J. SPÜLLER und A. BRENNER (*Chem. Ztg.* **21**, 3—4) verbessern eine schon früher angewendete Methode zur **Bestimmung des Chroms in Ferrochrom und Chromstahl**, nach der die Proben durch Schmelzen mit Ätznatron und Natrium-superoxyd aufgeschlossen werden, und in der Lösung der Schmelze die Chromsäure mit Permanganat nach vorherigem Zusatz von überschüssigem Ferrosulfat titriert wird. H. R. PROCTER (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 412—413) giebt technische Vorschriften zur Analyse der Chromoxydsalze und Chromate in den Chrombädern der Lederindustrie. **Zur Prüfung von Acidum chromicum** von F. DIETZE (*Pharm. Ztg.* **42**, 346).

Mangan: C. ENGELS (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **3**, 286—289, 305—308) arbeitet eine schon früher von ihm beschriebene **elektrolytische Manganbestimmung** weiter aus, nach der aus Lösungen von Manganosulfat das Dioxyd unter Zusatz von Ammoniumacetat und von Chromalaun — letzterer dient zur Reduktion etwa entstehender Übermangansäure — in gut wägbarer Form abgeschieden wird. Statt des Chromalauns kann man mit gutem Erfolge auch Alkohol anwenden. (Vergl. „Fortschritte in der quantitativen Elektrolyse“.) A. PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.* **26**, II. 559—573) benutzt die Oxydierbarkeit von Hydrazinsulfat durch schwache Oxydationsmittel zu Stickstoff, um im KUBEL-TIEMANN'schen Salpetersäurebestimmungsapparate Mangansuperoxyde und Chromate gasvolumetrisch zu bestimmen. A. LONGI und S. CAMILLA (*Gazz. chim. ital.* **27**, 87—117) modifizieren die VOLLHARD'sche Mangantitration geringfügig zur Bestimmung von Mangan bei Anwesenheit von Chromaten.

Über **Manganbestimmungen in verschiedenen Eisenhüttenprodukten** handeln speziell die folgenden Arbeiten: H. BREARLEY (*Chem. News* **75**, 13—16) scheidet das Eisen durch Alkaliacetat ab und titriert im essigsäuren Filtrat das Mangan direkt mit Permanganat. G. GIORGI (*Gazz. chim. ital.* **26**, II. 528—536) giebt eine Modifikation der VOLLHARD'schen Titration zur Mangan-, sowie zur Chrombestimmung im Eisen an. L. SCHNEIDER (*Chem. Ztg.* **21**, 41) erhält bei Stahlanalysen sehr schnell genaue Manganbestimmungen, indem er in salpetersaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zu Permanganat oxydiert, das dann titrimetrisch bestimmt wird.

Eisen: Zur **qualitativen Trennung** von Eisen, Chrom und Aluminium von den übrigen Metallen empfiehlt GILLETT WYNKOOP (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 431—436) die Anwendung von Natriumnitrit, das beim Sieden in sehr schwach-

saurer Lösung angeblich die ersteren Metalle abscheiden soll, während letztere gelöst bleiben. (A. R. CUSHMAN (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 606—607) löst die durch Schwefelammon gefällten Metalle in Königswasser, fällt durch Ammoniak und Bromwasser Mangandioxyd, Eisen, Aluminium und Chromoxyd, kocht diesen Niederschlag mit Ätzkali und Bromwasser, wobei Chromat und Aluminat in Lösung gehen und Eisenoxyd und Mangandioxyd zurückbleiben sollen.

Um Eisen in salzsaurer Lösung mit Permanganat zu titrieren, reduzieren H. P. Cady und A. P. Rüdiger (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 575—581) das Eisenchlorid durch Zinnchlorür, oxydieren den Überschuss des Reduktionsmittels mit Permanganat vorsichtig, setzen dann eine besonders angefertigte Lösung von Quecksilberoxydsulfat hinzu, das Quecksilberchlorid bildet, und titrieren direkt das Eisen mit Permanganat. Für die näheren Vorschriften sei auf das Original verwiesen. In ganz ähnlicher Weise verfährt M. Hauffe (*Chem. Ztg.* 21, 894—895), der das überschüssige Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid oxydiert und unbehindert durch ausgeschiedenes Quecksilberchlorür nach Zusatz von Mangansulfatlösung direkt mit Permanganat titriert.

Sehr eingehende Versuche über die Trennung des Eisens von anderen Metallen durch Alkaliacetate veröffentlicht H. Brearley (*Chem. News* 75, 253—254, und 76, 49—51, 165—167, 175—177, 210—211, 222—224). Interessant ist vor allem die Feststellung, daß, wenn auch bei der Trennung von Eisen und Mangan durch Acetat nach der Gleichung $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{NaCl}$ theoretisch 1 g Eisen ungefähr 8 g Acetat zur Umsetzung erfordert, in Wirklichkeit infolge der Neutralisation der Lösung durch Soda nur 1 g Acetat notwendig ist, ja sogar die Trennung um so besser verläuft, je geringer der Überschuss an Acetat ist. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Trennung des Eisens von Zink, Kobalt oder Nickel, die am besten bei geringer Acetatmenge unter Zusatz von etwas freier Essigsäure verläuft. Der Verfasser versucht ferner, durch Acetat Eisen von Kupfer, Chrom, Thonerde, Phosphorsäure zu trennen, von vornherein aussichtslose Versuche, die natürlich auch negative Resultate ergaben.

Zur Trennung von Eisen und Thonerde setzt C. Glaser (*Chem. Ztg.* 21, 678) zu der kalten neutralen Lösung Natriumsuperoxyd und erhitzt dann, wobei das zuerst gebildete Ferrat sich zersetzt, und Eisenhydroxyd ausfällt, während Thonerde quantitativ gelöst bleibt. Das gefällte Eisen wird nochmals gelöst und durch Fällung mit Nitroso- β -naphtol gereinigt. Eine Methode zur Trennung des Aluminiums vom Eisen von F. A. Gooch und F. S. Havens (*Z. anorg. Chem.* 13, 435—440).

Neue Angaben über die technische Analyse von Eisen, Stahl und Eisenerzen, auf die hier nur verwiesen werden kann, machen G. Auchy (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 139—153), C. B. Dudley (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 93—108), eine Vergleichung der am meisten angewendeten Methoden, und A. Carnot und Goutal (*Compt. rend.* 125, 75—80).

Fernere technische analytische Methoden beziehen sich auf die Bestimmung des Eisens im Kalkstein, D. de Paeppe (*Chem. Ztg.* 20, 1004), auf die Trennung von Eisen und Thonerde neben Phosphorsäure in Mineralphosphaten u. s. w. R. T. Thomson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 868—869), F. Lichtschlag (*Chem. Ztg.* 21, 264—265), N. Blattner (*Chem. Ztg.* 21, 414—415), N. Blattner und J. Brasseur (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 760—761), L. Lindet (*Compt. rend.* 125, 246—247).

Über medizinisch-pharmazeutische Bestimmungen des Eisens handeln die Arbeiten von A. JOLLES (*Monatsh. Chem.* 17, 677—696, und *Deutsch. med. Wochenschr.* 23, 148—150) über das Bluteisen, A. Jolles (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 149—159) über Eisen im Harn, G. LOOF (*Apoth.-Ztg.* 12, 117), Eisenbestimmung im Ferrum oxydatum saccharatum.

W. A. KISTJAKOWSKI (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 29, 362) titriert Ferrocyankalium mit neutraler Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator.

Nickel, Kobalt: Zum qualitativen Nachweis von Nickel und Kobalt dampft A. CAVALLI (*Gazz. chim. ital.* 27, II, 95—96) die in Königswasser gelösten Sulfide zur Trockne und fällt die neutrale Lösung mit Nitroprussidnatrium. Aus diesem Niederschlag der beiden Metalle wird durch Ammoniak nur das Nickel extrahiert.

Zur elektrolytischen Trennung von Nickel und Kobalt von Eisen elektrolysiert O. DUCRU (*Compt. rend.* 125, 436—439) eine stark ammoniakalische Lösung, unbekümmert um den suspendierten Eisenhydroxydniederschlag mit 4—6 Volt und 1.5—2.5 Amp. Nach ungefähr 4 Stunden ist Nickel und Kobalt fast rein ausgeschieden. E. PINERUA (*Compt. rend.* 124, 862—863) behandelt die Chloride von Eisen, Kobalt und Nickel mit ätherischer Salzsäure unter Einleiten von Salzsäuregas, wobei die ersteren beiden sich lösen, während das letztere quantitativ zurückbleibt. Auf demselben Wege kann man Kobalt von Aluminium trennen, da auch dessen Chlorid in ätherischer Salzsäure unlöslich ist. J. CLARK (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 866—868) trennt Nickel und Kobalt, indem er ersteres aus ammoniakalischer Lösung als Phosphat fällt und aus dem Filtrat durch Neutralisieren mit Salzsäure das Nickel als Ammoniumphosphat niederschlägt. (Vergl. „Zink“.)

PERILLON (*Rev. chim. anal. appl.* 5, 21—22) giebt Vorschrift für die technische Bestimmung von Nickel in Eisen, Gußeisen und Stahl. A. RICHE (*Journ. Pharm. Chim.* 1897 [6] 6, 300—303) publiziert als neu eine der ältesten bekannten elektrolytischen Trennungen: Elektrolyse des Kupfers in schwefelsaurer Lösung und elektrolytische Fällung des Nickels in der verbleibenden Lauge nach Übersättigung mit starkem Ammoniak.

Vierte Gruppe der Metalle.

Silber: Bei der Feinsilberprobe kombiniert A. E. KNORR (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 814—816) das GAY-LUSSAC'sche und VOLLEHARD'sche Titrationsverfahren, indem er unter Anwendung von 1 g Substanz die Hauptmenge des Silbers durch Normalchloridnatriumlösung ausfällt und den Rest mit Rhodan-ammonium titriert.

Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten von P. J. BAKER (*Chem. News* 76, 167).

Trennung von Silber und Kupfer siehe unter Kupfer.

Blei: Zum schnellen Nachweis geringer Mengen von Blei im Wasser ohne Eindampfen größerer Volumina versetzt J. C. BERNTROP (*Chem. Ztg.* 20, 1020) dasselbe mit Natriumphosphat, löst den nach 24 Stunden abgesetzten Phosphatniederschlag in verdünnter Salpetersäure und fällt mit Schwefelwasserstoff.



J. WOLFF (*Rev. intern. falsific.* **10**, 134—135) will aus gelbem Papier Bleichromat durch 90%igen Alkohol extrahieren und darin das Blei nachweisen. Harn wird zum Nachweis von Blei von P. WEINHART (*Pharm. Centr. H.* **37**, 759—760) mit 5%iger Salpetersäure eingedampft und in der salpetersauren Lösung zur Abscheidung von Bleisuperoxyd elektrolysiert. A. KOLLREPP (*Neue Zeitschr. Rüß.-Zuck.-Ind.* **38**, 126—128), sowie G. KASSNER (*Pharm. Centr. H.* **38**, 731—733) arbeiten über den Nachweis von Blei in Zucker.

Mikrochemische Prüfung von Bleiantimon-, Zinnantimon-, Zinnarsenlegierungen von J. E. STEAD (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 200—208).

Zur direkten Bestimmung von Blei in Bleierzen löst R. K. MEADE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 374—377) das Material in einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, setzt Flußsäure hinzu und dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein. Nach dem Verdünnen wird Bleisulfat abfiltriert, aus dem geringe Mengen von Calciumsulfat ausgewaschen werden können. G. GIORIS (*Gazz. chim. ital.* **26**, 528—536) verfährt zu demselben Zwecke ebenso, löst dann das ausgeschiedene Bleisulfat in Kalilauge, macht essigsauer, fällt mit titrierter Bichromatlösung, reduziert in einem aliquoten Teile des Filtrates das überschüssige Chromat, fällt Chromoxyd und titriert dieses nach einer schon früher von ihm beschriebenen Methode mit Permanganat. Hieraus läßt sich in „einfacher“ Weise (!) der Bleigehalt des Erzes berechnen.

J. H. WAINWIGHT (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 389—393) titriert Blei in neutraler Nitratlösung nach Zusatz von Natriumacetat mit Bichromatlösung unter Anwendung von Silbernitrat als Tüpfelindikator.

M. LUCAS (*Bull. Soc. Chim.* [3] **18**, 150—152) empfiehlt die kolorimetrische Bleisulfidbestimmung zur Ermittlung des Schwefelgehaltes von Eisenhüttenprodukten, indem der Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt und in Bleilösung aufgefangen wird.

Trennung von Blei und Wismut siehe Wismut.

Quecksilber: Zur qualitativen Bestimmung von Quecksilberoxyd behandeln L. VANINO und TREUBERT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1999—2003) unter Zusatz von Salzsäure die Lösung mit unterphosphoriger Säure, wodurch sofort Kalomel gefällt wird, das auf gewogenem Filter zu sammeln ist. Bei Anwesenheit eines Überschusses von Säure tritt leicht eine weitergehende Reduktion bis zum Metall ein, die jedoch durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu verhindern ist.

Kupfer: Zum quantitativen Nachweis von Kupfer setzt A. JAWOROWSKI (*Pharm. Zeit. f. Rußland* **36**, 529—530) dem Ammoniak 1—2 Tropfen Phenol hinzu und erhält dadurch eine Farbenreaktion, die an Empfindlichkeit die sonst gebräuchlichen weit übertrifft.

H. G. SÜDERBAUM (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 902—904) fällt zur quantitativen Bestimmung das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung durch Acetylen, löst das abfiltrierte Metall in Salpetersäure und bringt das Kupfer als Oxyd zur Wägung. Die Methode erlaubt unter gewissen Modifikationen eine Trennung von Zink. M. WILLENZ (*Rev. chim. anal. appl.* **5**, 355—359) empfiehlt die jodometrische Bestimmung des Kupfers, giebt aber zur vorherigen Isolierung desselben aus Mineralien eine offenbar nicht einwandfreie Methode an. H. BREARLEY (*Chem. News* **76**, 189—191) modifiziert die Cyanidtitrationmethode, indem er als Indikator bei derselben Jodsilber empfiehlt. G. L. HEATH (*Journ. Amer.*

Chem. Soc. **19**, 24—31) verbessert die kolorimetrische Kupferbestimmung, beruhend auf der Blaufärbung durch Ammoniak.

Über die **Analyse von Kupferhüttenprodukten** auf elektrolytischem Wege macht A. HOLLARD (*Compt. rend.* **123**, 1003—1005 und **124**, 1451—1453; *Bull. Soc. Chim.* [3] **17**, 886—888) eingehende Angaben, die jedoch nichts wesentlich Neues bringen. E. MURMANN (*Monatsh. Chem.* **17**, 697—731) führt sehr genaue Versuche über die einzelnen Bestimmungen bei der Werkkupferanalyse aus, für die auf das Original verwiesen werden muß. An seine Angriffe gegen andere Methoden knüpfen R. WEGSCHEIDER (*Monatsh. Chem.* **18**, 44—47) und vor allem W. HAMPE (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **56**, 145—147, 201—203, 297—299) eingehende Widerlegungen an. M. H. WICKHORST (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 396—398) giebt Vorschriften zur Analyse von Phosphorbronzen, die sich von den längst angewendeten wohl kaum unterscheiden.

Die **Trennung von Silber- und Kupfernitrat** basiert C. J. H. WARDEN (*Pharm. Journ. Transact.* [4] **4**, 61) auf der Schwerlöslichkeit des ersteren in konzentrierter Salpetersäure.

Wismut: L. VANINO (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2001—2003. Vorläufige Mitteilung) trennt Wismut, sowie Arsen und Antimon von Gold, indem er alle vier Metalle zusammen durch unterphosphorige Säure abscheidet und sie dann mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, wodurch die ersten drei gelöst werden.

Zur **quantitativen Bestimmung des Wismuts**, von W. MUTHMANN und F. MAWROW (*Z. anorg. Chem.* **13**, 209—210).

A. L. BENKERT und E. F. SMITH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 1055 bis 1056) kochen zur **Trennung von Wismut und Blei** die neutralisierten Nitrate mit Natriumformiat und Ameisensäure, wodurch nur Wismut fällt, das nochmals gelöst und gefüllt wird. J. BIRD MOYER (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 1029 bis 1044) untersucht sehr eingehend die Metalltrennungen in gasförmiger Salzsäure und findet, daß beim Erhitzen auf 130° Wismut sich quantitativ von Blei und Kupfer trennen läßt. Auch eine Reihe anderer Metalle lassen sich so bequem scheiden, wie Antimon, sowie Arsen von Blei, Kupfer, Silber u. a. m. Näheres siehe das Original.

Kadmium: **Elektrolytische Bestimmung des Kadmiums** von S. AVERY u. B. DALES (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **19**, 379—382), vergl. „Fortschritte der quantitativen Elektrolyse“.

Fünfte Gruppe der Metalle.

Arsen, Antimon: Siehe Metalloide, Gruppe des Stickstoffes.

Zinn: S. G. RAMSON (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 113) trennt **Arsen, Antimon und Zinn qualitativ**, indem er die gemischten Sulfide in Salpetersäure und Salzsäure löst, eine gesättigte Oxalsäurelösung hinzusetzt und unter Kochen Schwefelwasserstoff einleitet. Arsen und Antimon fallen nieder und werden in der üblichen Weise getrennt, Zinn wird aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfid und nachheriges Ansäuern mit Essigsäure niedergeschlagen. W. DANCER (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **16**, 403—405) beobachtet, daß Antimonsulfid sich in Kalkwasser unter Bildung von Sulfantimoniat löse, daß Arsensulfid sich zuerst analog verhalte, dann aber als Calciumarsenat, bezw. -arsenit nach einiger Zeit ausfalle, und daß Zinnsulfid in eine unlösliche

krystallinische Verbindung übergeführt werde. Hierauf begründet der Verfasser eine qualitative und quantitative Trennungsmethode für die drei Metalle, für deren Ausführung auf das Original verwiesen werden muß.

Bei der mafsanalytischen Bestimmung von Zinnchlorür mit Jodlösung stellt S. W. YOUNG (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 809—812) den Titer, indem er gewogene Mengen reinstes Bichromat mit überschüssiger Zinnlösung reduziert und den Überschufs mit Jod zurücktitriert.

Zinnbestimmung im Weifsblech, von H. MASTBAUM (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 329—330).

Molybdän: W. F. FAGGART und E. F. SMITH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 1051—1052) finden, dafs gefälltes Schwefelmolybdän sich durch Mischen mit wasserfreier Oxalsäure und vorsichtiges Verglühen schnell in Molybdänsäure überführen lasse.

Zur mafsanalytischen Bestimmung des Molybdäns und Vanadins, von C. FRIEDHEIM (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 2981—2985).

Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns, von F. A. GOOCH (*Z. anorg. Chem.* 14, 317—322).

Wolfram: J. S. DE BENNEVILLE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 377—379) trennt Wolframsäure von Kieselsäure, indem er das Gemisch beider mit Flußsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt.

E. DEFACQZ (*Compt. rend.* 123, 823—824) trennt ein Gemisch von Wolfram und Titan oder ihrer beiden Säuren durch Schmelzen mit dem achtfachen Gewichte einer Mischung von 7 Teilen Salpeter und 2 Teilen Pottasche. Das Wolframat löst sich aus der Schmelze in Wasser, Titansäure dagegen soll quantitativ zurückbleiben. W. F. FAGGART und E. F. SMITH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 1051—1052), zeigen, dafs man Wolframsäure von Mangan durch Schwefelammonium nicht quantitativ trennen kann. Das Schwefelmangan reißt bedeutende Mengen Wolframsäure nieder.

Allgemeine Methoden der Analyse.

Mafsanalyse: Einige Versuche von G. LUNGE und E. MARMIER (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 3—4) über die Empfindlichkeit von Indikatoren, speziell ausgeführt mit Dimethylanilinazobenzol, bestätigen die von W. KÜSTER im Vorjahre aufgestellte Theorie (*Z. anorg. Chem.* 13, 127) über die Wirkungsweise der Methylorange (vergl. „Die Fortschritte der physikalischen Chemie“. *Z. anorg. Chem.* 17, 403—404). H. LESCOEUR (*Compt. rend.* 123, 811—813) bespricht die Einwirkung von Salzen auf Farbstoffindikatoren und schlägt vor, als „basisch“ Salze zu bezeichnen, die Phenolphthalein rot und Lakmus blau färben, als „sauer“ solche, die Helianthin rosa färben und diejenigen, die in diesen Fällen nicht wirken, als neutral zu betrachten. Im Anschlusse hieran führt derselbe Verfasser eingehende Untersuchungen über die alkalimetrische Titration von Metallsalzen aus (*Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 26—55, 119—144, 706—712) und erzielt teilweise unter Anwendung zweier Indikatoren sehr gute Resultate.

CHR. MEINECKE und K. SCHRÖDER (*Zeitschr. öffentl. Chem.* 3, 5—9) bedecken titrierte Permanganatlösung zur Erreichung gröfserer Haltbarkeit mit einer Schicht Vaselineöl. E. FRICKE (*Chem. Ztg.* 21, 243) setzt zu demselben Zwecke zu $\frac{1}{100}$ -norm. Oxalsäurelösung Borsäure hinzu.

E. RIEGLER (*Bull. Soc. Sc.* 6, 37—44) wendet die von ihm im Vorjahre als Titersubstanz bei der Jodometrie empfohlene Jodsäure nunmehr auch in der Alkalimetrie an. C. F. WALKER (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 4, 235—242) bestreitet jedoch die Zweckmäßigkeit der Jodsäure, da die Reaktion zwischen ihr und Thiosulfat viel komplizierter verlaufe, als RIEGLER annehme. M. MUTNIAŃSKI (*Zeitschr. anal. Chem.* 36, 220—221) wendet Baryumthiosulfat statt Natriumthiosulfat, und zwar als $\frac{1}{100}$ -Normallösung an und titriert in bekannter Weise Säuren, indem er die aus Kaliumjodid und -jodat freigemachte Jodmenge bestimmt. E. K. LANDIS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 19, 261) giebt Vorschriften für die Darstellung von Jodlösung zur Titration von Schwefel. M. BIALOBRZECKI (*Pharm. Zeit. f. Rußland* 35, 785—789) zieht eine Lösung von arseniger Säure in Natriumacetat der sonst üblichen Bikarbonatlösung vor. Dieselbe ist haltbarer und giebt bei allen Anwendungen schärfere Titrationsergebnisse.

Über die volumetrischen Lösungen des Arzneibuches arbeiten JUNGCLAUSSEN (*Pharm. Ztg.* 41, 754—755), J. KNOBLOCH (*Pharm. Ztg.* 41, 795—796), TH. SALZER (*Pharm. Ztg.* 41, 872—873).

An dieser Stelle sei noch auf zwei Arbeiten über Titrations mit physikalischen Hilfsmitteln verwiesen (Näheres: „Fortschritte der physikalischen Chemie“, *Z. anorg. Chem.* 17, 388—389): Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen von W. BÜTTGER (*Zeitschr. phys. Chem.* 24, 253 bis 301). Über eine galvanometrische Titriermethode von E. SALOMON (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 4, 71—74).

H. ERDMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1175—1182) benutzt die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Salzmischungen zur quantitativen Analyse derselben. Näheres im Original.

Gasanalyse: E. DONATH und W. EHRENHOFER (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* 45, 284—286) beschreiben einen neuen Apparat zur gasvolumetrischen Kohlenstoffbestimmung im Eisen. R. JELLER (*Zeitschr. angew. Chem.* 1896, 692—702) bestimmt in einem neuen Apparate kleine Gasbeimengungen in der Gasanalyse. Weitere gasanalytische Apparate beschreiben O. BLEIER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 697—701), sowie J. K. SMITH und J. W. TOWERS (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 400—403).

Elektrolyse: Siehe „Fortschritte der quantitativen Elektrolyse“.

Reagentien und Apparate.

J. HABERMANN (*Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 201—202) giebt Vorschriften zur Darstellung arsenfreier Reagentien.

An neuen, für anorganische Analysen beachtenswerten Apparaten sind beschrieben: Ein Destillationsapparat für jodometrische Bestimmungen von LANDMARK (*Chem. Ztg.* 21, 266), ein automatischer Titrierapparat von PETERS und ROST (*Chem. Ztg.* 21, 351), ein Apparat zum Sammeln der in Flüssigkeiten gelösten Gase von F. CLOWES (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 16, 210—211), zweckmäßige Formen von Chlorcalciumröhren von O. BLEIER (*Chem. Ztg.* 21, 854).

Bücherschau.

Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge von Prof.

Dr. LASSAR-COHN. 3. Aufl. mit 21 Abb. Hamburg und Leipzig. 1898.

Auf das klar und schön geschriebene Werk ist in dieser Zeitschrift bereits hingewiesen worden. Das treffliche Büchlein erlebt nunmehr schon die dritte Auflage. Es sei neuerlich auf dasselbe aufmerksam gemacht. Die Verlagsbuchhandlung hat dem Werke eine seinem gediegenen Inhalte entsprechende äufsere Ausstattung zu teil werden lassen.

Richard Lorenz.

Reichs-Chemiker-Kalender für das Jahr 1898. Herausgegeben von Dr. KARL HOFFMANN. Leipzig. 2 Teile. 1897.

Der erste Teil des Reichs-Chemiker-Kalenders enthält das zweckmäfsig eingerichtete Kalendarium und dann eine Reihe der für Chemiker wichtigen und üblichen Tabellen über spezifische Gewichte u. a. Hierbei ist hervorzuheben, dafs dieser Teil dem Umfange nach so berechnet ist, dafs er sich wirklich in der Tasche tragen läfst. Der zweite Teil, in Buchform, enthält einen Auszug der Reichsgewerbe-Ordnung und die dazu gehörigen Ausführungsbestimmungen; ferner eine Reihe von für den Chemiker wichtigen anderen Gesetzen und Bestimmungen insbesondere aus dem Gebiete der Nahrungsmittelbranche. Besonders wertvoll ist das etwa die Hälfte dieses Bandes umfassende Verzeichnis aller akademisch gebildeten Chemiker, und zwar alphabetisch geordnet, sowie nach dem Städteverzeichnis gruppiert. Das Unternehmen ist zu loben.

Richard Lorenz.

Georges Pellissier, Praktisches Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbidfabrikation. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. ANTON LUDWIG. Berlin 1898. Gebunden 6 Mark.

Der Übersetzer bemerkt mit Recht, dafs es einer Rechtfertigung nicht bedarf, PELLISSIER's Werk dem deutschen Publikum durch Übersetzung bekannt zu machen. Mit präziser Kürze verbindet sich hier kritische Auswahl des Materials und Klarheit der Darstellung. Das Büchlein wird jedem willkommen sein, der sich über die Technik des Acetylens rasch im allgemeinen orientieren will.

Richard Lorenz.

Calciumcarbid und Acetylen, ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt von FR. LIEBETANZ. Mit 177 Abbildungen und 2 Tafeln. Leipzig 1898. 8 Mark.

Das Werk entrollt uns ein vollständiges Bild der Calciumcarbid- und Acetylenindustrie. Die Fabrikation des Calciumcarbids, die hierzu in Frage kommenden Öfen und ebenso die Acetylenindustrie wird erläutert.

Das Werk ist ein zuverlässiger Ratgeber und ein gutes Nachschlagebuch für denjenigen, der sich mit der Industrie des Acetylens spezieller beschäftigt.

Richard Lorenz.

Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie in deutscher, englischer und spanischer Sprache. Mit besonderer Berücksichtigung der modernen Maschinentechnik, Gießerei und Metallurgie von PAUL HEYNE unter Mitwirkung von Dr. E. SANCHEZ-ROSAL. 3 Bände. I. Deutsch-engl.-span. II. Engl.-span.-deutsch. III. Span.-deutsch-englisch. Erster Band. Deutsch-englisch-spanisch. Dresden 1898. 4.80 Mark.

Das zunächst und in erster Linie für den Industriellen und Kaufmann bestimmte Werk sei auch hier empfohlen. Der vorliegende Band enthält das Wörterbuch der technischen und wissenschaftlichen Ausdrücke in der Reihenfolge deutsch-englisch-spanisch. Die Zusammenstellung der Sprachen erklärt sich durch die besonders regen Verbindungen unserer chemischen und technischen Industrie mit dem englischen und spanischen Amerika. Für den Mann der Wissenschaft ist aber die Zusammenstellung in gleichem Maße wertvoll, da die gewöhnlichen Wörterbücher meist die technischen Ausdrücke nicht enthalten.

Richard Lorenz.

Praktische Übungen in der Malsanalyse. Anleitung zur Erlernung der Titrimethode. Bearbeitet von C. WINKLER. Zweite Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Freiburg 1898.

Es sei hingewiesen auf das Erscheinen der zweiten Auflage des ausgezeichneten Buches, das dem Analytiker bezüglich der Ausführung der titrimetrischen Untersuchungen stets ein trefflicher und sicherer Ratgeber sein wird.

Richard Lorenz.

Die Bedeutung der physikalischen Chemie für andere Wissenschaften.

Antrittsvorlesung gehalten am 11. Dezember 1897 an der Universität Breslau von Prof. Dr. F. W. KÜSTER. Göttingen 1898. 60 Pf.

F. W. KÜSTER hat sich bereits mehrfach als ein Meister der Darstellung erwiesen. So versteht er es auch hier, in dem Rahmen eines Vortrages die Bedeutung der physikalischen Chemie für andere Wissenschaften in klarer, anziehender und überzeugender Weise darzuthun. Es ist mit Freuden zu begrüßen, daß die Verlagsbuchhandlung den schönen Vortrag in gefälliger Form und zu so billigem Preise einem größeren Publikum zugänglich macht. Auch die anorganische und analytische Chemie gehören zu den „anderen Wissenschaften“, für welche die physikalische Chemie von Bedeutung ist. Ich möchte es als ein besonderes Verdienst anrechnen, daß gerade die Wichtigkeit der physikalischen Chemie nach dieser Seite hin nochmals besonders in dem Vortrage betont ist, und setze folgende Stellen aus dem Aufsätze hierher:

„Der auf dem Boden der modernen Theorie stehende Analytiker wird in ganz anderer Weise arbeiten und analytisch denken, als es der Forscher der alten Schule that. Bei letzterem lief das Arbeiten auf noch unerforschten Gebieten auf ein mehr oder weniger systematisches Probieren hinaus. — Wir haben jetzt ganz bestimmte Vorstellungen gewonnen, warum die analytischen Vorgänge so und nicht anders verlaufen, wir können deshalb auch im voraus, nicht mehr geleitet durch ein unklares Gefühl, sondern an der Hand klar erkannter und präzise entwickelter Gesetze, die Mittel und Wege angeben, durch welche eine gewünschte Reaktion begünstigt werden muß. —

Die analytische Chemie wurde und wird auch jetzt noch von der Mehrzahl der angehenden Chemiker als ein notwendiges Übel betrachtet. — Mühsam sucht der Anfänger sich die wichtigsten der zahllosen analytischen Thatsachen einzuprägen, widerwillig, weil mechanisch, führt er die ohne Angabe des Warum von ihm verlangten Operationen aus. —

Ganz anders wird das nun, wenn der Studierende so bald als möglich mit den Theorien der analytischen Erscheinungen bekannt gemacht wird. — Die so oft bewährten Theorien werden ihm ein zuverlässiger Führer sein. Das mechanische Arbeiten nach unverständener Vorschrift erzeugt nur zu leicht Analysenmaschinen, der an der Hand wohldurchdachter Theorien ausgebildete Schüler aber entwickelt sich zum denkenden Analytiker.“

Möchte dies alles in den Kreisen der Analytiker und Anorganiker rechte Beachtung finden. Gewiß ist es nichts wesentlich Neues, was hier gesagt ist, aber obgleich die physikalische Bedeutung der Chemie heutzutage von fast den meisten anerkannt und zugegeben wird, muß leider konstatiert werden, daß sie in Wahrheit immer noch von recht wenigen geübt wird. Es genügt nicht, daß man bloß damit einverstanden sei, man möge nun auch die Methoden anwenden und die Arbeit im Laboratorium darnach umbilden! Deshalb ist es gut, wenn von berufener Seite, als welche wir F. W. KÜSTER zu halten haben, darauf hingewiesen wird, wo der Fortschritt liegt. *Richard Lorenz.*



Notiz zur Chemie der Bikarbonate des Calciums und Magnesiums.

Von

C. KIPPENBERGER.

In einer Arbeit, betitelt: „Über die Löslichkeit der Bikarbonate des Calciums und Magnesiums“ geben TREADWELL und REUTER¹ Mitteilungen über Untersuchungen, welche sich aufser auf die in dem Titel ausgesprochenen Versuche auch auf die Existenz der genannten Verbindungen in wässerigen Lösungen beziehen und kommen zu Resultaten, die in ihrem wesentlichen Teile am Schlusse der Arbeit in drei Thesen zusammengestellt sind.

Danach soll:

„Magnesiumbikarbonat nicht ohne grossen Überschufs an freier, in Wasser gelöster Kohlensäure existieren“, und citieren die genannten Autoren die diesbezüglichen Literaturangaben dahin, daß:

COSSA und besonders KIPPENBERGER die Existenz des Magnesiumbikarbonats annehmen.²

In der von TREADWELL und REUTER citierten Arbeit von mir³ habe ich mich S. 188 wörtlich geäußert:

„Die leichte Zersetzungsfähigkeit der Doppelverbindung beider Sesquikarbonate in neutrales Magnesiumcarbonat und Rückbildung von Alkalikarbonat begründet sich durch die Unbeständigkeit aller kohlensauren Verbindungen des Magnesiums, welche mehr Kohlensäure enthalten, als zur Bildung von Monokarbonat entspricht, indem sich Magnesiumsesquikarbonat und ebenso schnell Magnesiumbikarbonat in Magnesiumcarbonat und

¹ *Z. anorg. Chem.* (1898) 17, 170—204.

² S. 202.

³ *Z. anorg. Chem.* (1894) 6, 177—194.

freie Kohlensäure dissoziieren. Nur wenn gröfsere Mengen völlig freier Kohlensäure vorhanden sind, vermag die doppeltkohlensäure Verbindung des Magnesiums längere Zeit beständig zu bleiben, und ist die Menge der freien Kohlensäure eine ziemlich grofse, so kann man in diesem Falle von der Gegenwart eines Sesquikarbonats natürlich nicht sprechen; überwiegt aber die vorhandene freie Kohlensäure nur um ein geringes diejenige Menge Kohlensäure, welche zur Bildung von Bikarbonat der Berechnung nach entspricht, so beginnt schon sofort eine Dissoziation in Sesquikarbonat bezüglich Karbonat und freie Kohlensäure einzutreten, und ich möchte behaupten, dafs es eine Existenz eines Magnesiumbikarbonats ohne freie Kohlensäure, also die eines idealen $MgCO_3 \cdot CO_2$ oder $MgH_2(CO_3)_2$ überhaupt nicht giebt.“

Das von mir im Jahre 1894 genommene Patent Nr. 78767: „Verfahren zur Darstellung reinen, krystallinischen, neutralen Magnesiumkarbonats,“ gründet sich neben verschiedenen anderen chemischen Thatsachen (Unlöslichkeit von Calciumkarbonat, Eisenhydroxyd u. s. w. unter gleichen Versuchsbedingungen u. s. w.) auf die vermehrte Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in wässriger Alkalibikarbonatlösung und Zersetzung des dabei gebildeten Magnesiumsesquikarbonats infolge Dissoziation unter Regenerierung von Magnesiumkarbonat; es ist dies auch nochmals in den Zusätzen ausgesprochen, welche ich hierzu in einer Arbeit, betitelt: „Über die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung einzelner wasserlöslicher Salze auf die Karbonate der alkalischen Erden und auf Magnesiumkarbonat“¹ gegeben habe, wobei ich von fein verteiltem — frischgeglühtem — Magnesiumhydroxyd-, bzw. magnesiumoxydhaltigem Präparate ausging. Ich habe mich an genannter Stelle (S. 255) wörtlich ausgedrückt:

„Es tritt zunächst Magnesiumkarbonat mit dem Alkalibikarbonat zu Sesquikarbonat in Wirkung; durch den grofsen Überschufs des Magnesiumkarbonats geht die Reaktion aber noch weiter und es wird — wie in der Arbeit vorher beschrieben — schliesslich ein Teil des Alkalisesquikarbonats in Monokarbonat verwandelt; einerseits hierdurch, andererseits durch das beständige Schütteln der Flüssigkeit und endlich durch die Massenwirkung des Magnesiumkarbonats wird das gebildete und leicht dissoziierende Mag-

¹ *Ber. pharm. Gesellschaft* (R. GÄRTNER'S Verlag, Berlin) 1895, 245—257.

nesiumsesequikarbonat in Monokarbonat verwandelt, fällt als solches in kleinkrystallinischem und dadurch passivem Zustande aus, worauf ein neuer Teil des aktiven Magnesiumkarbonats in Lösung geht, und der Vorgang sich nun wiederholt.“

Auch in meiner Arbeit¹: „Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Karbonaten, Bikarbonaten und Karbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und des Magnesiums“ befinden sich an verschiedenen Stellen Angaben über die Bikarbonate des Magnesiums und des Calciums, aus denen ebenso wie aus den oben citierten Stellen recht deutlich hervorgeht, daß ich genau das Gleiche ausgesprochen habe, was TREADWELL und REUTER auf Grund der erneuten Versuche über die Existenz der Bikarbonate des Magnesiums behaupten und ich mich somit gegen die Angabe von TREADWELL und REUTER, daß ich die Existenz des Magnesiumbikarbonats annehme, entschieden verwahren muß, vielmehr das Resultat der Untersuchungen von TREADWELL und REUTER als eine Bestätigung und Ergänzung meiner bereits im Jahre 1894 gegebenen Mitteilungen ansehe.²

Seite 192 behaupten sodann TREADWELL und REUTER:

„Aus KIPPENBERGER's Versuchen geht hervor, daß Calciumkarbonat in konzentrierter Kochsalzlösung ca. dreimal löslicher ist, als in Wasser. Diese größere Löslichkeit ist wahrscheinlich bedingt durch die Bildung von Doppelsalzen.“

Auch diese Angabe von TREADWELL und REUTER muß ich richtig stellen:

Die genannten Autoren geben nicht an, wo sich meine Angaben in der Litteratur befinden, aus denen sie diese Schlüsse ziehen. Ich citiere deshalb aus meiner Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in Trink- und Mineralwässern“ (S. 7) des im Buchhandel befindlichen Sonderabdrucks,³ wörtlich folgende Stelle:

„Bei der Einwirkung von Calciumkarbonat scheint allerdings

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1894, Heft 16.

² Auch die Übertragung meiner Angaben über Magnesiumbikarbonat auf die praktischen Verhältnisse findet sich in einer meiner citierten Arbeiten gelegentlich der Besprechung der Hunyadi-Janos Bittersalzquelle („Forschungsber. über Lebensmittel u. s. w.“ 1894, Heft 12, S. 488).

³ „Forschungsber. über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, forensische Chemie u. s. w.“ (WOLFF's Verlag, München) 1894, Heft 7, S. 227 bis 237, und Heft 8, S. 268—275; siehe speziell S. 231.

in der Kälte eine allmähliche geringe Umsetzung mit dem Alkalisalz stattzufinden, was bei der Anwendung von Alkalisulfat und Alkalinitrat noch deutlicher hervortritt als bei dem Chlorid.“

Später habe ich in der oben citierten Arbeit in den Berichten der pharmaceut. Gesellschaft, Berlin, meine Ansicht ausführlich dahin lautend klargelegt, daß bei diesen Umsetzungen bzw. bei der vermehrten Löslichkeit der Karbonate die hydrolytische Dissoziation der angewendeten Salze eine wesentliche Rolle spielt;¹ ich verweise auf die S. 252 der genannten Berichte speziell für den vorliegenden Fall gegebenen Darlegungen. Es geht daraus deutlich hervor, daß in der Kälte und bei Anwendung frisch gefällten Calciumkarbonats zunächst eine Vermehrung der Löslichkeit des Calciumkarbonats durch Kochsalz hauptsächlich in Form des Calciumchlorids eintritt, und diese Umsetzung durch den Zerfall eines Teiles der Salze hervorgerufen wird; ich will dem hinzufügen, daß Wärme oder auch die langandauernde Einwirkung der Salze in wässriger Lösung unter öfterem Umschwenken derselben voraussichtlich weitere Umsetzungen zu Gunsten der Bildung von Calciumkarbonat hervorgerufen können.

In diesen Arbeiten sowohl, wie auch in der oben citierten Arbeit² befinden sich außerdem Mitteilungen, mit welchen ich die Existenz des Calciumbikarbonats ausgesprochen und dabei auf Grund experimenteller Untersuchungen die Existenz, bzw. Beständigkeit der Sesquikarbonate der alkalischen Erden als unwahrscheinlich angesehen habe.³ —

¹ Ich will nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß die hydrolytische Dissoziation der Salze von einigen Chemikern entweder ganz bestritten oder deren Einfluß als unbedeutend angesehen wird. Außer den an genannten Stellen gegebenen Erörterungen habe ich mich hierüber unter anderem auch in einer Abhandlung in der *Chem.-Ztg.* 1895, 1269 ausgesprochen. Inzwischen sind von G. PLATNER ganz ähnliche Versuche wie die an letztgenannter Stelle von mir angegebenen Untersuchungen durchgeführt, und deren Resultate in genau derselben Weise wie von mir erklärt worden (*Elektrochem. Zeitschr.* 1898). Da PLATNER gänzlich unabhängig von mir und mit Übersehung meiner Publikationen gearbeitet hat, so bieten dessen Resultate eine wesentliche Stütze und Ergänzung meiner Darlegungen.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 1894, Heft 16.

³ Das als existenzfähig bezeichnete Bikarbonat der alkalischen Erden wird in der wässrigen Lösung natürlich bis zu einem gewissen Grade, ebenso wie andere Salze der alkalischen Erden, hydrolytisch gespalten sein, und diese Spaltung wird bei den Bikarbonaten in größerem Maße stattfinden als bei den anderen Salzen, z. B. den Chloriden, da die Kohlensäure eine schwache Säure

Meine Untersuchungen sind speziell zur Klarlegung der bei den Trink- und Mineralwässern eintretenden Verhältnisse unternommen worden; es spielt bei der Auslaugung der Erdschicht durch das Wasser nicht allein die Löslichkeit der Salze als solche in einem mit Kohlensäure mehr oder weniger geschwängerten Wasser eine Rolle, sondern auch die Dissoziation der im Wasser allmählich sich lösenden Verbindungen übt auf Auslösung und Umsetzung in wesentlichem Umfange einen Einfluss aus.

ist. Immerhin ist aber das Spannungsverhältnis zwischen Base und Säure bei diesen Bikarbonaten ein derartiges, dass man von einer Bikarbonatlösung sprechen kann.

Kairo, Chemisches Laboratorium der mediz. und pharmaceut. Hochschule, den 16. August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 19 August 1898.

Berichtigung

von

F. P. TREADWELL.

In einer Arbeit über die Löslichkeit der Bikarbonate der alkalischen Erden in kohlenensäurehaltigem Wasser, welche ich gemeinsam mit M. REUTER¹ publizierte, findet sich zu meinem großen Bedauern ein Irrtum, auf welchen mich C. KIPPENBERGER in einer Privatmitteilung aufmerksam machte.

In jener Abhandlung (S. 202) heisst es: „Die Litteraturangaben über die Löslichkeit des Magnesiumbikarbonats sind äusserst spärlich. COSSA und besonders KIPPENBERGER nehmen die Existenz des Magnesiumbikarbonats an“. Es sollte heissen: COSSA, und besonders KIPPENBERGER² nehmen die Existenz des Magnesiumbikarbonats in Lösung an, aber nur bei Anwesenheit eines Überschusses an freier Kohlensäure.

KIPPENBERGER sagt: „und ich möchte behaupten, dafs es eine Existenz eines Magnesiumbikarbonats ohne Gegenwart freier Kohlensäure, also die eines idealen $MgCO_3 \cdot CO_2$ oder $MgH_2(CO_3)_2$ überhaupt nicht giebt.

Unsere Versuche über die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in kohlenensäurehaltigem Wasser bestätigen also vollkommen KIPPENBERGER's Behauptung.

Auch die Möglichkeit der Existenzfähigkeit des Calciumbikarbonats deutet KIPPENBERGER in seiner Arbeit „über die Einwirkung wasserlöslicher Salze auf Karbonate“³ an.

Durch unsere Versuche ist der Beweis erbracht, dafs das Calciumbikarbonat in kohlenäurefreiem Wasser, wenigstens auf kurze Zeit, existiert.

¹ *Z. anorg. Chem.* 17, 170.

² *Z. anorg. Chem.* 6, 188.

³ *Ber. pharm. Gesellsch.* 1895, 252.

Wir stellten Versuche an über die Löslichkeit von Calciumbikarbonat in verdünnter, kohlensäurehaltiger Kochsalzlösung, nicht aber solche über die Löslichkeit von Calciumbikarbonat in reinen Kochsalzlösungen, weil KIPPENBERGER¹ letztere bereits sowohl mit konzentrierter, als auch mit verdünnter Kochsalzlösung ausgeführt und den Grund der vermehrten Löslichkeit erörtert hatte.

Bei unseren Versuchen wollten wir konstatieren, ob in verdünnten kohlensäurehaltigen Kochsalzlösungen, wie sie bei vielen Mineralwässern vorkommen, die Löslichkeit des Calciumbikarbonats sich wesentlich anders verhält als in reinem, kohlensäurehaltigem Wasser.

¹ *Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene u. s. w.* (I. Jahrgang Heft 5 u. f.)

Zürich, den 25. August 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1898.

Über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege.

Von

HERMANN SOMMERLAD.

Im Jahre 1897 habe ich über die Darstellung von künstlichem dunklen und lichten Rotgültigerz und von Silberantimonglanz, die ich durch Einwirkung von schmelzendem Chlorsilber auf Antimon- bzw. Arsentrisulfid erhielt, berichtet.¹ Ich habe die Versuche fortgesetzt, sie auch auf andere Metallchloride ausgedehnt und will darüber in folgendem referieren.

Die Chloride aller Schwermetalle scheinen beim Erhitzen auf Schwefelantimon und auf Schwefelarsen zersetzend einzuwirken. Wenigstens konnte ich dies bei den Chlorverbindungen des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis und Eisens konstatieren. Es bildet sich Antimontrichlorid oder Arsen-trichlorid, die überdestillieren, während Sulfide oder Sulfosalze der Metalle zurückbleiben.

Meine Absicht war, nach der angegebenen Methode einige natürlich vorkommende Sulfosalze von Schwermetallen darzustellen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich manche derselben auch in der Natur, vielleicht durch Einwirkung der Dämpfe der Metallchloride auf die Sulfide des Antimons und des Arsens, auf ähnliche Weise gebildet haben. Auch einfache Sulfide mögen so entstanden sein. Nach gütiger brieflicher Mitteilung erhielt Herr Prof. LORENZ in Zürich nach der angedeuteten Methode schöne Krystalle des Wurtzits, des hexagonalen Schwefelzinks.

Viele Verbindungen der Metallsulfide mit den Sulfiden des Antimons und Arsens wurden schon von BERZELIUS² auf nassem

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 173.

² BERZELIUS, *Lehrbuch der Chemie* (5. Aufl.) 3, S. 84 ff.

Wege durch Fällung erhalten. DUROCHER¹ gewann in der Natur vorkommende Sulfosalze, selbst solche von komplizierterer Zusammensetzung, dadurch, daß er Metallchloride dampfförmig mit den Dämpfen von Antimon- oder Arsenchlorid und Schwefelwasserstoff durch eine glühende Porzellanröhre gehen liefs. FOURNET² stellte Sulfosalze durch Zusammenschmelzen der Komponenten dar. Auch MARGOTTET,³ RAMMELSBERG,⁴ ROESSLER,⁵ SCHNEIDER⁶ und SENARMONT⁷ beschäftigten sich mit der künstlichen Erzeugung natürlich vorkommender Sulfosalze. —

Über die Art und Weise, wie ich die Metallchloride auf die Sulfide des Antimons und Arsens einwirken liefs, habe ich schon in meiner ersten Abhandlung berichtet.⁸ Statt das Erhitzen in der Retorte vorzunehmen, wandte ich auch unter Umständen die höhere Temperatur des Windofens an. Der das Gemisch enthaltende geschlossene Porzellantiegel wurde in einen hessischen Thontiegel gestellt, wobei der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit gebrannter Magnesia dicht ausgefüllt wurde. Ich hatte auch die Absicht, die Metallchloride dampfförmig auf Schwefelantimon einwirken zu lassen, bin aber leider zur Ausführung dieser Versuche noch nicht gekommen und behalte sie mir vor.

Die Chlormetalle, die ich zu den Versuchen benutzte, wurden vorher sorgfältig getrocknet oder auch geschmolzen und auf ihre Reinheit untersucht. Das Schwefelantimon stand mir in einem sehr reinen Handelsprodukt zur Verfügung; es bildete gröfsere Stücke von strahlig-faserigem Gefüge. (Ein pulverförmiges Handelsprodukt enthielt metallisches Antimon; ein anderes ca. 4% eines unlöslichen Rückstandes, der wesentlich aus Sand bestand.) Das Arsentrisulfid stellte ich durch Fällung dar; auch benutzte ich ein von E. MERCK in Darmstadt geliefertes Präparat. Ich schmolz das gelbe, lockere Pulver in einem bedeckten Tiegel, in den Schwefelwasserstoff geleitet wurde, zusammen; die erkaltete, etwas poröse Schmelze liefs

¹ *Compt. rend.* 32, 823. Vergl. auch C. W. C. FUCHS: „Die künstlich dargestellten Mineralien“ (Haarlem 1872).

² *Journ. pr. Chem.* (1834) 2, 264 und 490.

³ MEUNIER: „Les méthodes de synthèse en minéralogie“, S. 151.

⁴ *Pogg. Ann.* 52.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 9, 31.

⁶ *Pogg. Ann.* (1866) 127, 316.

⁷ *Compt. rend.* 32, 409. *Ann. Chim. Phys.* 32, 129. *Ann. Chem. Pharm.* 80, 212.

⁸ *Z. anorg. Chem.* (1897) 15, 173.

sich dann, ohne zu stäuben, fein pulverisieren. Eine Schwefelbestimmung ergab 39.17% S (für As_2S_3 berechnet 39.03% S).

Ich suchte die betreffenden Sulfoverbindungen auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten zu erhalten, wobei während des Erhitzens Schwefelwasserstoff in den Tiegel eingeleitet wurde. Wenn auch diese Art der Darstellung kein besonderes Interesse bietet, so erhielt ich doch Vergleichsmaterial, an dem ich, ebenso wie an einigen mir zu Gebote stehenden Mineralien, auch den Gang der Analyse prüfen konnte.

Besondere Sorgfalt wurde der Bestimmung des spezifischen Gewichts gewidmet. Da die Schmelzen manchmal kleine Hohlräume enthielten, wandte ich bei der Feststellung des spezifischen Gewichts die Substanzen in der Form von grobem Pulver an. Das Pyknometer wurde mit Alkohol gefüllt, der besser benetzt als Wasser. Die Berechnung des spezifischen Gewichts erfolgte dann nach der Formel

$$s = \frac{Pd}{P + Pa - P_1},$$

wobei P das absolute Gewicht des Körpers, d das spezifische Gewicht des Alkohols, Pa das Gewicht des mit Alkohol gefüllten Pyknometers und P_1 das Gewicht des mit Alkohol und der betreffenden Substanz gefüllten Pyknometers bedeuten.

Bei der Bestimmung der für die einzelnen Versuche zu verwendenden Gewichtsmengen und bei der Berechnung der analytischen Resultate benutzte ich die von RAMMELSBERG¹ angegebenen Atomgewichte.

I. Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten des Silbers.

Von einfachen Silbersulfantimoniten finden sich in der Natur der Silberantimonglanz (Miargyrit), AgSbS_2 , das dunkle Rotgültigerz (Pyrargyrit), Ag_3SbS_3 , das Sprödglasserz (Stephanit, Melanglanz), Ag_5SbS_4 , und der Polyargyrit, $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_3\text{S}_{15}$, vor.

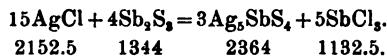
1. Über die künstliche Herstellung des Miargyrits und Pyrargyrits aus Chlorsilber und Schwefelantimon habe ich a. a. O. schon berichtet, wo auch der Gang der Analyse und die analytischen Resultate zu finden sind. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Schwefelwasserstoffstrom erhielt ich Produkte, die ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach vollkommen denen

¹ *Handbuch der Mineralchemie* (II. Supplement zur 2. Aufl. 1895).

aus Chlorsilber und Schwefelantimon gewonnenen gleichen. Der glänzenschwarze Miargyrit hatte das spez. Gew. 5.190 und enthielt 36.79% Ag, 40.73% Sb und 21.62% S (=99.14%). Der dunkelbleigraue, beim Zerreiben ein cochenilleroes Pulver liefernde Pyrrargyrit hatte das spez. Gew. 5.747; die Analyse ergab 59.49% Ag, 22.58% Sb und 17.72% S (=99.79%).¹

Erwähnen möchte ich hier noch, daß neuerdings POUËT² durch Zusatz von Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung von Kaliumsulfantimonit einen Niederschlag erhalten hat, der, wenn das Kaliumsalz im Überschufs vorhanden war, die Formel Ag_5SbS_4 hatte. (Über die künstliche Darstellung dieser Verbindung durch andere Forscher siehe meine I. Abhandlung.)

2. Zum Zweck der Darstellung des Sprödglasserzes, Ag_5SbS_4 (=5Ag₂S.Sb₂S₃) aus Chlorsilber und Schwefelantimon ging ich von folgender Gleichung aus:



Eine Reaktion trat bei ca. 200° ein, wobei Chlorantimon überdestillierte. Die erhaltene Schmelze von eisengrauer Farbe lieferte ein bräunlichschwarzes Pulver und hatte das spez. Gew. 5.640 (statt 6.2). Durch Natriumthiosulfat liefs sich aus einer Probe des Pulvers noch etwas unzersetztes Chlorsilber extrahieren. Ich erhitze deshalb die Masse nochmals unter Zusatz einer kleinen Menge von Schwefelantimon, wobei noch etwas Chlorantimon überging. Die nunmehr resultierende fein krystallinische Schmelze hatte eine dunklere Farbe, das Pulver war schwarz und das spez. Gewicht betrug 6.100. Säuren, heißer Kalilauge und Schwefelalkalien gegenüber verhielt sich die Masse wie Pyrrargyrit und Miargyrit.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel Ag_5SbS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung
0.6866 g Ag	68.66 % Ag	68.53 % Ag
0.2094 g Sb ₂ S ₃	14.95 „ Sb	15.23 „ Sb
1.1436 g BaSO ₄	15.70 „ S	16.24 „ S
	99.31 %	100.00 %

¹ Ein Miargyrit (Bolivia) aus meiner Mineraliensammlung ergab bei der Analyse 37.16% Ag, 40.91% Sb und 22.19% S (=100.26%). Ein von mir analysierter Pyrrargyrit von Colquechaca (Bolivia) enthielt 59.52% Ag, 21.75% Sb und 18.28% S (=99.55%).

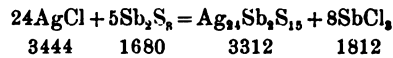
² *Compt. rend.* 124, 1518. Ref. im *Chem. Centralbl.* (1897) 2, Nr. 5.

Berechnet man aus den Ergebnissen der Analyse die atomistischen Verhältnisse, so folgt

$\frac{68.66}{108} = 0.635$	5.1	5	Ag ₅
$\frac{14.95}{120} = 0.124$	1.0	1	Sb
$\frac{15.70}{32} = 0.490$	3.9	4	S ₄

Das aus Schwefelantimon und Schwefelsilber durch Zusammenschmelzen erhaltene Produkt war eisenschwarz gefärbt und stellenweise bunt angelaufen; das spezifische Gewicht betrug 6.173. Die Zusammensetzung war 68.81% Ag, 15.25% Sb und 16.50% S (=100.56%).

3. Versuche, den Polyargyrit, Ag₂₄Sb₂S₁₅ (=12Ag₂S.Sb₂S₃) nach der Gleichung



herzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es entstand weniger Antimontrichlorid als die Rechnung verlangte und die schwarze Schmelze enthielt noch Chlorsilber.

Ich extrahierte das sehr fein gepulverte Schmelzprodukt wiederholt mit Natriumthiosulfat, bis im Filtrat kein Silber mehr nachzuweisen war, wusch aus und schmolz das trockene Pulver im Schwefelwasserstoffstrom. Die fein krystallinische Schmelze vom spez. Gew. 6.352 lieferte ein schwarzes Pulver, dessen Analyse annähernd zur Formel Ag₉SbS₆ (=9Ag₂S.Sb₂S₃) führte.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel Ag ₉ SbS ₆ berechnete proz. Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.7497 g Ag	0.7495 g Ag	74.97 % Ag	74.95 % Ag	75.71 % Ag
0.1350 g Sb ₂ S ₃	0.1352 g Sb ₂ S ₃	9.64 „ Sb	9.65 „ Sb	9.34 „ Sb
1.1310 g BaSO ₄	—	15.53 „ S	14.97 „ S (berechnet)	14.95 „ S
		100.14 %	99.57 %	100.00 %

Als ich einen Teil der zuerst gewonnenen Schmelze, die noch Chlorsilber enthielt, mit einem Zusatz von Schwefelantimon erhitze, entstand ein Produkt von dunkelbleigrauer Farbe, das ein rotes Pulver lieferte und das spez. Gew. 5.730 hatte. Letzteres entspricht dem des Pyrargyrits.

Durch Zusammenschmelzen der Komponenten in dem Verhältnis $12 \text{ Ag}_2\text{S} : \text{Sb}_2\text{S}_3$ bekam ich ein Produkt, das in seinen Eigenschaften dem natürlichen Polyargyrit gleicht. Es bildet eine feinkörnige geschmeidige Masse von dunkeleisengrauer Farbe und hat das spez. Gew. 6.500 (vom natürlichen Polyargyrit wird dasselbe zu 6.974 angegeben).

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ berechnete proz. Zusammensetzung
0.7850 g Ag	78.50 % Ag	78.19 % Ag
0.1058 g Sb_2S_3	7.55 „ Sb	7.36 „ Sb
1.0048 g BaSO_4	13.80 „ S	14.45 „ S
	99.85 %	100.00 %

Bei einem anderen Versuche, der behufs Gewinnung von künstlichem Polyargyrit angestellt wurde, setzte ich das Gemisch von Chlorsilber und Schwefelantimon in der oben angegebenen Weise der hohen Temperatur des Windofens aus. Die schwarze geschmeidige Schmelze enthielt jedoch kein Schwefelantimon mehr, sondern bestand wesentlich aus Schwefelsilber (Ag_2S), das aber von Blättchen und Streifen metallischen Silbers durchzogen war.

II. Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Silbers.

Von solchen einfacher Zusammensetzung kommt in der Natur nur das lichte Rotgültigerz (Proustit), das Silberorthosulfarsenit Ag_3AsS_3 , vor. BERZELIUS¹ gewann auf nassem Wege die Verbindungen AgAsS_2 , $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_5$ und $\text{Ag}_{24}\text{As}_2\text{S}_{15}$.

1. Künstlichen Proustit erhielt ich, wie früher beschrieben,² durch Erhitzen von Chlorsilber mit Arsentrisulfid. Die Darstellung eines reinen Produkts verursacht erheblich mehr Schwierigkeiten

¹ *Pogg. Ann.* 7, 150.

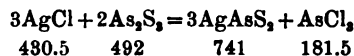
² *Z. anorg. Chem.* 15, 177.

wie die des Sulfantimonits. Erwärmt man anfänglich zu stark, so sublimiert Schwefelarsen, erhitzt man dagegen nicht lange genug, so bleibt ein Teil des Chlorsilbers unzersetzt. Das Pulver der Schmelzen sieht dann bräunlich, zimtfarben, nicht schön hellrot aus; das spez. Gewicht ist zu niedrig und Ammoniak extrahiert Chlorsilber.

Das durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Schwefelwasserstoffstrom erhaltene Kunstprodukt zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus Chlorsilber und Schwefelarsen gewonnene und wie der natürliche Proustit. Das hellrot gefärbte Pulver ergab bei der Analyse 65.20% Ag, 15.14% As und 19.58% S (=100.22%).

2. Das dem Miargyrit (AgSbS_2) entsprechende Silbermetasulfarsenit, AgAsS_2 (= $\text{Ag}_2\text{S.As}_2\text{S}_3$), das als Mineral nicht vorkommt, erhielt BERZELIUS durch Fällung einer Natriumsulfarsenitlösung mit Silbernitrat als hellbraunen Niederschlag. Nach seiner Angabe geht dieser beim Erhitzen unter Luftabschluss in die Verbindung $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_6$ (= $2\text{Ag}_2\text{S.As}_2\text{S}_3$) über.

Um das Metasulfarsenit aus Chlorsilber und Schwefelarsen zu gewinnen, erhitzte ich die nach der Gleichung



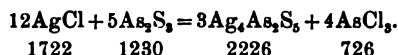
berechneten Gewichtsmengen in der üblichen Weise in einer ganz kleinen Retorte im Sandbade. Bei 170° gingen die ersten Tropfen von Chlorarsen über, dessen schließliche Menge der Rechnung entsprach. Zuletzt erwärmte ich sehr vorsichtig mit der freien Flamme, wobei die Masse schmolz und ein sehr geringer Anflug von Schwefelarsen entstand. Die rötlichschwarze, krystallinische Schmelze vom spez. Gew. 4.700 lieferte ein braunrotes Pulver, aus dem Natriumthiosulfat kein Chlorsilber extrahierte.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel AgAsS_2 berechnete prozentische Zusammensetzung
0.4345 g Ag	} 43.45 % Ag 30.60 „ As 25.38 „ S 99.43 %	43.73 % Ag
0.4530 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ =		30.36 „ As
0.6925 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$		25.91 „ S
1 8480 g BaSO_4		100.00 %

Bei etwas stärkerem Erhitzen im bedeckten Tiegel sublimiert reichlich Schwefelarsen; es entstehen Schmelzen, deren Analysen zu keiner Formel führen und die wohl nur Gemische sind. Durch längeres Erhitzen erhielt ich schliesslich eine Masse vom Aussehen und von der Zusammensetzung des Proustits; sie enthielt 66.30% Ag und 15.01% As. Es konnte also ein Übergang der Verbindung AgAsS_2 in eine solche von der Formel $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_5$, wie BERZELIUS beobachtete, hier nicht konstatiert werden, vielmehr entstand das in der Hitze beständigere Orthosulfarsenit:



3. Das von BERZELIUS aus AgAsS_2 erhaltene Silberpyrosulfarsenit, $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_5$, suchte ich nach folgender Gleichung herzustellen:



Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierte nur eine sehr geringe Menge Schwefelarsen — ich hatte von diesem einen kleinen Überschuss angewendet — und das übergegangene Chlorarsen, sowie die resultierende Schmelze entsprachen ihrem Gewicht nach ziemlich genau der Rechnung. Die Schmelze stellte eine glänzend schwarze, homogene Masse von muschligem Bruche und vom spez. Gew. 4.886 dar; Strich und Pulver waren dunkelrot. Durch Natriumthiosulfat liess sich kein unzersetztes Chlorsilber und durch Ammoniak kein Schwefelarsen extrahieren. Säuren und Schwefelalkalien wirkten wie auf Proustit ein. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_5$ berechnete prozentische Zusammensetzung
0.5768 g Ag	57.68 % Ag	58.22 % Ag
0.3100 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 =$	} 20.94 „ As	} 20.22 „ As
0.4328 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$		
1.5399 g BaSO_4		
	99.77 %	100.00 %

Erwärmt man die Substanz sehr vorsichtig, so schmilzt sie ohne Abgabe von Schwefelarsen; bei höherer Temperatur entweicht ein Teil desselben. Als ich eine Probe längere Zeit im bedeckten Tiegel im Schwefelwasserstoffstrom erhitzte, hinterblieb eine rötlich-

schwarze Schmelze, deren hellrot gefärbtes Pulver bei der Analyse die Zusammensetzung des Proustits ergab (64.98% Ag, 15.25% As und 19.29% S (=99.52%)).

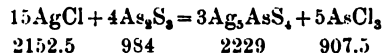
Die Umsetzung von $Ag_4As_2S_5$ in die in der Hitze beständigere Verbindung Ag_3AsS_3 könnte nach der Gleichung



erfolgt sein.

4. Ein dem Sprödglaserz (Ag_5SbS_4) analog zusammengesetztes Silbersulfarsenit Ag_5AsS_4 (= $5Ag_2S.As_2S_3$) kommt als Mineral nicht vor. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhielt ich eine eisengraue krystallinische Masse vom spez. Gew. 5.517, deren schwarzem Pulver Ammoniak kein Schwefelarsen entzog. Die Analyse ergab 72.45% Ag, 10.22% As und 17.20% S (=99.87%), was der Formel Ag_5AsS_4 entspricht.

Durch Erhitzen von Chlorsilber und Schwefelarsen in den nach der Gleichung



berechneten Gewichtsverhältnissen entstand zuerst weniger Chlorarsen, als die Rechnung verlangte; die Schmelze enthielt auch noch etwas Chlorsilber. Durch Zusatz einer berechneten Menge Schwefelarsens und nochmaliges vorsichtiges Erhitzen bekam ich ein eisenschwarzes Produkt von stellenweise faserigem Gefüge und dem spez. Gew. 5.547.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel Ag_5AsS_4 berechnete prozentische Zusammensetzung
0.7214 g Ag	72.14 % Ag	72.68 % Ag
0.1540 g $Mg_2P_2O_7$ =	} 10.40 „ As	10.09 „ As
0.2150 g $Mg_3As_2O_7$		17.23 „ S
1.2730 g $BaSO_4$		100.00 %
	100.02 %	

5. Durch Fällung einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung mit einer Lösung von Arsentrisulfid in Kalilauge hat BERZELIUS die Verbindung $Ag_2As_2S_{15}$ (= $12Ag_2S.As_2S_3$) erhalten.¹ Sie würde dem

¹ *Pogg. Ann.* 7, 150.

Polyargyrit, $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_2\text{S}_{15}$, entsprechen, kommt aber als Mineral nicht vor. Versuche, sie aus Chlorsilber und Schwefelarsen zu gewinnen, führten zu keinem Resultat; die Produkte enthielten immer noch unverändertes Chlorsilber.

Durch Zusammenschmelzen von Schwefelsilber mit Arsen-trisulfid ($12\text{Ag}_2\text{S} : \text{As}_2\text{S}_3$) entstand eine feinkristallinische, geschmeidige Masse von mattschwarzer Farbe und dem spez. Gew. 6.279, die ohne Abgabe von Schwefelarsen leicht schmilzt und durch heisse Kalilauge und Schwefelalkalien zersetzt wird.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $\text{Ag}_{24}\text{As}_2\text{S}_{15}$ berechn. proz. Zusammensetzung
0.8053 g Ag	80.53 % Ag	80.45 % Ag
0.0665 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 =$	} 4.49 „ As	4.66 „ As
0.0928 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$		
1.1290 g BaSO_4		
	100.52 %	100.00 %

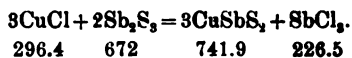
III. Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten des Kupfers.

Von natürlichen einfachen Sulfantimoniten des Kupfers sind der Kupferantimonglanz (Wolfsbergit), CuSbS_2 ($=\text{Cu}_2\text{S.Sb}_2\text{S}_3$), und der Guejarit, $\text{Cu}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ ($=\text{Cu}_2\text{S}.2\text{Sb}_2\text{S}_3$) bekannt. RAMMELSBURG erhielt durch Zusatz von Kupfervitriol zu einer Lösung des SCHLIPPE'schen Salzes eine Verbindung $3\text{CuS.Sb}_2\text{S}_3$, die beim Erhitzen in $3\text{Cu}_2\text{S}.2\text{Sb}_2\text{S}_3$ übergeht; auch eine Verbindung $6\text{Cu}_2\text{S.Sb}_2\text{S}_3$ wurde gewonnen.¹

Ich versuchte den Wolfsbergit und Guejarit ebenfalls auf trockenem Wege durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Antimontrisulfid darzustellen. Um reines Kupferchlorür zu bekommen, behandelte ich ein käufliches Präparat, das eine schwach grünliche Färbung angenommen hatte, zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Eisessig und wusch mit Alkohol aus. Das rasch getrocknete Pulver behielt eine reinweiße Farbe und wurde im bedeckten Tiegel geschmolzen. Eine Analyse ergab 64.14% Cu und 36.14% Cl. (Reines CuCl soll enthalten 64.07% Cu und 35.93% Cl.)

¹ Pogg. Ann. 52, 226.
Z. anorg. Chem. XVIII.

1. Bei der Darstellung des Kupferantimonglanzes, CuSbS_2 , ging ich von folgender Gleichung aus:



Die Substanzen wurden in der üblichen Weise in einer kleinen Retorte im Sandbad erhitzt, wo bei 130° eine erste schwache Einwirkung stattfand; doch ging beim Erwärmen bis auf 300° nur wenig Chlorantimon über. Erst als ich mit der freien Flamme erhitze, destillierte letzteres in größeren Mengen über, und das aufgefangene Produkt hatte, ebenso wie der geschmolzene Retorteninhalt, das berechnete Gewicht.

Die Schmelze stellt eine stahlgraue, krystallinische Masse dar, aus der blättrige, stärker glänzende Partien hervortreten. Auf der Oberfläche zeigt sie stellenweise einen schwach kupferroten Glanz. Sie ist leicht zu einem schwarzen Pulver zerreibbar und ihr spez. Gewicht beträgt 4.885. (Natürlicher Wolfsbergit hat das spez. Gew. 4.7 bis 4.8.) Beim Erhitzen im Glasrohr schmilzt die Masse leicht zusammen. Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure giebt eine klare Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Ammoniak wirkt nicht ein; das Filtrat enthält kein Kupfer und kein Antimon. Dagegen zersetzen heisse Kalilauge und Schwefelalkalien; aus dem Filtrat fallen Säuren Schwefelantimon. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kunstprodukts entsprechen denen des natürlichen Minerals.

Zum Zweck der Analyse wurde 1 g Substanz durch Salpetersäure bei Gegenwart von Weinsäure zersetzt¹, und der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag mit einer Lösung von Schwefelnatrium digeriert. Aus dem Filtrat fällte ich durch verdünnte Schwefelsäure das Schwefelantimon aus, das in der üblichen Weise in reines Sb_2S_3 übergeführt wurde. Das Filter mit dem SchwefelkupfERNIEDERSCHLAG behandelte ich mit Salpetersäure, fällte nochmals mit Schwefelwasserstoff und bestimmte das Kupfer nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom als Cu_2S . Zur Schwefelbestimmung wurde 1 g Substanz mit 6 Teilen Salpeter und 5 Teilen trockener Soda im Platintiegel vorsichtig geschmolzen und dann in der üblichen Weise weiter verfahren.

¹ Die Zersetzung kann auch rasch durch Brom, Salpetersäure und Weinsäure herbeigeführt werden.

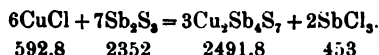
1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel CuSbS ₃ berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.3204 g Cu ₂ S	0.3212 g Cu ₂ S	25.57 % Cu	25.78 % Cu	25.60 % Cu
0.6760 g Sb ₂ S ₃	0.6712 g Sb ₂ S ₃	48.28 „ Sb	47.94 „ Sb	48.52 „ Sb
1.8532 g BaSO ₄	—	25.44 „ S	—	25.88 „ S
		99.29 %		100.00 %

Die atomistischen Verhältnisse sind folgende:

$\frac{25.57}{68.3} = 0.405$	1	Cu
$\frac{48.28}{120} = 0.402$	1	Sb
$\frac{25.44}{32} = 0.795$	2	S ₂

Durch Zusammenschmelzen von Kupfersulfür, das ich durch Glühen von gefälltem Schwefelkupfer im Wasserstoffstrom herstellte, und Antimontrisulfid (Cu₂S : Sb₂S₃ = 158.6 : 336), erhielt ich ein Produkt, das genau so aussah wie das eben beschriebene. Das spez. Gewicht betrug 4.979; die Analyse ergab 25.07 % Cu, 49.01 % Sb und 25.13 % S (= 99.21 %).

2. Der Guejarit, ein rhombisches stahlgraues Mineral von Guejar in Spanien, hat die Formel Cu₂Sb₄S₇ (= Cu₂S.2Sb₂S₃) und sein spez. Gewicht wird zu 5.03 angegeben. Zum Zweck der künstlichen Darstellung erhitzte ich Kupferchlorür mit Schwefelantimon in den nach folgender Gleichung berechneten Gewichtsverhältnissen:



Auf dem Sandbade begann eine schwache Einwirkung bei ca. 180°; beim Erhitzen bis 300° ging etwa die Hälfte des berechneten Chlorantimons über. Als ich dann die Retorte mit der freien Flamme erwärmte, destillierte noch mehr Antimontrichlorid über, dessen Menge zuletzt der berechneten gleich kam, wie auch die Schmelze ihrem Gewicht nach der Rechnung entsprach. Sie sieht ähnlich aus wie der künstliche Wolfsbergit, hat eine glänzend stahlgraue Farbe und zeigt wie dieser an manchen Stellen ein eigen-

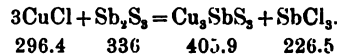
artiges blättriges Gefüge. Strich und Pulver sind schwarz und das spez. Gewicht beträgt 4.814. Das chemische Verhalten ist wie das des Wolfsbergits.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $\text{Cu}_3\text{Sb}_4\text{S}_7$ berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.1870 g Cu_2S	0.1864 g Cu_2S	14.92 % Cu	14.86 % Cu	15.24 % Cu
0.8123 g Sb_2S_3	0.8074 g Sb_2S_3	58.02 „ Sb	57.67 „ Sb	57.79 „ Sb
1.9208 g BaSO_4	—	26.38 „ S	—	26.97 „ S
		99.32 %		100.00 %

Es ergeben sich folgende atomistische Verhältnisse:

$\frac{14.92}{63.3} = 0.235$	1.0	2	Cu_2
$\frac{58.02}{120} = 0.482$	2.05	4	Sb_4
$\frac{26.38}{32} = 0.824$	3.5	7	S_7

3. Ein Cuprosulfantimonit von der Formel Cu_3SbS_3 ($= 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), das dem Pyrargyrit, Ag_3SbS_3 , entsprechen würde, kommt in der Natur nicht vor. Durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Schwefelantimon:



erhielt ich eine dichte mattschwarze spröde Schmelze vom spez. Gew. 5.182. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

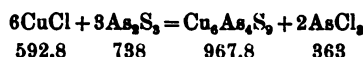
1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel Cu_3SbS_3 berechnete prozentische Zusammensetzung
0.5924 g Cu_2S	47.28 % Cu	46.79 % Cu
0.4100 g Sb_2S_3	29.28 „ Sb	29.56 „ Sb
1.7611 g BaSO_4	23.36 „ S	23.65 „ S
	99.92 %	100.00 %

Ein aus Kupfersulfür und Schwefelantimon dargestelltes Produkt hatte das spez. Gew. 5.113.

IV. Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Kupfers.

In der Natur findet sich von einfach zusammengesetzten Sulfarseniten des Kupfers nur der Binnit, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ($=3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$), vor. Doch ist nach RAMMELSBURG¹ die Zusammensetzung des Minerals noch zweifelhaft. BERZELIUS hat die Cuprisulfarsenite $12\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, $3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ und $2\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ auf nassem Wege erhalten.²

Meine Versuche, den Binnit künstlich durch Einwirkung von Kupferchlorür auf Arsentrisulfid zu gewinnen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Beim Erhitzen der nach der Gleichung



berechneten Gewichtsmengen ging zwischen 200 und 300° Chlorarsen über, wobei die schwarz werdende Masse nicht schmolz. Es sublimierte aber auch Schwefelarsen. Beim Erwärmen mit der freien Flamme trat auch nur ein bloßes Zusammensintern ein, wobei weiter etwas Schwefelarsen sublimierte. Die schwarze, koksartig aussehende Masse vom spez. Gew. 4.289 (vom Binnit wird dieses zu 4.4 bis 4.7 angegeben) wog weniger als die Rechnung verlangte, während das übergegangene Arsenrichlorid dieser entsprach. Von Säuren, Kalilauge und Schwefelalkalien wurde die Substanz zersetzt, während Ammoniak nicht einwirkte.

Zum Zweck der Analyse wurde in 1 g Substanz die Menge des Kupfers und Arsens ermittelt. Bei der Arsenbestimmung verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie dies früher bei der Analyse des Proustits angegeben worden ist. Zur Schwefelbestimmung zersetzte ich 1 g Substanz durch Brom und Salpetersäure.

Die Analyse ergab:

0.5530 g Cu_2S	=	44.14 %	Cu
0.3960 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ =	}	=	26.75 „
0.5529 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$			
2.0795 g BaSO_4	=	28.56 „	S
		99.45 %	

¹ *Handbuch der Mineralchemie* (II. Suppl. zur 2. Aufl. 1895).

² *Pogg. Ann.* 7, 29.

Durch Division der Prozentzahlen durch die Atomgewichte folgt:

$\frac{44.14}{68.3} = 0.69$	1.9	3.8
$\frac{26.75}{75} = 0.35$	1	2
$\frac{28.56}{32} = 0.89$	2.6	5.2

Demnach käme dem entstandenen Produkt annähernd die Formel $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_6$ ($= 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) zu, wenn überhaupt hier eine Verbindung vorliegt. Diese sollte enthalten 44.96% Cu, 26.63% As und 28.41% S. Jedenfalls ist kein Binnit entstanden, dessen Zusammensetzung 39.24% Cu, 31.00% As und 29.76% S ist.

Ich erhitzte nun die analysierte Substanz in einem Schiffchen im Schwefelwasserstoffstrom, solange noch Schwefelarsen zu sublimieren schien. Aus dem erhaltenen krystallinischen, wie Kupfer-sulfür aussehenden Produkt extrahierte Ammoniak kein Schwefelarsen, dagegen trat durch Schwefelalkalien Zersetzung ein; aus dem Filtrat fällten Säuren Arsentrisulfid. Eine Analyse ergab:

0.6320 g Cu_2S	= 50.44 % Cu
0.3240 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 =$	} = 21.89 „ As
0.4524 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	
1.9895 g BaSO_4	= 27.32 „ S
	99.65 %

Das atomistische Verhältnis Cu : As : S ist gleich 2.7 : 1 : 2.9, was nur annähernd der Formel Cu_3AsS_3 entspricht. Letztere Verbindung müßte 52.62% Cu, 20.78% As und 26.60% S enthalten.

Versuche, ein dem Wolfsbergit, CuSbS_3 , entsprechendes Cuprometasulfarsenit, CuAsS_3 , das als Mineral nicht vorkommt, herzustellen, führten ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultat. Es tritt beim Erhitzen Sublimation von Schwefelarsen ein, und die stahlgrauen Schmelzen enthalten mehr Kupfer und weniger Arsen als der Verbindung zukommt.

Auffallend ist, daß selbst bei Anwendung sehr hoher Temperaturen Schmelzprodukte, die aus Schwefelkupfer und Schwefelarsen bestehen, von letzterem kleinere Mengen hartnäckig zurückbehalten. Bei einem Versuche, Kupferglanz, Cu_2S , aus Kupferchlorür und Arsentrisulfid darzustellen, erhielt ich zunächst beim Erhitzen in

der Retorte eine noch Kupferchlorür enthaltende Masse. Diese wurde mit einer größeren Menge von Schwefelarsen innig gemischt und dann im Porzellantiegel, der in einen mit Magnesia gefüllten Thontiegel eingebettet war, der hohen Temperatur des Windofens ausgesetzt. Die feinkrystallinische Schmelze enthielt kein Chlor-
kupfer mehr, aber trotz der angewandten Hitze noch Schwefelarsen, dessen Menge nach der Analyse 8.52% betrug.

V. Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten des Bleis.

In der Natur kommt eine größere Anzahl von Sulfantimoniten des Bleis vor, deren Namen und Zusammensetzung folgende sind:

Zinckenit, PbSb_2S_4 (= $\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Jamesonit, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (= $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Boulangerit, $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_8$ (= $3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Meneghinit, $\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ (= $4\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Geokronit, $\text{Pb}_5\text{Sb}_2\text{S}_6$ (= $5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Kilbrickenit, $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_5$ (= $6\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Domingit, $\text{Pb}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$ (= $3\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$).
 Plagionit, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{17}$ (= $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$).

Von diesen wurden schon früher künstlich hergestellt der Zinckenit (durch FOURNET¹ und WOHLER²) und der Boulangerit (durch RAMMELSBURG³).

Ich versuchte die Verbindungen durch Einwirkung von schmelzendem Chlorblei auf Antimontrisulfid zu erhalten, wobei ich jedoch gleich bemerken will, daß mir nach dieser Methode nur die Herstellung von einigen derselben gelang. Die Umsetzungen vollziehen sich erst bei höherer Temperatur und trotz deren Anwendung enthalten die Schmelzen manchmal unverändertes Chlorblei, weil wohl ein Teil des Schwefelantimons vorher sublimiert. Auch beobachtete ich die Bildung von metallischem Antimon, das die Schmelzen manchmal einschließen und dessen Entstehen wohl auf die Einwirkung von Schwefelantimon auf Antimonoxyd zurückzuführen ist, welches letzteres sich bei nicht völligem Luftabschluß gebildet haben mag.

Es entstehen diejenigen Sulfantimonite leichter, für deren Darstellung die nach der mutmaßlichen Umsetzungsgleichung berechnete

¹ *Journ. pr. Chem.* (1834) 2, 490.

² *Mineralanalyse* (2. Aufl.), S. 65.

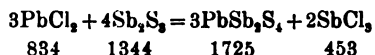
³ *Pogg. Ann.* 52, 223.

Menge des Schwefelantimons gröfser oder doch fast so grofs ist, als die des Chlorbleis.

So bilden sich der Zinckenit und der Jamesonit, für welche die berechnete Menge des Schwefelantimons zu der des Chlorbleis gleich 1.6:1 bzw. 1:1 ist, leichter, als z. B. der Boulangerit, für den dieses Verhältnis 1:1.2 ist. Die Darstellung des Meneghinit, für welche nach der aufgestellten Gleichung auf 1 Teil Schwefelantimon 1.4 Teile Chlorblei zur Verwendung kämen, gelang nicht.

Zum Zweck der Analyse der erhaltenen Produkte zersetzte ich 1 g Substanz mit 30 ccm Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure, fügte Ammoniak und Schwefelammonium hinzu und digerierte längere Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Abfiltrieren der klaren Lösung wurde der Rückstand noch viermal mit neuem Schwefelammonium erwärmt. Das getrocknete Schwefelblei erhitzte ich mit etwas Schwefel im Wasserstoffstrom und wog es als solches. Aus der Schwefelammoniumlösung wurde das Schwefelantimon durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und in der üblichen Weise in reines Sb_2S_3 übergeführt. Zur Bestimmung des Schwefels schmolz ich 1 g Substanz mit 6 g Salpeter und 5 g trockener Soda im Platintiegel. In letzterem geht die Zersetzung, trotz Anwendung der ganz kleinen Flamme des Brenners, weit schneller vor sich als im Porzellantiegel, und der Tiegel leidet nicht, während die Porzellantiegel beim Erkalten der Schmelze leicht Risse bekommen. Die gelbrötliche Schmelze wurde mit Wasser behandelt, und durch das Filtrat wurde einige Zeit lang Kohlensäure geleitet, um etwas Blei auszufällen. Die filtrierte Lösung versetzte ich dann mit Salzsäure, dampfte zur Trockne ein, nahm mit Salzsäure und Wasser auf und fällte die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

1. Der Zinckenit, $PbSb_2S_4$, wurde von FOURNET und von WOHLER durch Zusammenschmelzen der Komponenten künstlich erhalten. Um ihn aus Chlorblei, — von dem ich ein reines, bei Luftabschluss geschmolzenes Präparat verwandte —, und Schwefelantimon zu gewinnen, erhitzte ich die nach der Gleichung



berechneten Gewichtsmengen bei den ersten Versuchen zunächst in einer Glasretorte auf dem Sandbade. Bis zu einer Temperatur von 360° fand nur eine schwache Einwirkung statt, während beim Erwärmen mit der freien Flamme etwas mehr Antimontrichlorid

übergang. Doch betrug dessen Menge weniger als die Rechnung verlangte, und die Schmelzen enthielten noch Chlorblei, wie die Behandlung mit heissem Wasser ergab. Ich wandte deshalb bei neuen Versuchen die hohe Temperatur des Windofens an und erhitzte im geschlossenen Porzellantiegel, der, wie früher beschrieben, in einen Thontiegel eingebettet war.

Die erhaltene Schmelze stellt eine stahlgraue, strahlige, feinfaserige Masse dar, in ihrem Aussehen an Antimonit erinnernd; sie ist aber heller gefärbt und härter als dieser. Strich und Pulver sind schwarzgrau und das spez. Gewicht beträgt 5.320 (natürlicher Zinckenit hat das spez. Gew. 5.3). Durch Salzsäure wird die Substanz unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; Salpetersäure (mit Weinsäure) löst unter Abscheidung von Bleisulfat. Durch heisse Kalilauge und Schwefelalkalien tritt ebenfalls Zersetzung ein; aus dem Filtrat fallen Säuren Schwefelantimon.

Die Analyse zweier Produkte ergab folgendes Resultat:

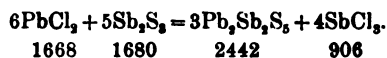
1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $PbSb_2S_4$ berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.4155 g PbS	0.4199 g PbS	35.98 % Pb	36.36 % Pb	36.00 % Pb
0.5864 g Sb_2S_3	0.5788 g Sb_2S_3	41.88 „ Sb	41.37 „ Sb	41.74 „ Sb
1.5793 g $BaSO_4$	1.5987 g $BaSO_4$	21.69 „ S	21.95 „ S	22.26 „ S
		99.55 %	99.68 %	100.00 %

Die aus Analyse I berechneten atomistischen Verhältnisse sind folgende:

$\frac{35.98}{207} = 0.173$	1	1	Pb
$\frac{41.88}{120} = 0.349$	2	2	Sb_2
$\frac{21.69}{32} = 0.677$	3.9	4	S_4

Ein durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Schwefelwasserstoffstrom erhaltener Zinckenit zeigte dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie das aus Chlorblei erhaltene Produkt. Das spez. Gewicht betrug 5.280, und die Zusammensetzung war 35.60% Pb, 41.53% Sb und 22.31% S (=99.47%).

2. Künstlichen Jamesonit, $Pb_2Sb_2S_6$, erhielt ich durch Einwirkung von Chlorblei auf Antimontrisulfid bei hoher Temperatur, indem ich von folgender Gleichung ausging:



Die feinfaserige Schmelze ist etwas härter als Antimonit und dunkler gefärbt als der künstliche Zinckenit, dem sie sonst sehr ähnlich sieht. Strich und Pulver sind schwarzgrau und das spez. Gewicht beträgt 5.832. (Natürlicher Jamesonit hat das spez. Gew. 5.6 bis 5.8.) Das chemische Verhalten ist wie das des Zinckenits.

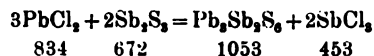
1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $Pb_2Sb_2S_6$ berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.5889 g PbS	0.5825 g PbS	51.01 % Pb	50.45 % Pb	50.86 % Pb
0.4124 g Sb_2S_3	0.4160 g Sb_2S_3	29.45 „ Sb	29.71 „ Sb	29.48 „ Sb
1.4016 g $BaSO_4$	—	19.24 „ S	—	19.66 „ S
		99.70 %		100.00 %

Die atomistischen Verhältnisse sind folgende:

$\frac{51.01}{207} = 0.246$	1	2	Pb_2
$\frac{29.45}{120} = 0.245$	1	2	Sb_2
$\frac{19.24}{32} = 0.601$	2.45	5	S_5

Ein aus Schwefelblei und Schwefelantimon gewonnenes, dem oben beschriebenen ähnlich aussehendes Schmelzprodukt hatte das spez. Gew. 5.750 und die Zusammensetzung 50.63% Pb, 29.38% Sb und 19.44% S (=99.45%).

3. Der Boulangerit, $Pb_3Sb_2S_6$, wurde künstlich von RAMMELSBERG durch Erhitzen von gefälltem Bleisulfantimoniat, $Pb_3Sb_2S_6$, bei Luftabschluss erhalten.¹ Meine Versuche, ihn nach der Gleichung:



¹ Pogg. Ann. 52, 223.

darzustellen, führten erst nach mehreren vergeblichen Bemühungen zu einem befriedigenden Resultat. Trotz Anwendung hoher Temperatur enthielten die Schmelzen noch etwas unverändertes Chlorblei. Indem ich dessen Menge durch die Analyse feststellte, eine zur Umsetzung dieses Restes erforderliche Quantität Schwefelantimon zufügte und nochmals erhitze, erhielt ich schliesslich ein Schmelzprodukt, das seinen Eigenschaften nach dem natürlichen Boulangerit entsprach. Es bildet eine stahlgraue, ziemlich harte, fein krystallinische Masse, die oberflächlich matten Glanz zeigt. Pulver und Strich sind grauschwarz und das spez. Gewicht beträgt 5.871. (Natürlicher Boulangerit hat das spez. Gew. 5.8—6.) Das chemische Verhalten ist wie das des Zinckenits. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $Pb_3Sb_2S_6$ berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.6754 g PbS	0.6760 g PbS	58.49 % Pb	58.55 % Pb	58.98 % Pb
0.9146 g Sb_2S_3	0.9203 g Sb_2S_3	22.47 „ Sb	22.87 „ Sb	22.79 „ Sb
1.9113 g $BaSO_4$	1.2992 g $BaSO_4$	18.01 „ S	17.84 „ S	18.23 „ S
		98.97 %	99.26 %	100.00 %

Die atomistischen Verhältnisse sind folgende:

$\frac{58.49}{207} = 0.282$	1.5	3	Pb_3
$\frac{22.47}{120} = 0.187$	1	2	Sb_2
$\frac{18.01}{32} = 0.563$	3	6	S_6

Durch Zusammenschmelzen von Schwefelblei mit Antimontrisulfid ($3PbS : Sb_2S_3$) erhielt ich ein dem beschriebenen Produkt ganz ähnlich aussehendes vom spez. Gew. 5.860.

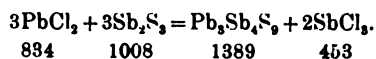
Anhangsweise will ich noch bemerken, dass ich den künstlichen Boulangerit auch nach der Methode von RAMELSBERG darstellte. Ich versetzte eine Lösung von Natriumsulfantimoniat mit Bleiacetat, so dass ersteres Salz im Überschuss blieb, filtrierte den rotbraunen Niederschlag ab und trocknete ihn nach dem Auswaschen bei 100°, wobei er schwarz wurde. Beim schwachen Erhitzen im bedeckten Tiegel sublimierte Schwefel, und der grauschwarze Rückstand ergab

bei der Analyse 58.85% Pb, 21.99% Sb und 18.51% S (=99.35%), welche Zusammensetzung der Formel $Pb_3Sb_2S_6$ entspricht. Nach dem Zusammenschmelzen im Tiegel, aus dem die Luft durch Schwefelwasserstoff verdrängt wurde, hatte die Substanz dasselbe Aussehen, wie die aus Chlorblei und Schwefelantimon und aus Schwefelblei und Schwefelantimon gewonnenen Produkte. Das spez. Gewicht betrug 5.907.

4. Versuche, den Meneghinit, Geokronit und Kilbrickenit aus Chlorblei und Schwefelantimon darzustellen, ergaben kein Resultat. Die Schmelzen enthielten stets noch grössere Mengen unzersetzten Chlorbleis, das sich auch durch vielfach wiederholtes Auswaschen des Pulvers mit heissem Wasser nicht völlig extrahieren liess. Ausserdem zeigten die bei hoher Temperatur gewonnenen Schmelzprodukte Einschlüsse von metallischem Antimon, das beim Erwärmen des Pulvers mit Salzsäure zurückblieb. Doch liess sich seine Menge nur annähernd bestimmen, da das Antimonmetall in feinzerteiltem Zustand in Salzsäure etwas löslich ist.

Durch Zusammenschmelzen von Bleisulfid mit Schwefelantimon im Schwefelwasserstoffstrom in den Verhältnissen $4PbS:Sb_2S_3$, $5PbS:Sb_2S_3$ und $6PbS:Sb_2S_3$ erhielt ich bleigraue krystallinische Massen, die ihrem spez. Gew. und der Zusammensetzung nach den natürlichen Mineralien entsprachen. Der auf diese Weise künstlich hergestellte Meneghinit, $Pb_4Sb_3S_7$, hatte das spez. Gew. 6.296 — (von natürlichem Meneghinit wird es zu 6.34 angegeben) — und die Zusammensetzung 64.32% Pb, 18.33% Sb und 16.97% S (=99.62%). Das spez. Gew. des künstlichen Geokronits, $Pb_5Sb_3S_8$, betrug 6.447 (das des natürlichen Geokronits ist 6.4—6.5) und seine Analyse ergab 67.77% Pb, 15.30% Sb und 16.69% S (=99.76%). Von dem Kilbrickenit, $Pb_6Sb_2S_9$, einem nur wenig bekannten Mineral, das manche mit dem Geokronit vereinigen, wird das spez. Gewicht zu 6.4 angegeben. Das aus den Komponenten erhaltene Kunstprodukt hatte das spez. Gew. 6.657 und die Zusammensetzung 69.76% Pb, 13.24% Sb und 16.28% S (=99.28%).

5. Um künstlichen Domingit, $Pb_3Sb_4S_6$ (= $3PbS \cdot 2Sb_2S_3$), aus Chlorblei und Schwefelantimon zu gewinnen, ging ich bei Feststellung der erforderlichen Gewichtsmengen von folgender Gleichung aus:



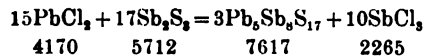
Die dunkelstahlgraue Schmelze zeigte auf dem Bruche lange, strahlenförmig angeordnete Krystallnadeln und hatte das spez. Gew. 5.632. (Über das spez. Gewicht des natürlichen Minerals fand ich keine Angabe.)

Das chemische Verhalten ist wie das des Zinckenits.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $Pb_8Sb_4S_9$ berechnete prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.5205 g PbS	0.5235 g PbS	45.08 % Pb	45.34 % Pb	44.71 % Pb
0.4796 g Sb_2S_3	0.4782 g Sb_2S_3	34.25 „ Sb	34.15 „ Sb	34.56 „ Sb
1.5120 g $BaSO_4$	—	20.76 „ S	—	20.73 „ S
		100.09 %		100.00 %

Ein durch Zusammenschmelzen von Schwefelblei mit Schwefelantimon erhaltenes Produkt von radialfaseriger Struktur hatte das spez. Gew. 5.605.

6. Die Zusammensetzung des Plagionits scheint noch nicht sicher festzustehen. Es werden die Formeln $9PbS.7Sb_2S_3$ und $5PbS.4Sb_2S_3$ angegeben. Ausgehend von letzterer Formel liefs ich die nach der Gleichung



berechneten Gewichtsmengen von Bleichlorid und Schwefelantimon bei höherer Temperatur auf einander einwirken und erhielt eine bleigraue, feinkörnige, nicht strahlige Schmelze vom spez. Gew. 5.500. Vom natürlichen, monoklin krystallisierenden Plagionit wird das spez. Gewicht zu 5.4 angegeben. Die leicht schmelzbare Masse ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Gefundene prozentische Zusammensetzung		Nach der Formel $Pb_5Sb_8S_{17}$ berechn. prozentische Zusammensetzung
I.	II.	I.	II.	
0.4670 g PbS	0.4657 g PbS	40.44 % Pb	40.33 % Pb	40.76 % Pb
0.5328 g Sb_2S_3	0.5256 g Sb_2S_3	38.05 „ Sb	37.54 „ Sb	37.81 „ Sb
1.5385 g $BaSO_4$	—	21.12 „ S	—	21.43 „ S
		99.61 %		100.00 %

Ein durch Zusammenschmelzen der Komponenten ($5\text{PbS}:4\text{Sb}_2\text{S}_3$) erhaltenes feinkristallinisches Produkt von bleigrauer Farbe enthielt 41.18% Pb, 37.40% Sb und 21.46% S (=100.04%) und hatte das spez. Gew. 5.447.

VI. Versuche zur Herstellung von Sulfarseniten des Bleis.

Die natürlich vorkommenden Bleisulfarsenite sind der

Skleroklas, PbAs_2S_4 (= $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$),
Dufrenoyzit, $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$ (= $2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$),
Guitermanit, $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{S}_6$ (= $3\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$),
Jordanit, $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$ (= $4\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$).

Da diese beim Erhitzen leicht zersetzt werden, wobei Schwefelarsen sublimiert, war von der künstlichen Darstellung durch Zusammenschmelzen der Komponenten und besonders der Gewinnung aus Chlorblei und Arsentrisulfid schon im voraus nicht viel zu erhoffen. Trotzdem stellte ich eine Reihe von Versuchen an. Das Zusammenschmelzen von Schwefelblei mit Schwefelarsen nahm ich in einem Rose'schen Tiegel vor, in den Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Das Gemisch von Chlorblei und Schwefelarsen erhitze ich in einer kleinen Retorte im Sandbade und dann mit freier Flamme. Dafs eine Reaktion der beiden Stoffe auf einander stattfand, zeigte die Bildung von Arsenrichlorid, doch war dessen Menge stets geringer als die Rechnung verlangte, und die Schmelzen enthielten noch unverändertes Chlorblei. Versuchte ich durch höhere Temperatur eine vollständigere Umsetzung zu erzielen, so sublimierte reichlich Schwefelarsen.

Zum Zweck der Analyse der erhaltenen Produkte verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie ich dies bei den Sulfarseniten des Silbers angegeben habe.

1. Den Skleroklas, das dem Zinckenit entsprechende Bleimetasulfarsenit PbAs_2S_4 , versuchte ich zunächst durch Zusammenschmelzen von Schwefelblei und Arsentrisulfid ($\text{PbS}:\text{As}_2\text{S}_3$) zu erhalten. Das Produkt stellte eine dunkelschwarze, glänzende, sehr leicht zerdrückbare Masse dar und hatte das spez. Gew. 4.585. Strich und Pulver waren schwarz, während der Strich des natürlichen Skleroklases rötlichbraun ist und dessen spez. Gewicht zu 5.393 angegeben wird. (Nach BAUMHAUER¹ beträgt es nur 5.05.)

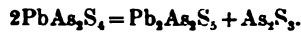
¹ *Zeitschr. Kryst.* 29, 159.

Salpetersäure, Salzsäure, Kalilauge und Schwefelalkalien zersetzen die Substanz; aber auch Ammoniak wirkt etwas ein. Im Filtrat fallen dann Säuren Schwefelarsen aus.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $PbAs_2S_4$ berechnete prozentische Zusammensetzung
0.4874 g PbS	42.21 % Pb	42.68 % Pb
0.4519 g $Mg_2P_2O_7$ =	} 30.54 „ As	30.90 „ As
0.6311 g $Mg_2As_2O_7$		
1.9540 g $BaSO_4$	26.83 „ S	26.39 „ S
	99.58 %	100.00 %

Die Analyse der Schmelze entspricht zwar der Zusammensetzung des Skleroklases, doch sind die physikalischen Eigenschaften der Substanz andere wie die des natürlichen Minerals und es liegt hier wohl nur ein Gemisch vor.

Als ich die Substanz längere Zeit in einem Porzellanschiffchen im Schwefelwasserstoffstrom schwach erhitze, wobei Schwefelarsen sublimierte, resultierte eine grauschwarze, poröse Masse vom spez. Gew. 5.590, die bei der Analyse 57.80% Pb und 20.48% As ergab, denen 22.03% S entsprechen würden. Diese Zusammensetzung kommt aber der des Dufrenoyits, $Pb_2As_2S_6$, sehr nahe, dessen spez. Gew. 5.5—5.6 ist. Vielleicht hat eine Umwandlung nach folgender Gleichung stattgefunden:



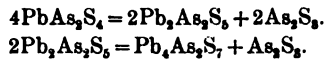
Bei einem zweiten Versuche erhitze ich die Substanz von der Zusammensetzung des Skleroklases anhaltend sehr stark in einem Tiegel, in den Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, und zwar so lange, als Schwefelarsen zu entweichen schien. Die Analyse des schwarzgrauen Produktes ergab:

0.7935 g PbS	= 68.72 % Pb
0.1910 g $Mg_2P_2O_7$ =	} = 12.93 „ As
0.2667 g $Mg_2As_2O_7$	
1.3588 g $BaSO_4$	= 18.66 „ S
	100.22 %

Durch Division der Prozentzahlen durch die Atomgewichte folgt:

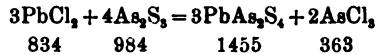
$\frac{68.72}{207} = 0.332$	1.9	3.8
$\frac{12.90}{75} = 0.172$	1	2
$\frac{18.66}{32} = 0.583$	3.39	6.78

Diese Verhältnisse würden annähernd der Formel des Jordanits, $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{S}_7$, entsprechen, der möglicherweise aus der Skleroklas- bzw. der Dufrenoyitsubstanz entstanden sein könnte:



Es wäre interessant zu erfahren, ob auch bei den natürlichen Mineralien eine solche Umwandlung durch Erhitzen eintritt. Leider sind der Skleroklas und Dufrenoyit zu selten und stehen nur in geringen Mengen zur Verfügung, um diesbezügliche Experimente damit anstellen zu können.

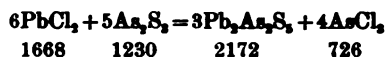
Versuche, den Skleroklas aus Chlorblei und Arsentrisulfid zu gewinnen, wobei ich von der Gleichung



ausging, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Beim Erhitzen auf dem Sandbade nahm das Gemisch eine schwarze Farbe an, ohne zu schmelzen, und es destillierte nur wenig Chlorarsen; beim Erhitzen mit der freien Flamme trat Schmelzung ein und es ging etwas mehr Arsenrichlorid über, doch entsprach dessen Menge nicht der Rechnung. Außerdem sublimierte Schwefelarsen. Die erhaltene Schmelze war aus zwei Schichten zusammengesetzt. Die obere, dunkelrote, war glasartig und bestand wesentlich aus Schwefelarsen; die untere war schwarzgrau, krystallinisch, sehr spröde und enthielt noch viel unzersetztes Chlorblei.

Bei einem anderen Versuche erhitze ich das Chlorblei mit einem großen Überschuss von Schwefelarsen im geschlossenen Porzellantiegel, der in einen mit Magnesia gefüllten Thontiegel eingebettet war, im Windofen. Die erhaltene, stark glänzende Schmelze sah aus wie fein krystallinischer Bleiglanz, doch enthielt sie noch 2.59 % $\text{As} = 4.24\%$ As_2S_3 ; der Rest bestand aus Schwefelblei und noch etwas Chlorblei.

2. Der Dufrenoyzit, das Bleipyrosulfarsenit $Pb_3As_2S_6$, wurde von BERZELIUS durch Fällung einer Bleilösung mit Natriumsulfarsenit künstlich erhalten.¹ Nach den Angaben von BERZELIUS schmilzt es, ohne Schwefelarsen zu verlieren. Auch hier bekam ich durch Erhitzen von Chlorblei und Arsentrisulfid, deren Gewichtsmengen nach der Gleichung



berechnet worden waren, nur eine noch viel Chlorblei enthaltende Masse.

Durch Zusammenschmelzen von Schwefelblei mit Schwefelarsen ($2PbS:As_2S_3$), unter Vermeidung zu hoher Temperatur, entstand ein hell stahlgraues, glänzendes Produkt, das aus kleinen nadelartigen Kryställchen zusammengesetzt war und an Antimonit erinnerte. Es war sehr leicht zu einem grauen Pulver zerreibbar und hatte das spez. Gew. 5.505. (Von natürlichem Dufrenoyzit wird dieses zu 5.5—5.6 angegeben.) Im Glasrohre schmilzt die Masse leicht und giebt erst bei stärkerem Erhitzen Schwefelarsen ab. Durch Säuren, Schwefelalkalien und Kalilauge wird sie zersetzt, aber auch Ammoniak wirkt etwas ein.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $Pb_3As_2S_6$ berechnete prozentische Zusammensetzung
0.6606 g PbS	57.21 % Pb	57.18 % Pb
0.3088 g $Mg_2P_2O_7 =$	} 20.86 „ As	20.72 „ As
0.4313 g $Mg_2As_2O_7$		
1.6128 g $BaSO_4$		
	100.22 %	100.00 %

Der Zusammensetzung und dem spez. Gewicht nach entspricht also das gewonnene Produkt dem natürlichen Mineral, dessen Strich allerdings rötlichbraun ist.

3. Versuche, den Guitermanit, das dem Boulangerit entsprechende Bleiorthosulfarsenit, $Pb_3As_2S_6$, und den Jordanit, $Pb_4As_2S_7$, aus Chlorblei und Schwefelarsen zu erhalten, habe ich nicht angestellt, da kein Resultat zu erwarten war. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Verhältnis $3PbS:As_2S_3$ bekam ich

¹ Pogg. Ann. 7, 147.
Z. anorg. Chem. XVIII.

eine bleigraue, fein krystallinische Masse vom spez. Gewicht 5.860. (Natürlicher Guitermanit hat das spez. Gew. 5.94.) Sie sieht ähnlich aus wie der künstlich dargestellte Boulangerit und giebt bei stärkerem Erhitzen Schwefelarsen ab.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $Pb_4As_2S_7$ berechnete prozentische Zusammensetzung
0.7455 g PbS	64.56 % Pb	64.48 % Pb
0.2343 g $Mg_2P_2O_7 =$	} 15.82 „ As	} 15.58 „ As
0.3273 g $Mg_2As_2O_7$		
1.4426 g $BaSO_4$		
	100.20 %	100.00 %

Beim Zusammenschmelzen von Bleisulfid und Schwefelarsen in den nach der Gleichung



berechneten Gewichtsverhältnissen entstand ein bleigraues, dichtes Produkt vom spez. Gew. 6.101. Für natürlichen Jordanit giebt SIPÖCZ¹ dasselbe zu 6.38—6.40 an. GUILLEMAIN² fand als Mittel aus fünf Bestimmungen nur 5.480. Die Substanz giebt bei nicht allzu starkem Erhitzen kein Schwefelarsen ab; auch wirkt Ammoniak nicht ein, während heisse Kalilauge zersetzt.

1 g Substanz lieferte bei der Analyse	Gefundene prozentische Zusammensetzung	Nach der Formel $Pb_4As_2S_7$ berechnete prozentische Zusammensetzung
0.7990 g PbS	69.20 % Pb	68.89 % Pb
0.1815 g $Mg_2P_2O_7 =$	} 12.26 „ As	} 12.48 „ As
0.2534 g $Mg_2As_2O_7$		
1.3244 g $BaSO_4$		
	99.64 %	100.00 %

Ob die durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltenen Produkte Verbindungen repräsentieren, dürfte fraglich sein. Gegen die Annahme einer chemischen Verbindung der beiden Sulfide spricht besonders die Einwirkung von Ammoniak, das den Substanzen (mit Ausnahme des künstlichen Jordanits) Schwefelarsen entzieht. Ob

¹ TSCHERMACK's *Mineral. Mitteil.* 1873, 30.

² „Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Sulfosalze“ (Inaug.-Dissertation. Breslau 1898).

Ammoniak auf die natürlichen Bleisulfarsenite zersetzend einwirkt, konnte ich nicht ermitteln, da mir Material zur Untersuchung nicht zur Verfügung stand. Es ist aber nicht wahrscheinlich; wenigstens werden die natürlichen Silbersulfarsenite von Ammoniak nicht angegriffen, während sie durch Kalilauge zersetzt werden. Andererseits macht wieder namentlich der durch Zusammenschmelzen von Bleisulfid und Schwefelarsen im Verhältnis $2\text{PbS}:\text{As}_2\text{S}_3$ erhaltene „künstliche Dufrenoyzit“ mit seiner hellstahlgrauen Farbe und dem strahlig-faserigen Gefüge ganz den Eindruck einer einheitlichen Substanz.

Außer den in vorliegender Arbeit aufgeführten Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis, mit deren künstlicher Darstellung ich mich beschäftigte, kommen in der Natur von einfach zusammengesetzten, hierher gehörigen Sulfosalzen nur noch zwei vor: das dem Zinckenit entsprechende Eisensulfantimonit FeSb_2S_4 , der Berthierit, und ein Quecksilbersulfantimonit von der Formel HgSb_4S_7 ($=\text{HgS}\cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$), der Livingstonit. Versuche, den Berthierit aus den Chlorverbindungen des Eisens und Schwefelantimons zu erhalten, habe ich noch nicht angestellt; ich konnte bis jetzt nur konstatieren, daß wasserfreies Eisenchlorür auf Antimontrisulfid unter Bildung von Chlorantimon einwirkt. Auch beim Erhitzen von Quecksilberchlorür und von Quecksilberchlorid mit dreifach Schwefelantimon destilliert schon bei niedriger Temperatur ($100\text{—}150^\circ$) Antimontrichlorid, doch scheinen nach vorläufiger Untersuchung die resultierenden Produkte Gemische von Schwefelquecksilber und Schwefelantimon zu sein. GMELIN-KRAUT¹ giebt an, daß Quecksilberchlorür sich mit Antimontrisulfid allmählich in Quecksilbersulfid und Antimontrichlorid umsetzt.

¹ *Handbuch der anorganischen Chemie* (6. Aufl.) 3, 784.

Breslau, Chem. Laboratorium der kgl. Oberrealschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1898.

Über Tripelnitrite einiger Metalle.

Von

C. PRZIBYLLA.

(Fortsetzung.)

In meiner ersten Veröffentlichung¹ über diesen Gegenstand war ich nicht im stande eine Erklärung davon zu geben, daß einzelne der Tripelnitrite nicht nach der den typischen derselben zukommenden Formel (z. B. $\text{Cu.PbK}_2.6\text{NO}_2$) zusammengesetzt waren, sondern in verschiedener Weise davon abwichen. Ich vermutete damals, daß es Tripelnitrite nach anderen Formeln gäbe, die sich mit einander bei der Entstehung vermengten.

Die von mir zur Aufhellung dieser Umstände angestellten Versuche und zu diesem Zwecke dargestellten Körper und Präparate sollen im folgenden beschrieben werden.

Da sich beim Strontium-Kupfer-Kalium-Nitrit die Abhängigkeit der Zusammensetzung des ausfallenden Salzes von dem Gehalte (und der Konzentration) an den einzelnen Konstituenten am deutlichsten gezeigt hatte, so wurde zu den weiteren Versuchen dieses Salz gewählt.

Es wurden zunächst alle noch vorhandenen Muster der verschiedenen Darstellungen des Sr-, Cu-, K_2 -Nitrits gemischt und umkrystallisiert. Es gelingt dies (entgegen meinen früheren Angaben), wenn man das Salz mit Wasser von 70° C. behandelt und die Temperaturerniedrigung während des Lösens durch Einsetzen in ein Wasserbad von dieser Temperatur vermeidet. 20 g des Gemisches wurden so in 50 ccm Wasser gelöst, wobei nur wenig Salz und Unlösliches zurückblieb. Nach der Filtration krystallisierte nach dem Abkühlen bald ein Salz aus, das auf einem Saugfilter ge-

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 419.

sammelt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wurde.

Das zum Umkrystallisieren benutzte Salzgemisch hatte bei der Analyse nachstehende Zusammensetzung ergeben:

16.63 % K + 19.52 % NO ₂ .		
15.52 „ Sr + 16.38 „ NO ₂ .		
12.97 „ Cu + 18.77 „ NO ₂ .		
45.12 %	54.62 %	Sa. 99.74 %

Das auskrystallisierte Salz gab folgende Zahlen:

16.02 % K + 18.82 % NO ₂ .		
16.48 „ Sr + 17.70 „ NO ₂ .		
12.77 „ Cu + 18.47 „ NO ₂ .		
45.63 %	54.99 %	Sa. 100.62 %

Beim Umkrystallisieren entsteht also einerseits nicht ein Salz einer bestimmten Formel, andererseits stimmt die Zusammensetzung des auskrystallisierten nicht mit der des gelösten überein; es muß sich also die Zusammensetzung der Lauge während des Auskrystallisierens kontinuierlich ändern, und diese Änderung hat wieder Einfluss auf den Gehalt des auskrystallisierenden Salzes, wie ich schon in meiner ersten Arbeit zeigte. Ob diese Änderungen des Salzes nun etwa sprungweise eintreten, wollte ich nun des weiteren untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden 1) 34.0 g krystallisiertes Kupferchlorid in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 70 ccm Natriumnitritlösung (500 g NaNO₂ zu 1000 ccm) vermischt; 2) 29.8 g zu KCl in 70 ccm Natriumnitritlösung gelöst; 3) 54 g krystallisiertes Strontiumchlorid mit wenig Wasser in 70 ccm Natriumnitritlösung gelöst. Alle Lösungen wurden filtriert und 1) und 2) dann gemischt; 3) ergab 90 ccm Filtrat.

Diese Lösungen enthalten Metallmengen, die im Verhältnis 1Cu : 1Sr : 2K stehen.

In die gesamte Lösung des Cu- und K-Nitrits wurden zunächst 10 ccm (also $\frac{1}{9}$ der genannten Sr-Menge) der Sr-Nitritlösung gegeben. Das reichlich ausfallende Salz (13 g) wurde abgesaugt, und das unverdünnte Filtrat für sich aufbewahrt. Dann wurde das erhaltene Salz, wie schon oft angegeben, mit Alkohol gewaschen und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Diese Portion heiße A.

In das unverdünnte Filtrat von A wurden nun 20 ccm der Sr-Nitritlösung ($\frac{2}{9}$ der Gesamtmenge) gegeben. Das ausgefallene

Salz *B* (23.9 g) wurde wie gewöhnlich behandelt. In das unverdünnte Filtrat von *B* wurden wieder 20 ccm der Sr-Nitritlösung gegeben, und das ausgefallene Salz *C* (19.0 g) gesammelt u. s. w. In das unverdünnte Filtrat von *C* wurden nochmals 20 ccm der Sr-Nitritlösung gegeben. Erhalten 5 g von Salz *D*. Die Hälfte des Filtrats von *D* wurde nun in die restierenden 10 ccm der Kalium- und Kupfernitrilösung gegeben und so erreicht, daß dies Salz sicher in Gegenwart eines Überschusses von Sr ausfiel, erhalten 4 g *E*, wovon leider ein erheblicher Teil durch einen Unfall verloren ging.

Im folgenden gebe ich die Analysen der fünf Präparate:

<i>A.</i>	0.8910 g gaben:	a) 0.171 g	b) 0.170 g SrCO ₃ ,
	0.8910 g „	a) 0.137 g	b) 0.137 g Cu,
	0.1782 g „	a) 0.201 g	b) 0.201 g K ₂ PtCl ₆ ,

was ergibt:

11.32 % Sr + 11.91 % NO ₂ .		
15.38 „ Cu + 22.40 „ NO ₂ .		
18.17 „ K + 21.41 „ NO ₂ .		
44.88 %	55.72 %	Sa. 100.59 %

<i>B.</i>	0.878 g gaben:	a) 0.191 g	b) 0.190 g SrCO ₃ ,
	0.878 g „	a) 0.126 g	b) 0.1295 g Cu,
	0.2195 g „	a) 0.241 g	b) 0.240 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

12.84 % Sr + 13.51 % NO ₂ .		
14.35 „ Cu + 20.89 „ NO ₂ .		
17.65 „ K + 20.80 „ NO ₂ .		
44.84 %	55.20 %	Sa. 100.04 %

<i>C.</i>	0.9036 g gaben:	a) 0.230 g	b) 0.230 g SrCO ₃ ,
	0.9036 g „	a) 0.120 g	b) 0.119 g Cu,
	0.2264 g „	a) 0.235 g	b) 0.238 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

14.96 % Sr + 15.73 % NO ₂ .		
13.25 „ Cu + 19.30 „ NO ₂ .		
16.82 „ K + 19.84 „ NO ₂ .		
45.03 %	54.87 %	Sa. 99.90 %

<i>D.</i>	0.8216 g gaben:	a) 0.225 g	b) 0.226 g SrCO ₃ ,
	0.8216 g „	a) 0.104 g	b) 0.106 g Cu,
	0.2054 g „	a) 0.205 g	b) 0.205 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

16.62 % Sr + 17.10 % NO ₂		
12.77 „ Cu + 18.60 „ NO ₂		
16.06 „ K + 18.93 „ NO ₂		
45.09 %	54.63 %	Sa. 99.72 %

E. 0.4224 g gaben: 0.119 g SrCO₃,
 0.4224 g „ 0.051 g Cu,
 0.1408 g „ 0.147 g K₂PtCl₆,

darans berechnet:

16.70 % Sr + 17.56 % NO ₂		
12.07 „ Cu + 17.59 „ NO ₂		
16.82 „ K + 19.82 „ NO ₂		
45.59 %	54.79 %	Sa. 100.56 %

Bei dieser eben beschriebenen Versuchsreihe war das Strontium das Variable, es wurde noch eine solche, wo das Kupfer das Variable war, gemacht.

30 g Chlorkalium und 54 g krystallisiertes Strontiumchlorid wurden unter Erwärmung und Zusatz von etwas Wasser in 140 ccm der Natriumnitritlösung gelöst und vom ausgefallenen NaCl abfiltriert.

Weiter wurden 34 g krystallisiertes Kupferchlorid in wenig Wasser gelöst, mit 70 ccm Natriumnitritlösung gemischt und filtriert, und 100 ccm Filtrat erhalten. Die Metallmengen der Lösungen verhalten sich wieder wie 1Cu:1Sr:2K.

Von der Kupfernitritlösung wurden nun 20 ccm (also $\frac{1}{5}$ der Gesamtmenge) in die gesamte Sr- und K-Nitritlösung gegeben; von dem geschiedenen Salze *F* wurde abfiltriert, und dasselbe wie gewöhnlich behandelt. Das Filtrat war kaum gefärbt. Beim Stehen über Nacht schied sich am Boden des Gefäßes noch ein Hauch grünen Salzes ab, und die Lauge erwies sich nun als frei, auch von Spuren von Kupfer.

In diese unverdünnte Lauge wurden nun nochmals 20 ccm der Kupfernitritlösung gegeben, und eine zweite Ausscheidung des Salzes *G* erhalten und dieses wie gewöhnlich behandelt. Die Mutterlauge war noch vollkommen frei von Kupfer.

Weitere Zugaben von Kupferlösung wurden nun nicht gemacht, da nur die extremen Verhältnisse einer Untersuchung bedurften, die mittleren waren früher schon genügend berücksichtigt.

<i>F.</i> 1.1420 g gaben:	a) 0.323 g	b) 0.323 g SrCO ₃ ,
1.1420 g „	a) 0.136 g	b) 0.134 g Cu,
0.2284 g „	a) 0.236 g	b) 0.237 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

16.77 % Sr + 17.67 % NO ₂ .		
11.80 „ Cu + 17.20 „ NO ₂ .		
16.67 „ K + 19.65 „ NO ₂ .		
<hr/>		
45.24 %	54.88 %	Sa. 99.76 %

<i>G.</i> 0.9045 g gaben:	a) 0.254 g	b) 0.256 g SrCO ₃ ,
0.9045 g „	a) 0.106 g	b) — Cu
0.1809 g „	a) 0.191 g	b) 0.191 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

16.71 % Sr + 17.76 % NO ₂ .		
11.71 „ Cu + 17.07 „ NO ₂ .		
17.02 „ K + 20.05 „ NO ₂ .		
<hr/>		
45.44 %	54.88 %	Sa. 100.32 %

Die Lauge, aus der Salz *F* ausgefallen war, enthielt in 1 Liter:

84.48 g Sr + 85.63 g NO₂.
77.94 g K + 91.87 g NO₂.

Die Mutterlauge von Salz *G* in 1 Liter:

69.75 g Sr + 73.57 g NO₂.
72.17 g K + 85.06 g NO₂.

Man sieht aus den für NO₂ berechneten Zahlen, daß Sr und K nicht in dem beabsichtigten Verhältnis in den Laugen vorhanden sind. Es ist vermutlich etwas Strontiumchlorid ungelöst geblieben, resp. vor Filtration der Lauge auskristallisiert. Dieser Überschuss an K spricht sich in den Analysen der Salze aufs deutlichste aus.

Eine dritte Versuchsreihe, in der das Kalium das Variable war, wurde zum Schluss noch angestellt.

17 g krystallisiertes Kupferchlorid und 27 g krystallisiertes Strontiumchlorid wurden in wenig Wasser gelöst und mit 70 ccm Natriumnitritlösung versetzt und filtriert. 15 g Chlorkalium wurden in 35 ccm Natriumnitritlösung gelöst und von derselben zunächst $\frac{1}{5}$ in die Gesamtlösung des Strontiums und des Kupfers eingetragen. In das unverdünnte Filtrat des ausgeschiedenen Salzes, das ich *H* nenne, wurde dann noch $\frac{1}{5}$ der Kaliumnitritlösung gegeben, und dadurch ein weiteres Salz *I* erhalten. Beide Salze wurden wie gewöhnlich behandelt.

H. 0.8896 g gaben: a) 0.250 g b) 0.251 g SrCO₃,
 0.8896 g „ a) 0.110 g b) — Cu,
 0.2224 g „ a) 0.223 g b) 0.225 g K₂PtCl₆,

daraus berechnet:

16.67 % Sr + 17.85 % NO ₂ .		
12.36 „ Cu + 18.00 „ NO ₂ .		
16.21 „ K + 19.11 „ NO ₂ .		
45.24 %	54.69 %	Sa. 99.93 %

I. 0.9260 g gaben: a) 0.263 g b) 0.262 g SrCO₃,
 0.9260 g „ a) 0.118 g b) 0.118 g Cu,
 0.2315 g „ a) 0.231 g b) 0.234 g K₂PtCl₆,

daraus berechnet:

16.81 % Sr + 17.71 % NO ₂ .		
12.75 „ Cu + 18.57 „ NO ₂ .		
16.12 „ K + 18.50 „ NO ₂ .		
45.68 %	54.78 %	Sa. 100.46 %

Um zu sehen, ob auch die Ammoniumverbindungen der Variation in der Zusammensetzung fähig seien, wurde ein Kupfer-Strontium-Ammonium-Nitrit mit der normalen Formel herzustellen gesucht; ein solches mit weniger Strontium hatte ich schon früher erhalten und in meiner ersten Arbeit S. 428 beschrieben.

Es wurden 2.7 g Chlorammonium und 13.4 g krystallisiertes Strontiumchlorid mit etwas Wasser in 70 ccm Natriumnitritlösung gelöst und zu einer Lösung von 13.4 g krystallisiertem Strontiumchlorid und 8.5 g krystallisiertem Kupferchlorid in 70 ccm Natriumnitritlösung gegeben. Das ausgefallene Salz wurde wie gewöhnlich behandelt. Beim Auflösen, zum Zweck der Analyse, schäumte es stets unter Entweichen von Stickstoff auf.

0.7704 g gaben: a) 0.239 g b) 0.240 g SrCO₃,
 0.7704 g „ a) 0.104 g b) 0.104 g Cu,

daraus berechnet:

18.17 % Sr + 19.14 % NO ₂ .		
13.56 „ Cu + 19.75 „ NO ₂ .		

Aus dem Rest berechnet:

8.26 % NH₄ + 21.12 % NO₂.

0.192 g des Salzes, mit H₂PtCl₆ eingedampft, gaben:

a) 0.180 g b) 0.174 g (NH₄)₂PtCl₆,

also 7.40 % NH₄.

Es war bei dem Erwärmen (wie auch aus den starken Differenzen der beiden Resultate hervorgeht) Ammonnitrit zersetzt worden. 0.344 g des Salzes wurden also nochmals in wenig Wasser gelöst und mit H_2PtCl_6 und dann mit viel 95%igem Alkohol versetzt. Über Nacht schieden sich 0.330 g $(NH_4)_2PtCl_6$ ab, dies giebt 7.81% NH_4 + 19.89% NO_2 . Ein kleiner Verlust an NH_4 tritt ja immer schon beim Lösen ein; doch zeigt die letzte Zahl, daß sicher ein Überschufs von NH_4 im Verhältnis zu Cu und Sr vorhanden ist. Sr ist erheblich mehr in diesem Salze vorhanden als in dem von mir früher dargestellten, also die Variationsfähigkeit auch für die Ammonverbindungen nachgewiesen.

Ein weiterer Versuch wurde angestellt, um zu ermitteln, ob die Fähigkeit zu variieren (bei Cu-Salzen), nur dem Strontiumnitrit zukäme. Es wurde das Calciumsalz hierzu gewählt. 13.9 g Chlorcalcium, 18.6 g Chlorkalium und 4.2 g krystallisiertes Kupferchlorid wurden gelöst und mit 76 ccm Natriumnitritlösung gemischt. Verhältnis 5Ca:5K₂:1Cu. Nach drei Tagen hatte sich genügend Salz ausgeschieden, und die Mutterlange hatte viel von ihrer intensiven Farbe verloren. Dies Salz, A_1 bezeichnet, wurde wie gewöhnlich behandelt.

$\frac{1}{4}$ des Filtrats von A_1 , also etwa $\frac{1}{6}$ der ursprünglichen Ca- und K-Menge, wurde mit 21 g krystallisiertem Kupferchlorid, 13 g Chlorkalium und 50 ccm Natriumnitritlösung in der gewöhnlichen Weise versetzt. Es ist nun das Verhältnis 1Ca:5Cu:10K vorhanden.

Es resultierte eine kleine Menge eines Salzes B_1 .

Analyse von A_1 :

0.651 g gaben:	0.137 g $CuCO_3$,
0.651 g „	0.090 g Cu,
0.2147 g „	0.230 g K_2PtCl_6 ,

daraus berechnet:

8.51 % Ca + 19.59 % NO_2 .
13.97 „ Cu + 20.24 „ NO_2 .
17.28 „ K ₂ + 20.31 „ NO_2 .

39.76 %	60.14 %	Sa. 99.90 %
---------	---------	-------------

Analyse von B_2 :

0.5334 g gaben:	a) 0.102 g	b) — $CuCO_3$,
0.7112 g „	a) 0.104 g	b) 0.104 g Cu,
0.1778 g „	a) 0.204 g	b) 0.204 g K_2PtCl_6 ,

daraus berechnet:

7.58 % Ca + 17.44 % NO ₂ .		
14.62 „ Cu + 20.20 „ NO ₂ .		
18.48 „ K + 21.72 „ NO ₂ .		
40.68 %	59.36 %	Sa. 100.04 %

Die Fähigkeit, in der Zusammensetzung zu variieren, war also auch beim Calcium-Kupfer-Kalium-Nitrit vorhanden, allerdings so groß wie bei den Strontiumsalzen ist sie nicht.

Die Ammoniumtripelnitrite des Nickels zeigten ja auch ganz erhebliche Abweichungen von der supponierten Formel, aber für die entsprechenden Kaliumnitrite hatten die ersten Autoren etwas derartiges nicht angemerkt, und ich beschloß, auch eines derselben, das Nickel-Strontium-Kalium-Nitrit, auf Variation der Zusammensetzung zu prüfen. Diese Variation hatte ich schon in meiner ersten Publikation¹ über diese Nitrite vermutet. Diese Vermutung ist im folgenden bestätigt.

26.6 g kristallisiertes Strontiumchlorid, 7.5 g Chlorkalium und 3 g Nickel (in Form neutraler Chlorürlösung) wurden mit 60 ccm Natriumnitritlösung gemischt. Das Verhältnis der Metalle ist 2Sr:2K:1Ni. Das erhaltene Salz A₂ gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0.8664 g gaben:	a) 0.247 g	b) 0.247 g SrCO ₃ ,
0.8664 g „	a) 0.126 g	b) 0.1265 g NiO,
0.2166 g „	a) 0.222 g	b) 0.220 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

16.91 % Sr + 17.78 % NO ₂ .		
11.40 „ Ni + 17.98 „ NO ₂ .		
16.44 „ K + 19.32 „ NO ₂ .		
44.75 %	55.03 %	Sa. 99.78 %

Ein anderes Salz wurde erhalten, indem 15 g Chlorkalium, 5.88 g Nickel (in Form neutraler Chlorürlösung) und 13.4 g kristallisiertes Strontiumchlorid mit 100 ccm Natriumnitritlösung zur Lösung gebracht wurden. Das Verhältnis der Metalle ist 2K₂:2N:2Sr. Das erhaltene Salz B₂ gab nachstehende Analyse:

0.8140 g gaben:	a) 0.174 g	b) 0.171 g SrCO ₃ ,
0.8140 g „	a) 0.141 g	b) 0.139 g NiO,
0.2035 g „	a) 0.218 g	b) 0.222 g K ₂ PtCl ₆ ,

daraus berechnet:

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 419, Note 4.

12.58 % Sr + 13.28 % NO₃.
 13.56 „ Ni + 21.50 „ NO₃.
 17.98 „ K + 22.17 „ NO₃.

44.12 % 55.95 % Sa. 100.07 %

Man sieht, wie das Sr (gerade wie beim Cu-Salz) sehr leicht zurücktritt, wenn es bei Entstehung des Salzes nicht im Überschuss vorhanden ist. ERDMANN, der immer von einem Zugeben der Lösungen der Nitrite zu den Nickellösungen spricht, hatte demnach wohl ein Salz erhalten, das weniger Sr enthielt als der von ihm benutzten Formel entspricht, wie er denn auch von einer Mitteilung der Analyse absieht. Die Abweichung wird wohl nicht so bedeutend gewesen sein, wie bei Salz B₂, so daß er sich ganz berechtigt glauben konnte, in die Existenz eines Salzes seiner Formel (K₂NiSr.6NO₃), das ja auch wirklich existiert, keinen Zweifel zu setzen.

Alle diese beschriebenen Salze wurden einer genauen und vergleichenden Besichtigung unter dem Mikroskop unterzogen und wird nachstehend der Befund mitgeteilt.

Herr Prof. RINNE in Hannover, dem ich einige dieser Präparate vorlegte, hatte die Güte, dieselben ebenfalls zu besichtigen, und machte mich darauf aufmerksam, daß verschiedene derselben nicht isotrop wären.

Die in meiner ersten Publikation besprochenen Salze hatte ich im polarisierten Licht untersucht, jedoch isotrop gefunden, und da ich an der Isomorphie der ganzen Reihe keinen Zweifel hegte, hatte ich diese Untersuchung diesmal zuerst unterlassen; sehr zu Unrecht, wie sich zeigen wird, wenn die Ergebnisse erneuter Untersuchung zur Sprache kommen.

Kupfer-Strontium-Kalium-Nitrite.

Salz A. Dunkelgrüne, achteckige Krystalle; die Ecken oft stumpf, so daß der Umriss kreisähnlich wird. Kombinationen von Oktaëder und Würfel, die plattenförmig ausgebildeten etwas heller, vollkommen isotrop.

Salz B. Dem vorigen ganz ähnlich, doch zeigen die Achtecke oft einen helleren und durchsichtigeren Saum.

Salz C. Zeigt ebenfalls achteckige Formen mit sechseckigen gemischt, die dünneren durchsichtigeren zeigen einen dunkleren Kern, und der hellere Hof ist pleochroitisch von blaugrün zu gelbgrün. In diesen Krystallen zeigen sich mitunter anisotrope Parteen, die Hauptmasse eines solchen Krystalls ist jedoch isotrop.

Salz *D*. Sechseckige und quadratische Täfelchen, durchsichtiger als die vorigen; die meisten pleochroitisch und deutlich anisotrop. Die Auslöschungsrichtung parallel zu den Kanten der Quadrate. Viele der Quadrate sind jedoch in einen isotropen und anisotropen Teil geteilt oder löschen auch in unregelmäßig begrenzten Sektoren in verschiedenen Richtungen aus.

Salz *E*. Ganz ähnliche Verhältnisse wie in *D*. Diese Verhältnisse weisen darauf hin, daß wohl eine isomorphe Mischung vorliegt, die zu den Prozentgehalten der Salze *A* und *B* (die sich ja sehr nahe stehen) am besten aptiert ist und bei weiterer Abweichung davon in Zwangszustände gerät, die in der partiellen Anisotropie ihren Ausdruck finden.

Die Salze *F* und *G* zeigen fast genau die gleiche Zusammensetzung und auch Aussehen unter dem Mikroskop, und da sie diese trotz Verarmung der Lauge um $\frac{1}{5}$ resp. $\frac{2}{5}$ des Sr-Gehaltes zeigen, so sind die Sr-Prozente wohl als die höchstmöglichen anzusehen. Es sind kleine, hellgrüne Skelettkristalle von Würfeln, die Ecken weit über die Kanten vorstehend, kantenzackig. So gut wie alle Kristalle sind anisotrop. Auslöschung annähernd den Würfeln parallel. Doch ist die Auslöschungsrichtung nicht durch den ganzen Kristall dieselbe, sondern wechselt in kleinen Feldern bis zu 15—20°. Die Zwangszustände durch Aufnahme eines maximalen Sr-Gehaltes zeigen sich durch die vollständige Anisotropie der Salze. In Verbindung mit der Thatsache, daß die Mutterlaugen dieser beiden Salze keine Spur Kupfer enthielten, kann man diese Kristalle eher als isomorphe Mischungen der drei Nitrite denn als Tripelnitrite auffassen. Doppelsalze können durch Überschufs eines ihrer Komponenten nicht vollständig aus der Lösung verdrängt werden, so daß von der zweiten Komponente keine Spur in Lösung bleibt, wie OSTWALD¹ auseinander gesetzt hat.

Salz *H* und *I* zeigen ebenfalls fast gleiche Zusammensetzung und gleiches Aussehen unter dem Mikroskop. Möglicherweise war die Mutterlauge dieser Salze kaliumfrei; leider bin ich auf diese Möglichkeit erst aufmerksam geworden, als ich die Laugen nicht mehr besaß. Es sind Würfel, die sich beim Druck auf das Deckgläschen in Bewegung setzen und die man in der Flüssigkeit (in Toluol gelöster Kanadabalsam) sich über Ecken und Kanten fortwälzen sieht. Sie sind dunkel, jedoch deutlich pleochroitisch, haben isotropen Kern mit hellerer

¹ *Allgem. Chemie* (2. Aufl.) 1, 1077—1078.

anisotroper Umrandung, die parallel zu den Würfelkanten auslöscht. In den Krystallen von *I* durchsetzt ein helleres, dann anisotropes Kreuz oft die Krystalle, oder es zeigen sich Formen dem Durchschnitt des Chistoliths ähnlich, die dunkelen Quadrate in den Ecken des Quadrats isotrop; das breite Kreuz, durch die Diagonalen in vier Sektoren zerfallend, von denen die anliegenden um 90° differend, die gegenüberliegenden zugleich auslöschen. Hier zeigen sich die Zwangszustände eines Maximalgehaltes auch recht deutlich.

Calcium-Kupfer-Kalium-Nitrite.

Salz *A*₁. Kleine würfelförmige isotope Krystalle.

Salz *B*₁. Kombinationen von Würfel und Oktaëder. Stark pleochroitisch, zeigt dabei Felderteilung der Krystalle in isotope und anisotrope Teile.

Nickel-Strontium-Kalium-Nitrite.

Salz *A*₂. Bildet fast runde Platten, nur schwache Andeutung von vier Ecken, blafsgelb, durchsichtig und vollkommen isotrop.

Salz *B*₂. Sehr kleine, sechseckige Täfelchen isotrop, nicht selten sind in denselben jedoch kleine, sehr scharf heraustretende anisotrope Stellen eingebettet.

Auch in diesen Salzen liegen die Verhältnisse so, daß sie sich durch Annahme isomorpher Mischung von drei (event. noch mehr) Nitriten, am ungezwungensten erklären lassen. Die blassen Ränder, die oft Pleochroismus und Anisotropie zeigen, sind als isomorphe Schichten leicht zu erklären; sie entstehen dadurch, daß das ausfallende Salz eine andere Zusammensetzung als die ursprüngliche Lauge hat, und aus dieser dann eine andere Mischung krystallisieren muß, die sich aber in ihren Volumenverhältnissen nicht genügend in Übereinstimmung mit den bereits gebildeten Teilen des Krystalles befindet und so unter Zug oder Druck gerät. Auch die Zusammensetzung der Nickel-Ammon-Nitrite mit den alkalischen Erden, deren Analysen in meiner ersten Abhandlung enthalten sind, und die sich dem Formelschema gar nicht fügen wollen, zudem auch noch gewisse Mengen Natriumnitrit enthalten, finden als isomorphe Mischungen (besonders wenn man beachtet, daß auch schwerlösliche Nickel-Baryum- und Nickel-Strontium-Nitrite existieren), eine ebenso ungezwungene Erklärung, wie die mehrfachen Eisennitrite, die ich am citierten Orte beschrieben habe, und für die die Inkonzanz der Zusammensetzung und die leichte Veränderlichkeit derselben durch

bloßes Auslaugen mit Wasser charakteristisch ist; sie sind jedoch zu klein krystallisiert, um krystallographische Beobachtungen zu gestatten.

Es ist hingegen nicht zu übersehen, daß die bleihaltigen mehrfachen Nitrite (und andere auch noch) doch leicht zu Salzen mit scharf auf die Formel stimmenden Analysen führen, auch wenn eine bestimmte Laugenzusammensetzung gar nicht inne gehalten wird. Eine sehr deutliche und merkbare Tendenz der Salze nach einer bestimmten Formel zu konvergieren, ist somit sicher vorhanden. Die außerordentlich großen Differenzen aber, die diese Salze in der Löslichkeit gegenüber ihren Komponenten zeigen, die alle als sehr leicht lösliche, zerfließliche und leicht zersetzliche Körper beschrieben werden, ist etwas, das der Erklärung als Mischungen isomorpher Körper doch wieder besondere Schwierigkeiten macht.

Um mich davon zu überzeugen (was übrigens von vornherein sehr wahrscheinlich ist), daß die verschiedenen beschriebenen Salzreihen unter sich isomorph sind, stellte ich durch Eingeben einer mit wenig Kupferchlorid versetzten Nickellösung und einer, die etwas mehr Kupferchlorid enthielt, in strontium- und kaliumhaltige Nitritlösungen zwei Salze her, die im Äußeren moosgrün und dunkelbraungrün aussahen, die Reaktionen von Cu und Ni gaben und sich (jedes derselben) unter dem Mikroskop als vollkommen einheitlich erwiesen. Das erste bildete dunkelgelbe, das zweite gelbgrüne tropfenartige Krystalle von fast kreisrundem Umriss und nur Andeutung von Würfecken. Beide waren vollkommen isotrop.

Am Isomorphismus von Ni und Cu in diesen Verbindungen kann somit kein Zweifel obwalten.

Ich kam hierbei nun noch auf den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, diejenigen Metalle, mit denen gemischte Nitrite zu erhalten nicht geglückt war, als isomorphe Bestandteile in diese Salze einzuführen. Ich wählte als Hauptsalz wieder das Kupfer-Kalium-Strontium-Nitrit, weil dies die meisten Variationen vertrug, und bloße Beimengungen bei der charakteristischen Farbe dieses Salzes unter dem Mikroskop leicht zu erkennen waren.

Es wurde aus Manganchlorür, Strontiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumnitrit in den Verhältnissen der oft angewandten Formel eine Lösung bereitet, und in diese ein Krystall eines der vorhandenen Kupfernitrite eingetragen; jedoch auch beim Schütteln fand

¹ *Z. anorg. Chem.* 15, 437.

keine Anregung zur Krystallisation in der Lösung statt. Nun wurde Kupferchloridlösung zugegeben und bald fiel ein dunkles Salz aus, das wie gewöhnlich gesammelt und behandelt wurde. Eine vollständige Analyse des Salzes war für den beabsichtigten Zweck nicht nötig. Ich bestimmte nur das Chlor und das Mangan. Ersteres ist ja wohl sicher als NaCl vorhanden, doch wollte ich bei geringem Mn-Gehalte dem Verdachte, daß das Mn als Manganchlorür durch anhängende Mutterlauge in das Salz gebracht wäre, vollständig vorbeugen.

0.614 g des Salzes gaben 0.005 g AgCl, also 0.20 % Cl.

1.593 g des Salzes gaben 0.014 g Mn_2O_3 , also 0.63 % Mn, dazu 0.82 % Cl, also 0.46 % Mn sicher als Nitrit vorhanden.

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte sich das Salz als vollkommen gleichartig und bildete kleine Würfel, die öfter Anisotropie und die schon beschriebene Felderteilung zeigten.

In der gleichen Weise wie das Kupfersalz wurde ein manganhaltiges Nickelsalz hergestellt und untersucht.

0.520 g des Salzes gaben 0.009 g AgCl, also 0.43 % Cl.

1.504 g des Salzes gaben 0.024 g Mn_2O_3 , also 1.15 % Mn, dazu 1.48 % Cl, also 0.83 % Mn sicher als Nitrit vorhanden.

Bei der mikroskopischen Betrachtung zeigte dieses Präparat runde Scheiben, die so viele Ni-Salze dieser Art aufweisen: bläsgelb, isotrop, einzelne derselben mit stark anisotropem Kern, der bei gewöhnlicher Beleuchtung sich dunkler zeigt.

Auf ganz ähnliche Weise, wie soeben beschrieben, wurde aus einer konz. cadmiumhaltigen Lösung ein Kupferniträt gefällt, und darin wieder das Chlor und das Cadmium bestimmt.

0.653 g des Salzes gaben 0.003 g AgCl, entsprechend 0.11 % Chlor.

1.306 g des Salzes gaben 0.081 g CdS, entsprechend 4.82 % Cadmium, die 3.62 % Chlor erfordern.

Hier ist also ein viel bedeutenderer Prozentsatz an fremdem Metall mit in die Verbindung eingetreten.

Unter dem Mikroskop zeigte sich das Salz vollkommen einheitlich, aus Quadraten und sechseckigen Platten bestehend, die starken Pleochroismus und fast alle Anisotropie zeigten, doch enthielten viele Krystalle isotrope Stellen.

Nachdem ich geneigt war, diese sog. Tripelnitrite als isomorphe

Mischungen zu betrachten, bot nun freilich die Darstellung noch anderer derartiger Salze kein so besonderes Interesse mehr.

Da ich indessen reichlich mit Thallium versehen war, so machte ich doch einige Versuche zur Herstellung von gemischten Thallionitriten. Meistens tritt das Thallium als Substituent des Kaliums auf, aber es hatte doch einiges Interesse, zu erfahren, ob dies im vorliegenden Falle sich auch so verhalten würde. Die darauf abzielenden Versuche haben das bestätigt und noch des besonderen ergeben, daß es als Substituent des Bleis, mit dem es auch häufig verglichen wird, nicht fungiert, beim Vermischen von konz. Lösungen von Kupferniträt, Thalliumniträt und Kaliumniträt in Natriumnitritlösung fällt durchaus kein Niederschlag.

Blei-Kupfer-Thallium-Nitrit.

Durch Lösen äquimolekularer Mengen an Bleinitrat und Thalliumniträt einerseits und Kupferniträt andererseits in den erforderlichen Mengen von Natriumnitritlösung und Vermischen derselben erhielt ich ein Salz, das in jeder Beziehung dem entsprechenden Kaliumsalz ähnelt, auch wie dieses ein braunes Pulver giebt und in ganz kleinen Splittern unter dem Mikroskop (wobei es sich sonst als undurchsichtige Würfel zeigt) mit brauner Farbe durchsichtig ist.

Analyse des Salzes:

1.535 g gaben: 1) 0.501 g PbSO_4 , 2) 0.095 g Cu, 3) 1.057 g TIJ,

woraus sich berechnet:

22.26 °.	Pb +	9.90 °.	NO_2 .	
6.13 „	Cu +	8.97 „	NO_2 .	
42.49 „	TI +	9.57 „	NO_2 .	

70.88 °.		28.44 °.		Sa. 99.32 °.

Auf gleiche Weise wurde zur Herstellung des Kupfer-Baryum-Thallium-Nitrits verfahren, und ein Salz erhalten, das dem entsprechenden Kaliumsalz ähnlich war, jedoch schwerer löslich.

Unter dem Mikroskop zeigte es sich als bräunlichgrüne Würfel und vollkommen isotrop; soweit die dunkle Farbe dies zu erkennen gestattete. Pulver grün.

1.519 g des Salzes gaben: 1) 0.403 g BaSO_4 , 2) 0.108 g Cu,
3) 1.153 g TIJ.

daraus berechnet:

17.21 %	Ba	+	11.57 %	NO ₂ .	
6.85	„ Cu	+	9.91	„ NO ₂ .	
44.88	„ Tl	+	10.14	„ NO ₂ .	
68.94 %			31.62 %		Sa. 100.36 %

Auf dieselbe Art, wie vorhin beschrieben, wurde das Nickel-Blei-Thallium-Nitrit und das Nickel-Baryum-Thallium-Nitrit dargestellt. Das erstere stellt ein zimmtbraunes, krystallinisches Pulver dar, das unter dem Mikroskop sich als aus fast kugelförmigen, jedoch deutlich die Würfecken verratenden Krystallen bestehend, erweist. Die äußerst starke Krümmung der Flächen ist für viele dieser Nickelnitrite charakteristisch. Die Lichtbrechung ist sehr stark.

1.519 g Blei-Nickel-Thalliumnitrit gaben: 1) 0.490 g PbSO₄,
2) 0.100 g NiO, 3) 1.095 g TlJ,

daraus berechnet:

22.01 %	Pb	+	9.79 %	NO ₂ .	
44.47	„ Tl	+	10.03	„ NO ₂ .	
5.10	„ Ni	+	8.12	„ NO ₂ .	
71.58 %			27.84 %		Sa. 99.42 %

Die Beschreibung des Nickel-Baryum-Thallium-Nitrits läßt sich mit denselben Worten wie die des vorigen Salzes wiedergeben. Beide sind vollkommen isotrop.

1.319 g Nickel-Baryum-Thalliumnitrit gaben: 1) 0.319 g BaSO₄,
2) 0.096 g NiO, 3) 1.035 g TlJ,

daraus berechnet:

14.22 %	Ba	+	12.04 %	NO ₂ .	
5.72	„ Ni	+	8.99	„ NO ₂ .	
48.40	„ Tl	+	10.90	„ NO ₂ .	
68.34 %			31.93 %		Sa. 100.27 %

Auf dieselbe Weise, wie beim Blei-Eisen-Kalium-Nitrit in meiner ersten Publikation beschrieben, wurde das entsprechende Thalliumsalz hergestellt. Dasselbe ist nicht so fein krystallinisch wie die betreffenden Kaliumsalze, sondern bildet ein feurig- und tief orangefarbenes Pulver von, wenn auch sehr kleinen, so doch deutlich im Mikroskop als solche erkennbaren Würfeln, die sich völlig isotrop erweisen und sich tief orangegelb durchsichtig und stark lichtbrechend zeigen.

1.510 g des Salzes gaben: 1) 0.396 g PbSO₄, 2) 0.125 g Fe₂O₃,
3) 1.127 g TlJ,
1.990 g des Salzes gaben: 0.037 g NaSO₄,

daraus berechnet:

17.89 % Pb +	7.96 % NO ₂ .	
5.56 „ Fe +	9.13 „ NO ₂ .	
45.99 „ Tl +	10.36 „ NO ₂ .	
0.60 „ Na +	1.21 „ NO ₂ .	
70.04 %	29.66 %	Sa. 99.70 %

Auf die supponierte Formel stimmt kein einziges dieser Thalliumsalze, und die Annahme isomorpher Mischung läßt sie weit ungezwungener erklären, denn alle Präparate zeigten vollkommen gleichartiges Aussehen.

Versuche, durch Veränderung der Mengen in der Konzentration der Komponenten, die auf diese Formel stimmenden Salze herzustellen, habe ich nicht gemacht, da solche nach dem oben Ausgeführten kein Interesse mehr boten.

Vienenburg a. H., den 18. Juli 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1898.

Bücherschau.

Praktikum der wissenschaftlichen Photographie von Dr. CARL KAISERLING.

Berlin, GUST. SCHMIDT, 1898. 8 Mark; geb. 9 Mark.

Obwohl an photographischen Werken aller Art nichts weniger als Mangel herrscht, so ist doch die vorliegende Behandlung deshalb als willkommener Zuwachs zu begrüßen, weil sie eine sehr geschickte und durch offenbar ausgiebige Erfahrung geleitete Kompilation alles dessen enthält, was dem wissenschaftlichen Amateur, sowie dem zu wissenschaftlichen Zwecken photographierenden Forscher zu wissen noththut. Das Werk enthält demgemäß außer den landläufigen Kapiteln eine eingehende Anleitung zur Herstellung von Mikrographieen, von Stereoskopen, Röntgenaufnahmen, Farbenphotographieen und das wesentliche der photomechanischen Reproduktionsverfahren.

Als sehr schätzbar ist die Wiedergabe der Originaltabellen über die Leistungen und Konstanten der besten neueren Objektivtypen zu bezeichnen.

An Unrichtigkeit von Belang ist dem Ref. nur ein Passus S. 103 aufgefallen, welcher die Irisverschlüsse fälschlich beschuldigt, die Mitte länger als den Rand des Bildes zu belichten.

Die Ausstattung des Buches bezüglich Druck und Illustrationen ist lobend anzuerkennen.

R. Abegg.

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften.

Kurzgefasstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie von W. NERNST und A. SCHÖNFLIES. Mit 68 im Text befindlichen Figuren. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. München und Leipzig 1898. 9 Mark.

Bereits beim Erscheinen der ersten Auflage dieses ganz außerordentlichen Buches ist in dieser Zeitschrift darauf hingewiesen worden, welche Bedeutung es für den Chemiker besitzt. Er wird es zu denjenigen Werken zählen, die einen wesentlichen Anteil haben an dem fundamentalen Umschwung, der sich in der methodischen Behandlung chemischer Probleme und in den theoretischen Anschauungen der Chemie Ende des 19. Jahrhunderts vollzieht. Demgegenüber möge man nicht bemerken, daß ja die einfachen Sätze der Differential- und Integralrechnung, welche das Buch lehrt, etwas uraltes und überall zugängliches seien. Für den Chemiker handelt es sich darum, wie man ihn mit diesen Regeln vertraut macht. Und daß gerade diese Forderung in diesem Buche wie in keinem anderen (insbesondere deutschen) erreicht ist, kann gar

keinem Zweifel unterliegen. Auch in der neuen Auflage ist das mathematische Calcül mit seinen unmittelbaren Anwendungen auf die fundamentalsten chemischen Probleme so eng verschmolzen, und Zweck, Anwendung und Nutzen der mathematischen Behandlung tritt an den hübschen Beispielen so unmittelbar zur Anschauung, daß das Buch, nicht nur belehrend, sondern überzeugend wirkt.

Ich glaube nicht, daß ein denkender Naturforscher es aus der Hand legen kann, ohne gelernt zu haben, welche Denk- und Behandlungsweise naturwissenschaftlicher Probleme ihm fruchtet.

Die in der ersten Auflage vorhandenen sehr zahlreichen Druckfehler, die vielfach unliebsam aufgenommen worden sind, sind, so viel ich sehe, durchweg verbessert. Sehr zu begrüßen ist ferner, daß nunmehr auch etwas tiefer in die Thermodynamik eingegangen wird, denn der zweite Wärmesatz, insbesondere die Lehre von der freien Energie stellt sich ja immer mehr und mehr als das Alpha und Omega der Chemie heraus.

Richard Lorenz.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge herausgegeben von Professor Dr. FELIX B. AHRENS. III. Band. 4. Aufl.

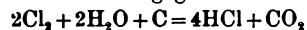
Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von E. DONATH und K. POLLACK. Mit 2 Abbild. Stuttgart 1898.

In kurzer und interessanter Weise besprechen die Vf. folgende Gegenstände:

Nickelkarbonyl und seine Anwendungen. Eisenkarbonyl und seine Anwendungen; die Beobachtungen HARBECK's und LUNGE's über Platin- und Palladiumkarbonyle; Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mangan und fein verteiltes Eisen; Verhalten des Kohlenoxyds bei höheren Temperaturen für sich; die neueren Untersuchungen über Graphit und Diamant und die verschiedenen Carbide.

Ein, wie man sieht recht reichhaltiges Material ist hier in trefflicher Weise verarbeitet. Zu Seite 145 möchte ich bemerken, daß nicht NAUMANN und MUDFORD es waren, sondern ich zuerst auf die Wichtigkeit der Überführung von Chlor in Salzsäure bei elektrolytischen Prozessen hingewiesen habe.

Die von NAUMANN und MUDFORD gegebene Gleichung für den Prozeß:



ist von mir ebenfalls, wenn auch a. a. O. berücksichtigt worden. Der hier in Betracht kommende Reaktionsverlauf ist inzwischen in sachgemäßer Weise von HORTSEMA behandelt worden.

Richard Lorenz.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Professor Dr. FELIX B. AHRENS. III. Band. 5. Heft.

Justus von Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestage (18. April 1898) von Dr. WALTHER ROTH. Stuttgart 1898.

Der Verfasser entrollt ein Bild der Persönlichkeit und Wirksamkeit LIEBIG's.

Richard Lorenz.

Angewandte Elektrochemie. Zweiter Band. Anorganische Elektrochemie.

Erste Abteilung: Elektrochemie der Metalloide und der Alkalimetalle;

zweite Abteilung: Elektrochemie der Erdalkali Erd- und Schwermetalle;

dritte Abteilung: Organische Elektrochemie. Von Dr. FRANZ PETERS.

Wien, Pest, Leipzig. Preis jeder Abteilung 3 Mark.

Es mögen hier nur die anorganischen Teile besprochen werden. Sie sind fleißig zusammengestellt und können als eine im allgemeinen lobenswerte Arbeit bezeichnet werden. Der Verfasser ist sichtlich bemüht, alle vorhandene Litteratur über die einzelnen behandelten Gegenstände zusammenzutragen, so daß sich das Werk zu einem Hand- und Nachschlagebuch erweitert. Einige Stichproben ergaben für die Vollständigkeit der Angaben sehr günstige Resultate.

Nicht so glücklich ist der Verfasser vielfach mit seiner Kritik. So setzt er z. B. hinter das Referat über eine vom Referenten gegebene elektrolytische Methode zur Darstellung von Metallhydroxyden die Bemerkung, daß dieselbe kaum neu sei. Es müßten also hiernach z. B. bei Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium u. a. m. ähnliche Methoden bereits existieren, was nach dem vorliegenden Buche nicht der Fall ist. Dort wo das, so viel ich weiß, später bekannt gewordene ausgezeichnete Verfahren von LUCKOW angewendet wird, wird dieses mit Recht angeführt.

*Richard Lorenz.***Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage**

von Dr. F. HABER. München und Leipzig 1898. 10 Mark.

Mit Recht betont der Verfasser, daß die theoretische und technische Elektrochemie sich im letzten Dezennium unabhängig von einander entwickelt haben und eine Verschmelzung derselben für die Fortbildung der letzteren von Vorteil sein würde. In diesem Sinne ist das Buch mit Freuden zu begrüßen. Mit Geschick hat der Verfasser es verstanden, diese beiden Seiten der Elektrochemie nach Möglichkeit in einander zu arbeiten. Die Auswahl ist hierbei beiderseits gut getroffen. Überall tritt uns eine gute Darstellung entgegen, welche den Ausspruch des Verfassers, daß das Buch zur zusammenhängenden Lektüre bestimmt sei, rechtfertigt. Aus allen Teilen der Elektrochemie ist das wichtigste angeführt, so daß das Gesamtbild des gegenwärtigen Entwicklungsstandes dieser Wissenschaft sich recht vollständig gestaltet. Das Buch ist insbesondere denjenigen, die sich mit technischer Elektrochemie beschäftigen wollen, sehr zu empfehlen.

*Richard Lorenz.***Monographien aus der Geschichte der Chemie,** herausgegeben von

G. W. A. KAHLBAUM. (Leipzig, bei J. A. BARTH.)

2. Heft: Die Entstehung der Dalton'schen Atomtheorie in neuer Beleuchtung, von H. E. ROSCOE und A. HARDEN, ins Deutsche übertragen von G. W. A. KAHLBAUM. (XIV und 171 S.) 6 M k; geb. 7.30 Mark.

Schon im vorigen Jahre hatte der Referent Gelegenheit, in der *Z. anorg. Chem.* (16, 83) auf das dankenswerte Unternehmen KAHLBAUM's hinzuweisen, die Geschichte unserer Wissenschaft durch Herausgabe von Monographien aus dem Gebiete zu fördern. Es liegt nunmehr das zweite der in zwangloser Folge erscheinenden Hefte der Sammlung vor. Es behandelt die Entstehung der jetzt fast 100 Jahre alten DALTON'schen Atomtheorie. Obwohl der Gegenstand schon mehrfach ausführlich bearbeitet worden ist, wird uns hier doch wesentlich Neues,

ja geradezu Umgestaltendes geboten. Es erklärt sich dies daraus, daß neuerdings eine ganze Anzahl von DALTON selbst verfaßter Vorlesungsnotizen und Laboratoriumstagebücher aufgefunden sind, aus welchen hervorgeht, daß unsere bisherige Auffassung von der Entstehung der Atomtheorie eine durchaus irrige ist.

Aus den Angaben zeitgenössischer Chemiker war zu schliessen gewesen, daß der experimentelle Nachweis des Sichverbindens nach multiplen Proportionen es gewesen sei, der DALTON, als er nach einer Erklärung dieser auffallenden Erscheinung suchte, bewog, für die chemischen Verbindungen ein Zusammen-treten von Atomen mit bestimmtem, charakteristischem Gewicht vorauszusetzen. Somit hätte er die atomistische Theorie zur Erklärung der durch die chemische Analyse schon erhärteten Thatsachen herangezogen.

Aus den neu aufgefundenen Tagebüchern geht nun aber hervor, daß das Verhältnis thatsächlich gerade umgekehrt ist: Erst die Voraussetzung der Existenz von Atomen mit verschiedenen Gewichten hat DALTON zur Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen geführt. Er trat von rein physikalischem Standpunkte aus an die Atomtheorie heran; ausschließlich physikalische Überlegungen scheinen ihn auf den Gedanken gebracht zu haben, daß den Atomen der verschiedenen Stoffe auch ein verschiedenes Gewicht zukommen muß. Dies führte ihn sogleich dahin, anzunehmen, daß chemische Verbindungen zwischen wechselnden Zahlen von Atomen mit bestimmtem Gewicht stattfinden. Diese Auffassung stützte er dann erst teils durch eigene analytische Resultate, teils durch solche anderer Chemiker.

Das vorliegende Heft bringt zunächst die Belege dafür, daß sich die DALTON'sche Theorie thatsächlich so, wie hier angegeben, entwickelt hat. Außer anderem ist auch noch eine große Anzahl bisher noch unbekannter, sehr interessanter Briefe abgedruckt worden. Das Heft bringt weiter ein sehr schönes Bildnis DALTON's und Tagebuchblätter in Faksimiledruck mit Zeichnungen, welche zeigen, wie sich DALTON das Zustandekommen von Verbindungen durch Aneinanderlagerung von Atomen vorstellte. Die Lektüre dieser Seiten wird jedem im höchstem Grade fesseln, der Interesse für die Entwicklung unserer Wissenschaft hat.

F. W. Küster.

Mythos und Naturwissenschaft unter besonderer Berücksichtigung der Kalewala. Vortrag von G. W. A. KAHLBAUM. (Leipzig, bei J. A. BARTH; VIII und 48 Seiten; 2 Mark.)

Der Leitgedanke des Autors ist, aus den Mythen der Völker ein Bild ihrer naturwissenschaftlichen Kenntnisse abzuleiten und so den Mythos der Naturwissenschaft dienstbar zu machen. Mit großem Geschick zeigt er an der Hand sehr zahlreicher Beispiele, die namentlich der Kalewala, jenem berühmten finnischen Nationalepos, entnommen sind, wie weit das möglich ist. Und es ist in der That erstaunlich, wie weit das oft möglich ist, wie man, um etwas den Chemiker im besonderen Angehendes herauszugreifen, durch den Mythos erfährt, wie gründlich z. B. (S. 20, 21) die Kenntnis jener Naturvölker bezüglich der verschiedenen Eisenerze schon war, wie fein sie dieselben unterschieden hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die Herstellung des weichen Schmiedeeisens, des harten Stahles oder des spröden Gußeisens. Es wird ja nicht jeder Leser im stande sein, bei der Lektüre der hochpoetischen Strophen gleich so tiefe

Einblicke in das naturwissenschaftliche Wissen so entlegener Zeiten und Völker zu gewinnen, aber desto lieber wird sich ein jeder der kundigen Führung KAHLBAUM's durch das Studium des fesselnden, mit voller Hingebung und Liebe geschriebenen Vortrages anvertrauen.

F. W. Küster.

Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von H. E. ROSCOE und A. CLASSEN. (Braunschweig, bei F. VIEWEG und SOHN, XXIII und 554 Seiten.)

Das bekannte Lehrbuch bietet in der vorliegenden 11. Auflage — die 10. Auflage erschien vor 5 Jahren — den üblichen Stoff der Experimentalchemie in herkömmlicher Form. Besondere Eigentümlichkeiten des in Bezug auf Papier, Druck und Abbildungen sehr gut ausgestatteten Buches sind nicht hervorzuheben. Die spezielle Chemie des Kohlenstoffs umfaßt 2 Fünftel des Textes.

F. W. Küster.

Einleitung in die Photochemie von S. FRIEDLÄNDER. (Weimar, Verlag der Deutschen Photographen-Zeitung; XII und 200 Seiten, geb. 6 Mark.)

Das vorliegende Buch ist als Band VI der „Deutschen Photographen-Bibliothek“ für Photographen bestimmt. Diese auf dem Titelblatte und im Vorwort angegebene Bestimmung hat dem kleinen Werke jedoch kein eigenartiges Gepräge zu geben vermocht, es stellt sich vielmehr als eine recht geschickt ausgearbeitete, ganz allgemeine Einführung in das Studium der Chemie dar. Als solches bringt es eine unendliche Fülle von Stoff, die der Photograph nicht braucht und auch sicherlich nicht verarbeiten kann, während von Photochemie schliesslich recht herzlich wenig die Rede ist. Wenn so auch das Buch kaum geeignet sein dürfte, seinen eigentlichen Zweck zu erfüllen, so ist es doch als Einführung in das Studium der Chemie vielen anderen Werken entschieden vorzuziehen, und als solche kann es wohl empfohlen werden. Seine Ausstattung in Bezug auf Druck und Papier ist eine recht gute.

F. W. Küster.

Bibliography of the metals of the platin group 1748—1896, by J. L. HOWZ (City of Washington, published by the Smithsonian Institution 1897.)

Der vorliegende starke Band von 318 Seiten enthält eine Aufzählung aller Arbeiten, welche von 1748 bis Schlufs 1896 über Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium erschienen sind. Aufser dem Verfasser und dem Titel einer jeden Arbeit ist nicht nur angegeben, wo letztere im Original zu finden ist, sondern es sind auch Referate mit verzeichnet. Durch ein ausführliches Sach- und Autorenregister wird das Buch noch besonders wertvoll. Es ist jedenfalls unentbehrlich für jeden, der sich mit der Chemie der Metalle dieser Gruppe beschäftigt.

F. W. Küster.

Sachregister.

R=Referat. B=Bücherbesprechung.

A.

- Absorption** 14.
Absorptionsvermögen der Kolloide 98.
Aceton, Reaktionen in 322.
Acetylen, Beobachtungen über 48.
— explosive Eigenschaften 233 R.
— Verhalten gegen Metalle u. Metall-
salzlösungen 52.
— Verhalten gegen Silbernitrat 229 R.
Acetylenbeleuchtung, praktisches
Handbuch 410 B.
Acetylenkupferverbindung, neue
49.
Alchemie, moderne 219 R.
— neuere Fortschritte der 218 R.
Aldehyd, kontinuierliche Bildung aus
Acetylen 55.
Alkalien, kaustische, Bestimmung
neben kohlen-sauren 401 R.
— und Alkalikarbonate, Einwirkung
auf Kieselsäure 227 R.
Aluminium, Trennung von Beryllium
durch Salzsäure 402 R.
— Trennung von Kupfer, Quecksilber
und Wismut durch Salzsäure 150.
— Trennung von Zink durch Salz-
säure 148.
— und Aluminiumlegierungen, Ana-
lyse 402 R.
— s. Eisen.
— s. Kobalt.
Aluminiumchloridenehydrat
387 R.
Aluminiumhydroxyd, kristallini-
sches, Umwandlung in amorphes 126.
Aluminiumkarbonat, basisches, Bil-
dung 232 R.
Ammoniak, komprimiertes, technische
Bestimmung d. Beimengungen 395 R.
— Löslichkeit in Wasser unter 0° 239 R.
Ammoniak-salze bivalenter Metalle
253.
Ammoniumhyperoxyd 89.
Analyse, Fortschritte im Jahre 1897,
392 R.
— spektrographische, verschiedener
Verbindungen 218 R.
Antimon, Bestimmung 398 R.
— elektrolytische Trennung von Zinn
231 R.
— Trennung von Arsen 398 R.
— Trennung von den Edelmetallen
397 R.
— Trennung von Gold 407 R.
— s. Arsen.
Antimonbleilegierung s. Blei.
Antimonchloriddoppelsalze von
Cäsium und Rubidium 243 R.
Antimoniumlegierung s. Zinn.
Apparat für sehr niedrige Tempera-
turen 220 R.
— zur selbstthätigen Wasserspeisung
bei Dampfentwicklern 221 R.
Apparate, neue, für anorganische
Analyse 409 R.
Argon, Diffusion 222 R.
— Expansion 222 R.

- Argon, Gehalt in atmosphärischer und ausgeatmeter Luft 222 R.
— Homogenität 224 R.
— in Mineralwässern 222 R.
— Inaktivität 224 R.
— physikalische Eigenschaften 223 R.
— Stellung im System der Elemente 72.
— Verhalten bei der elektrischen Entladung 223 R.
- Arsen, Analyse 397 R.
— Antimon und Zinn, qualitative Trennung 407 R.
— Trennung von Antimon 398 R.
— Trennung von den Edelmetallen 397 R.
— Trennung von Gold 407 R.
— Trennung von Vanadin 398 R.
- Arsenzinnlegierung s. Zinn.
- Atomtheorie, Dalton'sche, Entstehung 466 B.
- B.**
- Baryum, Trennung von Calcium und Strontium 401 R.
Baryumferrat 251 R.
Baryumformiat 86 R.
Baryumrhodamid aus Gasreinigungsmasse 230 R.
Behandlung, elektromedikamentöse, physikalisch-chemische Grundlage 84 R.
Beryllium, Trennung von Aluminium durch Salzsäure 402 R.
Berylliumhydroxyd, krystallinisches, Umwandlung in amorphes 126.
Blei, Bestimmung in Wasser, Bleierzen, technischen Produkten u. s. w. 405 R. 406 R.
— Einwirkung auf die Schwefeloxyde 238 R.
— Löslichkeit in Ammoniak 238 R.
— s. Wismut 407 R.
Bleiantimonlegierungen, mikrochemische Prüfung 406 R.
Bleiformiat 86 R.
Bleijodiddoppelsalze 239 R.
Blei-, Kupfer-, Thalliumnitrit 461.
- Bleisulfantimonite, Darstellung auf trockenem Wege 420.
Bleisulfarsenite, Synthese 420.
Borsäure, Nachweis u. Bestimmung 400 R.
Boulangierit, Synthese 438.
Brechungsquotienten des Wassers bei 0° 221 R.
Brom, quantitative Trennung von Chlor 392 R.
Bromide, Verbindungen mit Phenylhydrazin 217 R.
Bromkalium, Überführung in Chlorkalium 77.
Bromotellursäure 245 R.
Bücherschau 410 R. 464 R.
- C.**
- Cadmium und Zink, elektrolytische Trennung 231 R.
Cadmiumchloriddihydrat 386 R.
Calciumbikarbonat 413.
Calciumbromidhexahydrat 386 R.
Calciumformiat 86 R.
Calciumjodidhexahydrat 386 R.
Calciumkarbid, Apparat zur Bestimmung der Gasausbeute aus 401 R.
— technisches, Analyse 401 R.
— und Acetylen 411 R.
Calciumkarbonat, gefälltes 230 R.
Calciumsulfat- u. Calciumkarbonatbestimmungen in weißen Farben 401 R.
Cer, Atomgewicht 237 R.
— Bestimmung bei Gegenwart von seltenen Erden 402 R.
— Reindarstellung 236 R.
Ceroxyd 237 R.
Certetrachlorid, Doppelsalze 305.
Chemie, anorganische, zunehmende Bedeutung 1.
— im täglichen Leben 410 R.
— physikalische, Bedeutung für andere Wissenschaften 411 R.
— Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der 468 R.
Chlor, Mond'sches Nickelverfahren zur Darstellung von 246 R.

Chlor, quantitative Trennung von Brom 392 R.
 — Verhalten gegen Wasserstoff 247 R.
 Chlordarstellungsverfahren von Deakon 246 R.
 Chlorantimoniate 243 R.
 Chlorotellursäure 245 R.
 Chlorowismuthiate 243 R.
 Chrom, Bestimmung in Ferrochrom 403 R.
 — s. Eisen.
 Chromrhodanid 388 R.
 Chromrhodanwasserstoffsäure Salze 388 R.
 Chromsalze in der Lederindustrie, Analyse 403 R.
 Chromsäure, Prüfung 403 R.
 Chromsulfid 245 R.
 Cyan, Spektrum 234 R.
 Cyanwasserstoffsäure, Titration 399 R.

D.

Destillierofen, elektrischer 220 R.
 Diamanten 233 R.
 Diaquotripyridinferrosulfat 284.
 Diaquotripyridinkobaltosulfat 281.
 Diaquotripyridinnickelsulfat 271.
 Dichinolinecadmiumbromid 295.
 Dichinolin kobaltochlorid 294.
 Dichinolinmanganochlorid 295.
 Dichlorodibromodipyridin palladium 335.
 Dichlorodijododipyridin palladium 337.
 Dichlorodipyridin pallado 333.
 Dielektrizitätskonstanten von Eis und Alkohol 221 R.
 Diffusion der Metalle 212 R.
 Domingit, Synthese 440.
 Doppeloxyde, krystallisierte 216 R.
 Dipyridinchlorhydratnickelchlorür 267.
 Dipyridinhydrochloridkobaltchlorür 274.
 Dipyridinkobaltochlorid 273.

Dipyridinmanganochlorid 292.
 Dipyridinmangantetrachlorid 290.
 Dipyridinnickelchlorid 264.
 Dufrenoyt, Synthese 445.

E.

Eis, Dielektrizitätskonstante 221 R.
 Eisen, Analysen, technische und medizinisch-pharmaceutische 404 R.
 — Chrom und Aluminium, Trennung von den übrigen Elementen 408 R.
 — Kobalt und Nickel, Trennung mit ätherischer Salzsäure 405 R.
 — Stahl und Eisenerze, technische Analyse 404 R.
 — Trennung von Aluminium 404 R.
 — Trennung von anderen Metallen durch Acetate 404 R.
 — und Stahl, magnetische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen V, 249 R.
 Eisenlinien im Spektrum der heißen Sterne 218 R.
 Eisentitration 404 R.
 Elektrochemie, angewandte 466 R.
 — technische, Grundriss der, auf theoretischer Grundlage 466 R.
 Elektrolyse, Anwendung zur Darstellung von anorganischen Produkten 214 R.
 — der Gase 211 R.
 Elektrometer als Indikator 409 R.
 Elektrotechnik und Chemie, praktisches Wörterbuch 411 R.
 Elemente, neue, im Gufseisen und in Hochofengasen 250 R.
 — seltene, Verbreitung 218 R.
 Erden, seltene 238 R.

F.

Ferrate 250 R.
 Ferrocyankalium, Titration 405 R.
 Flamme 215 R.
 Flammenspektren 213 R.
 Fluor, Nachweis in Boraten und Silikaten 383 K.
 — Verflüssigung 248 R.

Fluorozirkoniate 235 R.
Fluorwasserstoffsäure, Gehaltsbestimmung 249 R.

G.

Gallium, Vorkommen in Yorkshire 232 R.
Gas, unentdecktes 226 R.
Gasanalyse 409 R.
Gasbestandteile von Mineralien und natürlichen Wässern 218 R.
Gase aus dem Eliasit 226 R.
— eingeschlossen in krystallinischen Gesteinen und Mineralien 218 R.
— flüssige 215 R.
— Vereinigung 214 R.
Gefrierpunkt, Bestimmung 211 R.
Gel, Bildung und Struktur 14.
Gold, ein Versuch mit 229 R.
— s. Wismut, Arsen, Antimon 407 R.
Goldlegierungen, Verflüssigung 229 R.
Graphit aus Acetylen 48.
Guejarit Synthese 431.

H.

Halogene, Dissoziationsspektrum 247 R.
— Eresenius'sche Methode zur Bestimmung 392 R.
— Nachweis in organischen Haloïden 392 R.
Haloïdsalze, Lösungsdruck 327.
Helium, Bindungsform in Mineralien 225 R.
— Diffusion durch rotglühendes Palladium, Platin und Eisen 222 R.
— einige Versuche mit 225 R.
— Expansion 222 R.
— Homogenität 224 R.
— Inaktivität 224 R.
— physikalische Eigenschaften 223 R.
— Stellung im System der Elemente 72.
— Verhalten bei der elektrischen Entladung 223 R.
Hexachlorocersaures H-Chinolin 308.
— H-Pyridin 307.

Hexachlorocersaures Triäthylammonium 309.

Hydrate bivalenter Metalle 253.
— krystallinische, Umsetzung in amorphe Substanzen 126.
— Strukturformel 382 R.
— von Gasen 216 R.
Hyperoxyde 59.

J.

Jamesonit, Synthese 438.
Indikatoren, Empfindlichkeit 408 R.
Jod, Auffindung in pharmazeutischen Präparaten 392 R.
— Nachweis in Haaren 392 R.
Jodide, Verbindungen in Phenylhydrazin 217 R.
Jodkalium, Überführung in Chlorkalium 77.
Jodbleisalze 239 R.
Jodometrie 409 R.
Jodotellursäure 245 R.
Jodowismutsaures Cäsium 243 R.
Jodsäure als Titersubstanz 409 R.
Jodwasserstoff, Bestimmung in Jodtinktur 393 R.
Isomorphie zwischen Calcium-, Barium-, Strontium- u. Bleiformiat 86 R.

K.

Kaliumbestimmungen 401 R.
Kaliumferrat 250 R.
Kaliumperchlorat, quantitative Bestimmung im Salpeter 393 R.
Kaliumperkarbonat 227 R.
Kaliumpermanganat, Titerbestimmung 391 R.
Kaliumplatinchlorür 252 B.
Kaliumsulfantimonite 242 R.
Kaliumsulfochromit 245 R.
Kalk, volumetrische Bestimmung in den Produkten der Zuckerfabrikation 401 R.
Kalkbestimmungen 401 R.
— im Magnesit 401 R.
Kalksteinanalysen 401 R.
Kieselsäure, Bestimmung 399 R.
— s. Wolframsäure.

Kieselsäurearten, Verhalten gegen Alkalien 400 R.
Kieselsäurehydrogel, Verhalten 98.
Kobalt, elektrolytische Trennung von Eisen 405 R.
— elektrolytische Trennung von Zink 231 R.
— qualitativer Nachweis 405.
— Trennung von Aluminium 405 R.
— Trennung von Nickel 405 R.
— Trennung von Nickel durch Salzsäure 378.
— s. Eisen.
Kohle, Reaktionen bei Elektrolyse 233 R.
Kohlenoxyd, Nachweis 399 R.
Kohlensäure, Apparat zur Bestimmung der 399 R.
— Einwirkung auf lösliche Borate 66.
— in der Luft, Bestimmung 399 R.
— Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur 234 R.
Kohlenstoff, Bestimmung im Eisen 398 R.
— Krystallisation 233 R.
— und seine anorganischen Verbindungen, Neuerungen 465 B.
Kolloide, Absorptionsvermögen 98.
Kresol, Synthese aus Acetylen 57.
Kritische Konstanten einiger Gase 213 R.
Krypton, Stellung im System der Elemente 72.
Kupfer, Fällung durch Magnesium 228 R.
— quantitativer Nachweis 406 R.
— Trennung von Aluminium 150.
Kupferacetylid 49.
Kupferantimonglanz, Synthese 430.
Kupferbromürdoppelsalze der Anilide 228 R.
Kupfer-Calcium-Kaliumnitrite 458.
Kupferchlorürdoppelsalze der Anilide 228 R.
Kupferhüttenprodukte, Analyse 407 R.
Kupfernitrat s. Silbernitrat 407 R.

Kupfer-Strontium-Kaliumnitrite 456.
Kupfersulfantimonite, Darstellung auf trockenem Wege 420.
Kupfersulfarsenite, Synthese 420.

L.

Leitfähigkeit, elektrische, Mittel zur Analyse von Salzgemischen 409 R.
Licht, künstliches, moderne Methoden zur Erregung von 213 R.
Lösungen, Hydrattheorie, chemische Theorie 383 R.
— tonometrische Untersuchung 382 R.
— volumetrische, des Arzneibuches 409 R.
Lucium 217 R.
Luft, flüssige, Dielektrizitätskonstante 244 R.
— flüssige, magnetische Permeabilität 244 R.

M.

Magnesiumbikarbonat 413.
Mafsanalyse, praktische Übungen 411 R.
Mangan, Bestimmung als Pyrophosphat 339.
— s. Wolframsäure.
Manganbestimmung, elektrische 403 R.
Manganbestimmungen in Eisenhüttenprodukten 403 R.
Manganmolybdate 249 R.
Manganobromidhexahydrat 387 R.
Mangansuperoxyde, gasvolumetrische Bestimmung 403 R.
Mangantitration 403 R.
Materie, wandernde 219 R.
Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, Einführung in 464 B.
Merkurokarbidnitrat 54.
Metallammoniakalze, die verschiedenen Theorien zur Erklärung ihrer Konstitution 152.
Metalle, Verhalten gegen Acetylen 52.

Metallkarbide 233 R.
Metalllegierungen, Herstellung auf elektrolytischem Wege 214 R.
Metallsalzlösungen, Verhalten gegen Acetylen 53.
Metaphosphorsäure, Geschichte 241 R.
Methylalkohol, Reaktionen in 322.
Miargyrit, Synthese 422.
Molekularvolumen 87 R.
Molybdän, Bestimmung 408 R.
— jodometrische Bestimmung 312.
Molybdäntrioxyd, Reduktion durch Wasserstoff 246 R.
Monochinolin kobaltochlorid 294.
Monopyridinbleichlorid 289.
Monopyridinchlorhydratnickelchlorür 265.
Monopyridinkobaltochlorid 273.
Monopyridinnickelchlorid 264.
Mythos und Naturwissenschaft 467 B.

N.

Naphtalin, Synthese aus Acetylen 57.
Naphtene, Synthese aus Acetylen 57.
Natriumaluminat, Verhalten gegen Kohlendioxyd 232 R.
Natriumbikarbonat, Analyse in Natriumkarbonat, Analyse 399 R.
Natriumchlorid, Krystallisationsformen 386 R.
Natriumlinien, Verbreitung durch starke, magnetische Felder 226 R.
Natriumnitrat, Wertbestimmung 396 R.
Natriumsulfochromit 246 R.
Natriumsuperoxyd, Reagens für die dritte Gruppe 402 R.
Naturwissenschaft und Mythos 467 B.
Nickel, elektrolytische Abscheidung 251 R.
— elektrolytische Trennung von Eisen 405 R.
— geschmolzenes, Leichtflüssigkeit 251 R.
— qualitativer Nachweis 405 R.

Nickel, techn. Bestimmung in Eisen und Stahl 405 R.
— Trennung von Kobalt durch Salzsäure 378.
— s. Eisen.
— s. Kobalt.
Nickelbromidhydrate 388 R.
Nickel-Strontium-Kaliumnitrite 458.
Nitramid, Leitfähigkeit, Konstitution 241 R.
Nitrate, Bestimmung im Wasser 396 R.
Nitrite, quantitative Bestimmung 395 R.
Nitrogurete 241 R.

O.

Oberflächenspannung des Wassers 221 R.
Öfen, elektrische 221 R.
Oxalsäurelösung, titrierte, Vermehrung der Haltbarkeit 408 R.
Oxyde, schwerlösliche, Darstellung aus Metallanoden 214 R.
Ozon, Anwendungsgebiet 244 R.

P.

Palladium, vierwertiges, Pyridinbasen 331.
Pentapyridinhydrochloriddikobaltchlorür 274.
Pentaquopyridinkobaltochlorid 273.
Pentaquopyridinnickelchlorid 265.
Permanganatlösung, titrierte, Vermehrung der Haltbarkeit 408 R.
Perowskitminerale, synthetische Studien 84 R.
Peroxyde, Rolle bei langsamen Oxydationen 244 R.
Persulfate in der Industrie 244 R.
Philippium 217 R.
Phospham 241 R.
Phosphate, Schema für die qualitative Analyse 396 R.
Phosphor, Nachweis bei forensisch-chemischen Arbeiten 396 R.

Phosphorbronzen, Analyse 407 R.
 Phosphorchlornitride 241 R.
 Phosphorjodide 242 R.
 Phosphorsäure, Bestimmung 241 R.
 — Citratlöslichkeit 397 R.
 — Verteilung in Äther und Wasser 241 R.
 Phosphorsäurebestimmungen, quantitative 396 R.
 Phospho-12-Wolframsäure 389 R.
 Photochemie, Einleitung in die 468 B.
 Photographie, wissenschaftliche, Praktikum der 464 B.
 Plagionit, Synthese 441.
 Platin, heißes, Durchlässigkeit für Gase 251 R.
 Platin group, Bibliography of the metals of the 468 B.
 Polyargyrit, Synthese 424.
 Praseodidym, Verbindungen 352.
 Praseodidymacetat 363.
 Praseodidymammoniumnitrat 356.
 Praseodidymammoniumselenat 361.
 Praseodidymammoniumsulfat 359.
 Praseodidymbromid 353.
 Praseodidymbromplatinat 353.
 Praseodidymchlorid 352.
 Praseodidymchlorplatinat 353.
 Praseodidymgoldchlorid 354.
 Praseodidymhypersulfat 361.
 Praseodidymkaliumselenat 361.
 Praseodidymkaliumsulfat 358.
 Praseodidymkarbonat 362.
 Praseodidymnatriumnitrat 356.
 Praseodidymnitrat 355.
 Praseodidymoxalat 362.
 Praseodidymplatocyanür 355.
 Praseodidympropionat 364.
 Praseodidymselenat 359.
 Praseodidymselenit, saures 362.
 Praseodidymsulfate 357.
 Proustite, Synthese 425.
 Pyrargyrit, Synthese 423.
 Pyridinbasen des vierwertigen Palladiums 331.

Pyridinmonopyridinhydrochloridkobaltochlorid 276.
 Pyridinsalze bivalenter Metalle 258.
 Pyrochlormineralien, synthetische Studien 84 R.
 Pyrophosphorsäure, Umformung 241 R.
 Pyroschwefelsäure, Farbreaktion 394 R.

Q.

Quecksilber, elektrolytischer Widerstand bei der Temperatur der flüssigen Luft 231 R.
 — Trennung von Aluminium 150.
 Quecksilbercyanid, Verbindungen mit Ammoniak u. Halogeniden 230 R.
 Quecksilberdampf, Viskosität 232 R.
 Quecksilberhyponitrite 232 R.
 Quecksilberluftpumpe, neue 220 R.
 Quecksilberoxyd, qualitative Bestimmung 406 R.

R.

Reagentien, arsenfreie, Herstellung 216 R, 409 R.
 Reaktionen, chemische, Begrenzung 214 R.
 Referate 211 R.
 — nordische 83 R.
 — russische 382 R.
 Refraktion der Elemente und Äquivalentgewicht 212 R.
 Reichs-Chemiker-Kalender 410 B.
 Rubidiumdioxyd 227 R.
 Rubidiumdoppelsalze 228 R.
 Rufs in Schornsteingasen, Bestimmung 399 R.
 — Nachweis in der Luft 399 R.
 Rutil, chemische Konstitution 85 R.

S.

Salpetersäure, Elektroanalyse 395 R.
 — in Leichenteilen, Nachweis, 396 R.
 — mikrochemischer Nachweis 395 R.
 Salpetrige Säure, Farbreaktion 395 R.
 Salze, schwerlösliche, Darstellung aus Metallanoden 214 R.

— Veränderung durch Kathodenstrahlen 215 R.
 — Verbindung mit Anilinhomologen 217 R.
 Salzsäure, Bestimmungen im Mageninhalt 393 R.
 — Elektrolyse, Notizen zur 37.
 Sauerstoff, Bestimmung im Meerwasser 393 R.
 — flüssiger, Dielektrizitätskonstante 244 R.
 — — magnetische Permeabilität 244 R.
 — im Leuchtgas, Bestimmung 393 R.
 — Okklusion durch Platinschwarz 244 R.
 Säuren, Titerbestimmung 391 R.
 Schwefel, Brechungsexponent 244 R.
 — Einwirkung auf Silicium 235 R.
 — im Eisen, Bestimmung 393 R.
 — im Koks, Bestimmung 394 R.
 — im Leuchtgas, Bestimmung 394 R.
 — in Pyriten, Bestimmung 393 R.
 — in Steinkohlen, Bestimmung 394 R.
 — Linienspektrum 86 R.
 — Umwandlung durch Erhitzen 365.
 Schwefelgehalt von Eisenhüttenprodukten, Bestimmung 406 R.
 Schwefelkohlenstoff, magnetische Drehung der Polarisationsenebene 234 R.
 Schwefelsäurelösungen, Einstellung 394 R.
 Silber, Analyse 405 R.
 — kolloidales 228 R.
 Silbercarbid — Silbernitratdoppelverbindung 229 R.
 Silber-Kupferlegierungen 228 R.
 Silbermetasulfarsenit 426.
 Silbernitrat, Trennung von Kupfernitrat 407 R.
 Silberpyrosulfarsenit 427.
 Silbersulfantimonite 243 R.
 — Darstellung auf trockenem Wege 420.
 Silbersulfarsenite, Synthese 430.
 Silicide 235 R.
 Silicium 235 R.
 Skleroklas, Versuch der Synthese 442.

Soda, Einfluss der kolloidalen Substanzen auf die Bildung 391 R.
 Sodadarstellung 390 R.
 Spektrum, Verschiebung der Linien im, durch Druck 212 R.
 Sprödglasserz, Synthese 423.
 Sterne, heisseste, Chemie der 213 R.
 Stickstoff, Bestimmungsmethode nach Kjeldahl, Prüfung 394 R.
 — elektrische Absorption durch Kohlenstoffverbindungen 239 R.
 Stickstoffgehalt von Leuchtgas, Bestimmung 395 R.
 Strontium, Trennung von Baryum und Calcium 401 R.
 Strontiumformiat 86 R.
 Strontiumsulfid, Phosphoreszenz 230 R.
 Sulfantimonite, Darstellung auf trockenem Wege 420.
 Sulfarsensäuren, Unterscheidung 397 R.
 Sulfate, Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Bestimmung neben einander 371.
 Sulfochromite 245 R.

T.

Tellurbromwasserstoffsäure 245 R.
 Tellurchlorwasserstoffsäure 245 R.
 Tellurerzeugung zu Schemnitz 245 R.
 Tellurfluoride, basische 245 R.
 Tellurjodwasserstoffsäure 245 R.
 Tetrachinolin kobaltochlorid 294.
 Tetrachlorodipyridin palladium 334.
 Tetrachloroplatosaures Kalium 252 R.
 Tetrapyridin kobaltochlorid 272.
 Tetrapyridin nickelchlorid 264.
 Thaumazit 85 R.
 Thiosulfate, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Bestimmung neben einander 371.
 Thonerde, Bestimmung in Phosphaten 402 R.
 Thorerde im Thorit, Bestimmung 400 R.

Thorium, geschmolzenes, Eigenschaften 237 R.
 — Trennung von Zirkon 237 R u. 400 R.
 Thoriumkarbid 237 R.
 Thoriumnitrat 237 R.
 Titan s. Wolfram.
 Titansäure in Eisenerzen, Bestimmung 400 R.
 Titration, alkalimetrische von Metallsalzen 408 R.
 Titriermethode, galvanometrische 409 R.
 Tricadmiumsulfatoktohydrat 387 R.
 Tripelnitrite einiger Metalle 448.
 Tripyridindiaquocadmiumsulfat 285.
 Trockenapparate 220 R.

U.

Unterjodige Säure 247 R.
 Untersalpetrige Säure 239 R.

V.

Vanad, Vorkommen in skandinavischen Rutilarten 85 R.
 Vanadin, Bestimmung 408 R.
 — Trennung von Arsen 398 R.
 Vanadinsäure, volumetrische Bestimmung 398 R.
 Viscosität von Flüssigkeiten und deren chemische Natur 211 R.

W.

Wärme, spezifische, der Gase 218 R.
 Waschflasche, neue 221 R.
 Wasser, magnetische Drehung der Polarisationssebene 234 R.
 — Oberflächenspannung 221 R.
 Wasserstoff, Okklusion durch Platinschwarz 244 R.
 Wasserstoffentwicklungsapparat 220 R.
 Wasserstoffsperoxyd, Zersetzung durch Silberoxyd 221 R.
 Wasserstoffsperoxydbildung, elektrolytische 37.

Z. anorg. Chem. XVIII.

Wasseruntersuchung, Fortschritte 392 R.
 Wismut, elektrischer Widerstand bei der Temp. der flüssigen Luft 243 R.
 — Trennung von Aluminium 150.
 — Trennung von Blei 407 R.
 — Trennung v. den Edelmetallen 397 R.
 — Trennung von Gold 407 R.
 Wismutchlorid(jodid)doppelsalze von Rubidium u. Cäsium 243 R.
 Wolfram, Trennung von Titan 408 R.
 Wolframsäure, kolloidale 388 R.
 — Trennung von Kieselsäure 408 R.
 — Trennung von Mangan 408 R.
 Wolfsbergit, Synthese 430.

Z.

Zinckenit, Synthese 436.
 Zink, Analyse 402 R.
 — elektrolytische Trennung von Cadmium und Kobalt 231 R.
 — Lösungsgeschwindigkeit in sauren Lösungen 83 R.
 — Trennung von Aluminium durch Salzsäure 148.
 Zinkbromidhydrat 387 R.
 Zinkchloridhydrate 387 R.
 Zinkeyanid, Verhalten gegen Ammoniak 230.
 Zinkgehalt getrockneter Äpfel 403 R.
 Zinkhydroxyd, Fällung 230 R.
 Zinkjodidhydrat 387 R.
 Zinkstaub, Wertbestimmung 402 R.
 Zinktitrationen 403 R.
 Zinn, elektrolytische Trennung von Antimon 231 R.
 — s. Arsen.
 Zinnantimon- u. Zinnarsenlegierungen mikrochemische Prüfungen 406 R.
 Zinnbestimmung im Weißblech 408 R.
 Zinnchlorür, maßanalytische Bestimmung 408 R.
 Zirkon, Trennung von Thorium 400 R.
 Zirkonfluoriddoppelsalze.
 Zirkonium, Trennung von Thorium 237 R.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

A.

- Abegg, R., Über die Veränderung von Salzen durch Kathodenstrahlen 215 R.
- Adler, M., Beiträge zur Kenntnis des gefällten kohlensauren Kalks 230 R.
- Amens, J. S., u. Humphreys, W. J., Bemerkung zur Wirkung des Druckes auf die Verschiebung der Linien im Spektrum eines Elementes 212 R.
- André, s. Berthelot.
- Andreoli, A. E., Über das Ozon, seine industrielle Darstellung und sein Anwendungsgebiet 244.
- Antusch, A. C., s. van Ketel, B. A.
- Arth, G., Über die Einwirkung des Acetylens auf Silbernitrat 229 R.
— Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Leuchtgas 395 R.
- Aston, E., u. Newton, L., Zinkanalyse 402 R.
- Auchy, G., Phosphorsäurebestimmung 397 R.
— Technische Analyse von Eisen, Stahl und Eisenerzen 404 R.
- Austin, M., s. Gooch, F. A.
- B.
- Bach, A., Über die Rolle der Peroxyde in den Erscheinungen langsamer Oxydation 244.
- Bäckström, H., Thaumazit von Skottvang 85 R.
- Baker, P. J., Silberbestimmung in Versilberungsflüssigkeiten 405 R.
- Ballard, Analyse von Aluminium und Aluminiumlegierungen 402 R.
— E. G., Massanalytische Zinkbestimmung 403 R.
- Barral, E., Farbreaktion der Pyroschwefelsäure 394 R.
- Baubigny, H., Quantitative Antimonbestimmung 398 R.
— u. Rivals, P., Quantitative Trennungs- und Bestimmungsmethode von Chlor und Brom 392 R.
- Baudet u. Jandrier, Farbreaktion der salpetrigen Säure 395 R.
- Baur, E., Über die Leitfähigkeit des Nitramids 240.
- Beatty s. Kastle.
- Beckurts, H., u. Danert, H., Nachweis der Borsäure in Verbandstoffen 401 R.
- van Bemmelen, J. M., Die Absorption. II. Abhandlung: Die Bildung des Gels und ihre Struktur 14.
— Die Absorption 98.
- Benkert, A. L., u. Smith, E. F., Trennung von Blei und Wismut 407 R.
- de Benneville, J. S., Trennung des Wolframs von Kieselsäure 408 R.
- Berntrop, J. C., Schneller Nachweis geringer Mengen Blei im Wasser 405 R.

- Berthelot, Über die spezifischen Wärmen der elementaren Gase und ihre atomistische Konstitution 213 R.
 — Bemerkung über die Begrenzung chemischer Reaktionen 214 R.
 — Über die Zersetzung von Wasserstoff-superoxyd durch Silberoxyd 221 R.
 — Über die Zersetzung von Wasserstoff-superoxyd durch ammoniakalische Silberoxyde 221 R.
 — Über die elektrische Absorption des Stickstoffes durch Kohlenstoffverbindungen 239 R.
 — u. André, Über die Phosphorsäure und die Bestimmung derselben 241 R.
 — — Über die Umformung der Pyrophosphorsäure 241 R.
 — — Zur Geschichte der Metaphosphorsäure 241 R.
 — — Über die Verteilung von Phosphorsäure in Äther und Wasser bei niedrigen Temperaturen. Teilungskoeffizient 241 R.
 — — Bestimmung der Phosphorsäuren 396 R.
 — u. Vieille, Über die explosiven Eigenschaften des Acetylens 233 R.
 Besson, A., Beitrag zur Geschichte der Phosphorjodide 242 R.
 Bialobrzecki, M., Beitrag zur Jodometrie 409 R.
 Bird Moyer, J., Trennung von Wismut und Blei 407 R.
 Blacke, R. F., s. Letts.
 Blain, A. A., Bestimmung des Schwefels im Eisen 394 R.
 Blasseur, J., s. Blattner, N. phorsäure 317 R.
 Blattner, N., Trennung von Eisen und Thonerde neben Phosphorsäure 404 R.
 — u. Brasseur, J., Trennung von Eisen Eisen und Thonerde neben Phosphorsäure 404 R.
 Bleier, O., Gasanalytische Apparate 409 R.
 — Zweckmäßige Formen von Chlorcalciumröhren 409 R.
 Böttcher, O., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
 Böttger, W., Elektrometer als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen 409 R.
 Bolschakoff, J., Nickelbromidhydrate 388 R.
 Bolton, H. Carrington, Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Alchemie in Amerika 318 R.
 Bonna, E. A., u. Lekoyer, A., Elektrischer Ofen für Laboratoriumsgebrauch 220 R.
 Borchers, W., Über Luckow's Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden und Salzen aus Metallanoden 214 R.
 — Die elektrischen Ofen für Metallgewinnung u. Metallraffination 220 R.
 — Beiträge zur Kenntnis der für die Krystallisation des Kohlenstoffes günstigen Bedingungen 233 R.
 Bose, J. C., Über die Bestimmung des Brechungsexponenten verschiedener Substanzen für elektrische Strahlen. I. Brechungsexponent des Schwefels 244 R.
 Boucher, G. G., Über ein oder mehrere, wahrscheinlich neue Elemente im Gußeisen und in Hochofengasen 250 R.
 — Bestimmung des Schwefels im Eisen 394 R.
 Braun, E., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
 Brearley, H., Manganbestimmungen in Eisenhüttenprodukten 403 R.
 — Trennung des Eisens von anderen Metallen durch Alkaliacetate 404 R.
 — Cyanidtitrationmethode d. Kupfers 406 R.
 — u. Leffler, R. J., Kohlenstoffbestimmung im Eisen 398 R.
 Brenner, A., s. Spüller, J.
 Browning, P. E., u. Howe, E., Nachweis von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten neben einander 371.

- Bryant, E. G., Über die Fällung von Kupfer durch Magnesium 228 R.
- Bunte, H., u. Eitner, P., Technische Bestimmung der Beimengungen des komprimierten flüssigen Ammoniaks 395 R.
- Busnikoff, P., Hydrate, Strukturformeln 382 R.
- C.
- Cady, H. P., und Rüdiger, A. P., Eisentitration mit Permanganat 404 R.
- Cameron, A., Phosphorsäurebestimmung 396 R.
- Camilla, S., s. Longi, A.
- Campron, L., Bestimmung des Schwefels im Eisen 393 R.
— Phosphorsäurebestimmungen in Kohlenaschen 397 R.
- Carnot, A., und Goutal, Technische Analyse von Eisensorten 404 R.
- Cavalli, A., Qualitativer Nachweis von Nickel und Kobalt.
- Caven, R. M., Schema für die qualitative Analyse von Phosphaten 396 R.
- Cedercreutz, E., s. Lunge, G.
- Chalmot, H. de, Über die Einwirkung von Schwefel auf Silicium; Darstellung von Silicium 235 R.
- Chavastelon, R., Über die Einwirkung des Acetylens auf Silbernitrat 229 R.
- Christensen, A., Titrimetrie der Phosphor- und Arsensäure 396 R.
- Clark, J., Analyse von Zinksalzen 402 R.
— Trennung von Nickel und Kobalt 405 R.
- Classen A., s. Roscoe, H. E.
- Clowes, F., Apparat zum Sammeln der in Flüssigkeiten gelösten Gase 409 R.
- Collie, J. N., u. Ramsay, William, Über das Verhalten von Argon und Helium unter dem Einfluß der elektrischen Entladung 223 R.
— s. Ramsay, William.
- Comstock, W. J., Notiz über die Doppelsalze der Aulide mit Kupferchlorür und -bromür 228 R.
- Conradson, P. H., Nachweis von Arsen- u. Antimonwasserstoff 397 R.
- Conroy, J., Über den Brechungsquotienten des Wassers bei Temperaturen von 0° bis 10° 221 R.
- Coste, J. H., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Crookes, W., Stellung von Helium, Argon und Krypton im System der Elemente 72.
- Crooks, W., Über Diamanten 233 R.
- Cushman, A. R., Eisen, Chrom und Aluminium, Trennung von den übrigen Elementen 404 R.
- D.
- Dancer, W., Trennung von Arsen, Antimon, Zinn 407 R.
- Danert, H., s. Beckurts, H.
- Day, W. C., Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumaluminat und die Bildung basischer Aluminiumkarbonate 232 R.
- Defacqz, E., Trennung von Wolfram und Titan 408 R.
- Delafontaine, M., Die Fergusonmetalle. 1. Über Philippium 217 R.
— Über die Trennung von Thorium und Zirkonium 237 R.
— Trennung des Thoriums von Zirkon 400 R.
- Denigès, G., Borsäurebestimmung in Milch 401 R.
- Devarda, A., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmungsmethode 394 R.
- Dewar, James, und Fleming, J. A., Über die Dielektrizitätskonstante von Eis und Alkohol bei sehr niedrigen Temperaturen 221 R.
— Über den elektrischen Widerstand des reinen Quecksilbers bei der Temperatur der flüssigen Luft 231 R.

- Dewar, James, Über d. elektrischen Widerstand des Wismuts bei der Temperatur der flüssigen Luft 243 R.
— Über den elektrischen Widerstand von elektrolytischem Wismut bei niedrigen Temperaturen und im magnetischen Feld 243 R.
— Über die Veränderungen, die im magnetischen Eisen und Stahl durch Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft hervorgerufen werden 249 R.
— s. Fleming, J. A.
— s. Moissan, H.
Dietze, Prüfung der Chromsäure 403 R.
Divers, Edward, Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure 240 R.
Dolezalek, F., s. Küster, F. W.
Donath, E., und Ehrenhofer W., Apparat zur gasvolumetrischen Kohlenstoffbestimmung im Eisen 409 R.
Donath, E., und Pollak, K., Bestimmung der Beimengungen des komprimierten flüssigen Ammoniaks 395 R.
— Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen 465 R.
Dorsey, N. E., Über die Oberflächenspannung des Wassers und verdünnter wässriger Lösungen 221 R.
Dubois, H. W., s. Mixer, C. F.
Ducru, O., Elektrolytische Trennung von Nickel und Kobalt von Eisen 405 R.
Dudley, C. B., Technische Analyse von Eisensorten 404 R.
Dufau, E., Über einige bei hohen Temperaturen dargestellte kristallisierte Doppeloxyde 216 R.

E.

- Ehrenhofer, W., s. Donath, E.
Eitner, P., s. Bunte, H.
Emmens, M. W., s. Emmens, S. H.
Emmens, Stephan H., Moderne Alchemie 219 R.
— und Emmens, M. W., Über wandernde Materie 219 R.

- Emmerich, R., Fortschritte in der Wasseruntersuchung 392 R.
Endemann, H., Über die Löslichkeit von Blei in Ammoniak 238 R.
Engels, C., Elektrolytische Manganbestimmung 403 R.
Erdmann, H., Quantitative Analyse von Salzgemischen mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit 409 R.
— Erdmann, H., u. Köthner, P., Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate 48.
— Über Rubidiumdioxyd 228 R.
— Über einige Doppelzalde des Rubidiumdioxyd 228 R.
Ericson, T., Lösungsgeschwindigkeit des Zinkes in sauren Lösungen 83 R.
Étard, A., s. Moissan, H.

F.

- Faggart, W. F., und Smith, E. F., Molybdänbestimmung 408 R.
— Trennung der Wolframsäure von Mangan 408 R.
Farbaky, J., Tellurerzeugung auf der K. ung. Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn 245 R.
Farrington, E. H., Borsäurebestimmung in Milch 401 R.
Field, C., u. Smith E. F., Trennung von Arsen und Vanadin 398 R.
Fields, J., Kjeldahl'sche Bestimmungsmethode des Stickstoffes 394 R.
Fischer, F., Bestimmung des Schwefelgehaltes im Leuchtgase 394 R.
Flawitzky, F., Hydrattheorie der Lösungen (chemische Theorie) 383 R.
Fleming, J. A. u. Dewar, J., Über die magnetische Permeabilität von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft 244 R.
— Über die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft 244 R.
— Über die magnetische Permeabilität und Hysterisis von Eisen bei tiefen Temperaturen 250 R.
— s. Dewar, J.

- Foerster, F., Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässrigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids 251 R.
- Förster, O., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Folkmann, Methode d. tonometrischen Untersuchung der Lösungen 382 R.
- Foot, H. W., s. Wells, H. L.
- Fradiss, N., Bestimmung des Kalks in den Produkten der Zuckerfabriken 401 R.
- Frerichs, G., Arsenproben des Arzneibuches des deutschen Reiches 397 R.
- Fresenius, C., und Popp, G., Bestimmung von Borsäure in Fleischwaren 401 R.
- Fricke, G., Vermehrung der Haltbarkeit von Oxalsäurelösung 408 R.
- Friedheim, C., Mafsanalytische Bestimmung des Molybdäns und Vanadins 408 R.
- Friedländer, S., Einleitung in die Photochemie 468 R.
- Fritsche, P., Bestimmung von Ruß in Schornsteingasen 399 R.
- Fuchs, F. u. Schiff, F., Apparate zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumkarbid 401 R.
- Fuhse, Otto, Über krystallisiertes Thoriumnitrat 237 R.
- Glaser, C., Bestimmung des Schwefels in Pyriten 393 R.
- Trennung von Eisen und Thonerde 404 R.
- Gooch F. A., Jodometrische Bestimmung des Molybdäns 408 R.
- und Austin M., Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat 339.
- und Norton, J. T., Jodometrische Bestimmung des Molybdäns 312.
- Goodwin, M., s. Noyes, A.
- Gourwitsch, M. L., Über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung anorganischer Produkte 214 R.
- Gontal, s. Carnot, A.
- Gramont, A., Über das Dissoziationsspektrum geschmolzener Salze 247 R.
- Gréhant, Nachweis von Kohlenoxyd 399 R.
- Grinberg, S., s. Haber, F.
- Gröger, M., Darstellung von Kaliumplatinchlorür 252 R.
- Grueber, Bestimmung der Thonerde in Phosphaten 402 R.
- Grützner, B., Quantitative Bestimmung der Nitrite 395 R.
- Guichard, M., Reduktion von Molybdänsäureanhydrid durch Wasserstoff 246 R.
- Guldberg, C. M., Molekularvolumen 87 R.

G.

- Garnier, J., Über die Leichtflüssigkeit des geschmolzenen Nickels 251 R.
- Gautier, A., und Hélier, H., Über die Einwirkung des Lichtes auf Mischungen von Chlor und Wasserstoff 247.
- Giorgis, G., Manganbestimmung in Eisenprodukten 403 R.
- Direkte Bestimmung von Blei in Bleierzen 406 R.
- Gladstone, J. H., Die Beziehung zwischen der Refraktion der Elemente und ihrem chemischen Äquivalentgewicht 212 R.

H.

- Haber, F., Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage 466 B.
- und Grinberg S., Elektrolytische Wasserstoffsperoxydbildung. Notizen zur Elektrolyse der Salzsäure 37.
- L., Beiträge zur Kenntnis einiger seltener Erden 238 R.
- Habermann, Beitrag zur Herstellung arsenfreier Reagentien 216 R.
- Zwei neue Trockenapparate 220 R.
- Apparat zur selbstthätigen Wasserspeisung bei Dampfentwicklern 221 R.
- Ein abgeänderter Träger 221 R.

- Habermann, Nachweis von Kohlenoxyd 399 R.
- Habermann, J., Zur Darstellung arsenfreier Reagentien 409 R.
- Hall, V. J., Studien zur Fällung von Zinkhydroxyd 230 R.
- Hampel, W., Werkkupferanalyse 407 R.
- Hansen, A. v., Darstellung u. Eigenschaften des Kaliumperkarbonats 227 R.
- Hantzsch, A., Isomeris der Verbindungen $N_2O_2H_2$ 240 R.
- Bemerkungen über Nitramid 241 R.
- und Kaufmann, L., Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure 239 R.
- Harku, J. A., Bestimmung von Gefrierpunkten 211 R.
- Hartley, W. N., Bemerkungen über den Ursprung einiger Linien und Banden aus den Spektren schwedischer Bessemerwerke 213 R.
- Über das Spektrum von Cyan und seine Veränderungen im elektrischen Funken 234 R.
- u. Ramage, H., Über die weite Verbreitung einiger seltener Elemente u. ihr gemeinsames Vorkommen in gewöhnlichen Erzen u. Mineralien 218 R.
- — Über die spektroskopische Analyse einiger Metallproben des Handels, einiger chemischer Präparate und einiger Mineralien der Stafsfurter Salzlager 218 R.
- — Vorkommen von Gallium im Thoneisenstein in Yorkshire und Bestimmung des Galliums im Roheisen von Middlesbrough 232 R.
- Hasselberg, B., Vorkommen des Vanads in den skandinavischen Rutilarten — Chemische Konstitution des Rutils 85 R.
- Hauffe, M., Eisentitration 404 R.
- Havens, Fr. St., Weitere Trennungen des Aluminiums durch Chlorwasserstoffsäure 147.
- Heath, G. L., Kolorimetrische Kupferbestimmung 406 R.
- Hefelmann, R., Kalkbestimmungen im Magnesit 401 R.
- Heid, J. G., Wertbestimmung von Borax 400 R.
- Heim, L., Nachweis von Ruß in der Luft 399 R.
- Héliier, H., s. Gautier A.
- Studien über die Vereinigung von gasförmigen Körpern 214 R.
- Über die Theorie der Vereinigung von gasförmigen Körpern 215 R.
- Herczfelder, A., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Herting, O., Bestimmung des Schwefels im Eisen 394 R.
- Phosphorsäurebestimmung 397 R.
- Hertz, J., s. Lange, A.
- Hewens, F. S., Trennung von Aluminium und Beryllium durch Salzsäure 402 R.
- Hewict, Neue Quecksilberluftpumpe ohne Hähne und bewegliche Verbindungen 220 R.
- Heycock, C. T., und Neville, F. H., Vollständige Gefrierpunktkurven von Legierungen zweier Metalle, deren eines Silber oder Kupfer ist 228 R.
- Heyne, P., Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie 411 B.
- Hilger, A., s. Nattemann, H. 396 R.
- Hintz, E., und Weber, H., Thorerde-Bestimmung im Thorit 400 R.
- van't Hoff, J. H., Zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie 1.
- Hoffmann, K., Reichs-Chemiker-Kalender 410 B.
- Holland, A., Analyse von Kupferhüttenprodukten 407 R.
- Holmquist, P. J., Synthetische Studien über die Perowskit- und Pyrochlormineralien 84 R.
- Hovens, Fr. St., Trennung von Kobalt und Nickel durch Salzsäure 378.
- Howald, W., Nachweis von Jod in Haaren 392 R.
- Howe, E., s. Browning, P. E.

- Humphreys, W. J., s. Amens, J. S.
 Hubling, H., Darstellung von Rhodan-
 baryum a. gebrauchter Gasreinigungsmasse 230 R.
 Howe, J. L., und Mertins, P. S.
 Reinsch'sche Arsenprobe 379 R.
 — Bibliography of the metals of the
 platin group 468 R.

J.

- Jacobus, D. S., Die modernen Methoden zur Erzeugung von künstlichem Licht 213 R.
 de Jager, L., Titrationsmethode zur Bestimmung freier Säuren neben Phosphaten 397 R.
 Jakowkin, A., Chemische Theorie der Lösungen 384 R.
 Jandrier, s. Baudet 395 R.
 Janke, Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln 403 R.
 Jaworowski, A., Quantitativer Nachweis von Kupfer 406 R.
 Jeller, R., Gasanalytischer Apparat 409 R.
 Jenkins, H. C., und Smith, E. A., Über die Reaktionen zwischen Blei und den Oxyden des Schwefels 238 R.
 Jörgensen, G., Borsäuretitration 400 R.
 Jolles, A., medizinisch-pharmaceutische Bestimmungen des Eisens 405 R.
 Jones, L. Cl., Einwirkung von Kohlensäure auf lösliche Borate 66.
 v. Jüptner, H., Kohlenstoffbestimmung im Stahl 399 R.
 Jungclaussen, Volumetrische Lösungen des Arzneibuches 409 R.

K.

- Kahlbaum, G. W. A., Entstehung der Dalton'schen Atomtheorie in neuer Beleuchtung 466 B.
 — Mythos und Naturwissenschaft 467 B.
 Kaiserling, C., Praktikum der wissenschaftlichen Photographie 464 B.
 Kassner, G., Nachweis von Blei in Zucker 406 R.

Kastle und Beatty, Nachweis von Halogenen in organischen Haloiden 392 R.

Kaufmann, L., s. Hantisch, A.

Keating, W. F., Nitratbestimmung im Wasser 396 R.

Kellas, A., Gehalt atmosphärischer und ausgeatmeter Luft an Argon 222 R.

— s. Ramsay, W.

Keller, A., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.

van Ketel, B. A., und Antusch, A. C., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 394 R.

Kilgore, B. W., Phosphorsäurebestimmung 396 R.

Kippenberger, C., Notiz zur Chemie des Calciums und Magnesiums 413.

Kistjakowski, W. A., Ferrocyanalkaliumtitration 405 R.

Knobloch, J., Volumetrische Lösungen des Arzneibuches 409 R.

Knorr, A. E., Feinsilberprobe.

von Knorre, G., Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden 402 R.

Köthner, P., s. Erdmann, H.

Kollrepp, A., Nachweis von Blei in Zucker 406 R.

de Koningh, L., Borsäurebestimmung 400 R.

— Bestimmung von Borsäure in Futtermitteln 401 R.

de Koninck, L., und Prost, E., Zinktitrationen 403 R.

Koppel, J., Certetrachlorid und einige seiner Doppelverbindungen 305.

Kraus, C. A., s. Rice, M. E.

Kraut, K., Borsäurebestimmung 400 R.

Kuennen, J. P., und Raudall, W. W., Expansion von Argon und Helium verglichen mit der von Luft und Wasserstoff 222 R.

Küster, F. W., Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium 77.

— Umwandlung des Schwefels durch Erhitzen 365.



- Küster, F. W., Bedeutung der physikalischen Chemie für andere Wissenschaften 411 B.
- und Dolezalek, F., Über eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens 220 R.
- Kuntze, G. F., Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 399 R.
- Kuriloff, B., Russische Referate 382 R.
- Kusnetroff, Hydrat des Manganbromürs 387 R.
- L.
- Landis, E. K., Beitrag zur Jodometrie 409 R.
- Landmark, Destillationsapparat für jodometrische Bestimmungen 409 R.
- Langawoj, S., Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen 394 R.
- Lange, A., und Hertz, J., Technische Bestimmung der Beimengungen des komprimierten flüssigen Ammoniaks 395 R.
- Lasne, H., Phosphorsäurebestimmung 396 R.
- Bestimmung der Thonerde in Phosphaten 402 R.
- Lassar-Cohn, Chemie im täglichen Leben 410 B.
- Lea, M. C., Ein Versuch mit Gold 229 R.
- Ledue, A., und Sacerdote, P., Über die kritischen Konstanten einiger Gase 213 R.
- Leffler, R. S., s. Brearley, H.
- Lekoyne, A., s. Bouna, E. A.
- Lepierre, Ch., Phosphorsäurebestimmung im Trinkwasser 397 R.
- Lescœur, H., Einwirkung von Salzen auf Farbstoffindikatoren.
- Alkalimetrische Titration von Metallsalzen 408 R.
- Letts und Blacke, R. F., Nachweis von Kohlensäure in der Luft 399 R.
- Levy, A., und Marboutin, F., Bestimmung des Sauerstoffes im Meerwasser 393 R.
- Lewaschew, W., Nachweis von Kohlensäure in der Luft 399 R.
- Lichtschlag, F., Trennung von Eisen und Thonerde neben Phosphorsäure 404 R.
- Lieben, A., Über die Reduktion von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Verhalten des Magnesiums 234 R.
- Liebetanz, Fr., Calciumkarbid und Acetylen 411 B.
- Liebmann, Elektrischer Destillierofen 220 R.
- von Liebig, Justus, Gedenkblatt 465 B.
- Linde, Apparat zur Herstellung sehr niedriger Temperaturen und zur Verflüssigung und Fraktionierung der Gase 220 R.
- Lindet, L., Trennung von Eisen und Thonerde neben Phosphorsäure 404 R.
- Loboleff, A., Physikalische Eigenschaften der Phospho-12-Wolframsäure 389 R.
- Lockyer, J. N., Über die unbekanntenen, in den Spektren einiger Mineralien beobachteten Linien 213 R.
- Die Chemie der heißesten Sterne 213 R.
- Über die Eisenlinien im Spektrum der heißesten Sterne 213 R.
- Über das neue aus dem Uraninit erhaltene Gas 226 R.
- Über die aus dem Mineral Eliasit erhaltenen Gase 226 R.
- Loges, G., und Mühle, K., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Longi, A., und Camilla, S., Volhard'sche Mangan titration 403 R.
- Loof, G., Eisenbestimmung im Ferrum oxydatum saccharatum 405 R.
- Lottermoser, A., und Meyer, E. v., Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. 229 R.
- Lubarski, E., Hydrate des Calciumbromids und -jodids mit $6H_2O$ 386 R.
- Aluminiumchloridenehydrat 387 R.
- Hydrate der Zinkhaloide 387 R.

- Lucas, M., Phosphorsäurebestimmung 397 R.
 — Bestimmung des Schwefelgehaltes von Eisenhüttenprodukten 406 R.
- Lundström, C. J., Flammenspektra aus schwedischen Bessemer Werken 218 R.
- Lunge, G., Nachweis von Natriumbikarbonat 399 R.
 — Bestimmung der Bikarbonatkohlensäure 399 R.
 — Titrimetrische Bestimmung von kaustischen neben kohlensauren Alkalien 401 R.
 — und Cedercreutz, E., Analyse des technischen Calciumkarbids 401 R.
 — und Marmier, E., Untersuchung des Deakon'schen Chlordarstellungsverfahrens 246 R.
 — Untersuchungen über das Mond'sche Nickelverfahren zur Darstellung von Chlor 246 R.
 — — Empfindlichkeit von Indikatoren 408 R.
 — und Millberg, C., Über die Einwirkung der Ätzalkalien und der Alkalikarbonate auf verschiedene Modifikationen der Kieselsäure 227 R.
 — — Verhalten der verschiedenen Kieselsäurearten gegen kaustische und kohlensaure Alkalien 400 R.
- M.
- Maars, T. A., s. Rosenheim, A.
- Magruder, E. W., Über eine neue Form eines Wasserstoffentwicklungsapparates 220 R.
- Mahon, R. W., Phosphorbestimmung 397 R.
- Mallet, J. W., Über die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser bei Temperaturen unter 0° 239 R.
- Marboutin, F., s. Levy, A.
- Marmier, E., s. Lunge, G. 408 R.
- Marshall, H., Über die Darstellung und Anwendung der Persulfate in der Industrie 244 R.
- Mastbaum, H., Zinnbestimmung im Weisblech 408 R.
- Matthey, Edward, Über die Verflüssigung einiger Goldlegierungen 229 R.
- Mayer, A., Technische Kalibestimmung 401 R.
- Meade, K., Bestimmung des Schwefels im Eisen 394 R.
 — Direkte Bestimmung von Blei in Bleierzen 406 R.
- Meecker, G. H., Bestimmung der Kieselsäure in Hochofenschlacken 399 R.
- Meinecke, C., und Schröder, K., Vermehrung der Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen 408 R.
- Melikoff, Einfluß der kolloidalen Substanzen auf die Bildung der Soda 391 R.
 — und Pissarjewsky, L., Hyperoxyde 59.
 — — Ammoniumhyperoxyd 89
- Mendelejeff, D., Über das Gewicht eines Kubikdecimeters Wasser bei seiner größten Dichtigkeit 221 R.
- Mernet, A., Nachweis geringer Spuren von Kohlenoxyd 399 R.
- Mertius, P. S., s. Howe, J. L.
- Metzner, R., Über die Verbindung des Tellur-Jodids und -Bromids mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren 245 R.
 — Über die Einwirkung von Tellurchlorid und -Fluorid auf die entsprechenden Halogensäuren 245 R.
- Meunier, J., Analyse von Zinksalzen 408 R.
- Meyer, E. v., s. Lottermoser, A.
- Meyer, Th., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Millberg, C., s. Lunge, G., 399 R.
- Mixer, C. F., und Dubois, H. W., Phosphorbestimmung 397 R.
- Moeser, E., Zur Kenntnis der eisensauren Salze 250 R.
- Moissan, Henri, Studien über die Metallkarbide 293 R.

Moissan, Henri, Über die Reindarstellung des Ceroxyds 237 R.

— Analyse von Aluminiumlegierungen 402 R.

— und Dewar, J., Über die Verflüssigung des Fluors 248 R.

— und Étard, A., Über die Darstellung und Eigenschaften des Thoriumkarbids und des geschmolzenen Thoriums 237 R.

Moitessier, J., Verbindungen von Metallbromiden und Jodiden mit Phenylhydrazin 217 R.

Mond, Ludwig, Ramsay, William, und Shields, John, Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz 244 R.

Morgan, J. J., Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen 400 R.

Mosnier, A., Übereinige Verbindungen von Bleijodid mit anderen metallischen oder organ. Jodiden 239 R.

Mourelou, J. R., Über die Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums 230 R.

— Über die Farbe der Phosphoreszenz des Schwefelstrontium 230 R.

Mühle, K., s. Loges, G.

Murmann, E., Werkkupferanalyse 407 R.

Murray, C. B., und Murray, G. P., Bestimmung des Siliciums in Eisenlegierungen 399 R.

— G. P., s. Murray, C. B.

Mutnianski, M., Beitrag zur Jodometrie 409 R.

N.

Nattermann, H., und Hilger, A., Nachweis des Phosphors bei forensisch-chemischen Arbeiten 396 R.

Nernst, W., u. Schönflies, A., Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften 464 B.

Neville, F. H., s. Heycock, C. T.

Newton, L., s. Aston, E. 402 R.

Noaillon, A., Bestimmung des Schwefels in Pyritin 393 R.

Norton, J. T., s. Gooch, F. A.

Noyes, A., und Goodwin, M., Über die Viskosität des Quecksilberdampfes 232 R.

O.

Ohlig, J., Phosphorbestimmung 397 R.

Oker-Blom, M., Feststellung einer physikalisch-chemischen Grundlage der elektromedikamentösen Behandlung mit besonderer Berücksichtigung der Jodsalzlösungen 84 R.

Orlis, s. Thones, H.

Orloff, P., Krystallisationsform des Chlornatriums 386 R.

Osmond, F., Über die Legierungen der Silber-Kupfergruppe 228 R.

Otuha, N., Bestimmung des Schwefels im Koks 394 R.

P.

de Paepe, D., Eisenbestimmung im Kalkstein 404 R.

Palmaer, W., Nordische Referate 83 R.

Parr, S. W., Natriumsuperoxyd als Reagens für die dritte Gruppe 402 R.

Passon, M., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.

Pauli, H., Über Nitrogurete 241 R.

— Wertbestimmung des käuflichen Natriumnitrats 396 R.

Pawloff, W., Titerbestimmung des Kaliumpermanganates 391 R.

Péchar, E., Über die Manganimolybdate 249 R.

Pécoul, A., s. Marboutin, F.

Pellet, H., Zinktitrationen 403 R.

Pellisier, G., Acetylenbeleuchtung, praktisches Handbuch 410 B.

Perillon, Technische Bestimmung von Nickel in Eisen und Stahl 405 R.

Peters, Angewandte Electrochemie Bd. II. 466 B.

— und Rost, Automatischer Titrierapparat 409 R.

Pfeiffer, O., Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Leuchtgas 393 R.

- Pfleger, J., Über elektrische Öfen 220 R.
- Phillips, F. C., Bestimmung des Schwefels im Eisen 394 R.
- Piloty, O., u. Stock, A., Trennung von Arsen und Antimon 398 R.
- Pinerua, E., Eisen, Kobalt und Nickel, Trennung durch ätherische Salzsäure 405 R.
- Pissarjewsky, L., s. Melikoff, P.
- Plathan, A., Isomorphe Reihe von Formiaten des Calcium, Strontium, Baryum und Blei 86 R.
- Pollak, K., s. Donath, E.
- Popp, G., s. Fresenius, C.
- Pouget, Über die Kaliumsulfantimonite 242 R.
- Über Silbersulfantimonite 243 R.
- Procter, H. R., Analyse der Chromsalze in der Lederindustrie 403 R.
- Prost, E., s. de Koninck, L. L.
- Przibylla, C., Tripelnitrite einiger Metalle 448.
- Purgotti, A., Garvolumetrische Mangansuperoxydbestimmung 403 R.
- R.**
- Ramage, High, s. Hartley, Walter Noel.
- Ramsay, William, Helium, ein gasförmiger Bestandteil einiger Mineralien. II. Mitteilung: Dichte 225 R.
- Über ein unentdecktes Gas 226 R.
- s. Collie, J. N.
- s. Kellas, Alexander.
- s. Mond, Ludwig.
- und Kellas, A., Untersuchungen einiger Gase aus Mineralwässern 222 R.
- und Collie, J. Norman, Helium u. Argon. Teil III: Versuche, die die Inaktivität dieser Elemente zeigen 224 R.
- Die Homogenität von Helium und Argon 224 R.
- und Travers, Morris W., Die Gasbestandteile einiger Mineralien und natürlichen Wässer 218 R.
- Ramsay, William, Versuche über die Diffusion von Helium und Argon durch rotglühendes Palladium, Platin und Eisen 222 R.
- Ramson, S. G., Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 407 R.
- Rancker, E., Linienspektrum des Schwefels 86 R.
- Randall, W. W., s. Kuenen, J. P.
- Randel, Wyatt W., Über die Durchlässigkeit von heißem Platin für Gase 251 R.
- Rawson, S. G., Trennung von Baryum, Strontium und Calcium 401 R.
- Rayleigh, Über einige physikalische Eigenschaften von Argon und Helium 222 R.
- Über die Mengen von Argon und Helium, die in Mineralquellen enthalten sind 223 R.
- Rây, P. C., Quecksilberhyponitrite 232 R.
- Reich, F. A., Nachweis von Fluor in Boraten oder Silikaten 393 R.
- Reitmair, O., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Reitzenstein F., Die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Konstitution der Metallammoniaksalze 152.
- Ammoniak-Pyridinsalze u Hydrate bivalenter Metalle 253.
- Ricc, M. E., und Kraus, C. A., Vorläufige Notiz über die Verbreiterung der Natriumlinien durch starke magnetische Felder 226 R.
- Richard, Jodwasserstoffsäurebestimmung in Jodtinktur 393 R.
- Riegler, E., Farbreaktion der salpetrigen Säure 395 R.
- Jodsäure als Titrsubstanz 409 R.
- Rivals, P., s. Baubigny H.
- Roberts-Austen, W. C., Über die Diffusion der Metalle 212 R.
- Rodger, J. W., s. Torpe, T. E.
- und Watson, W., Über die magnetische Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes in Flüssigkeiten.

- I. Schwefelkohlenstoff und Wasser 234 R.
- Rohland, P., Einige Reaktionen in Methylalkohol und Aceton 322.
— Lösungsdruck einiger Haloidsalze 327.
- Ronnet, L., Technische Kalibestimmung 401 R.
- Roscoe, H. E., u. Classen, A., Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft 468 B.
- Rosenheim, A., u. Th. A. Maass, Pyridinbasen des vierwertigen Palladiums 331 R.
— Fortschritte in der Analyse anorganischer Körper 392 R.
- Rost, s. Peters.
- Roth, W., Justus von Liebig 465 B.
- Le Roy, W. Mc. Cay, Unterscheidung der Sulfarsensäuren 397 R.
- Rüdiger, A. P., s. Cady, H. P.
- S.
- Sabanejeff, A., Kolloidale Wolframsäure 388 R.
- Sacerdote, P., s. Leduc, A.
- Salomon, E., Galvanometrische Titrimethode 409 R.
- Salzer, Th., Volumetrische Lösungen des Arzneibuches 409 R.
- v. Scheele, C., Praseodidym und dessen wichtigste Verbindungen 352.
- Schenke, V., Prüfung der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung 394 R.
- Schiff, F., s. Fuchs, F.
- Schloesing, Th., Salpetersäuregehalt der Seine und ihrer Nebenflüsse 396 R.
- Schmöger, M., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
- Schneider, L., Phosphorsäurebestimmung 396 R.
— Manganbestimmung in Eisenhüttenprodukten 403 R.
— Zur Kenntnis des Chromsulfids und der Sulfochromite 245 R.
- Schönflies, A. s. Nernst, W.
- Schröder, K., s. Meinecke, C.
- Schröder van der Kolk, C., Mikrochemischer Nachweis der Salpetersäure 395 R.
- Schulte, W., Bestimmung d. Schwefels im Eisen 394 P.
- Seyda, A., Auffindung des Jods in einigen organischen pharmazeutischen Präparaten 392 R.
— Phosphorsäurebestimmung in Öllösungen 397 R.
— und Woy, R., Nachweis der Salpetersäure in Leichteilen 396 R.
- Shapleigh, W., Notiz über Lucium 217 R.
- Sharwood, W. J., Titration der Cyanwasserstoffsäure 399 R.
- Shields, J., s. Mond, L.
- Sigli, T., Fresenius'sche Methode zur Bestimmung der Halogene 392 R.
- Sjollema, B., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 394 R.
— Kaliumbestimmung 401 R.
- Sjoquist, J., Bemerkungen über Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt 393 R.
- Smith, E. A., s. Jenkins, H. C.
— E. F., s. Benkert, A. L.
— s. Faggart, W. F.
— s. Field, C.
- Smith, J. K., u. Towers, J. W., Gasanalytische Apparate 409 R.
- Söderbaum, H. G., Quantitative Bestimmung des Kupfers durch Acetylen 406 R.
- Soltsien, Zinkgehalt getrockneter Äpfel 403 R.
- Sommerlad, H., Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege 420.
- Spüller, J. und Brenner, A., Bestimmung des Chroms in Ferrochrom und Chromstahl 403 R.
- Stead, J. E., Mikrochemische Prüfung von Bleiantimon-, Zinnantimon-, Zinnarsenlegierungen 406 R.

- Steransky, A., Chromrhodanid 388 R.
 Stock, A., s. Piloty, O.
 Stock, W. F. K., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
 Stokes, H. N., Über die Chlornitride des Phosphors 241 R.
 O'Sullivan, J., Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 394 R.
 Summers, B. S., Kohlenstoffbestimmung im Roheisen 398 R.
 Sundstrom, K. J., Kalksteinanalysen 401 R.
 Szarvasy, E., Arsenbestimmung 397 R.

T.

- Tanatar, Sodadarstellung 390 R.
 Taylor, R. L., Über unterjodige Säure und deren Salze 247 R.
 Teclu, N., Zur Kennzeichnung der Fäulnis 275 R.
 Thiele, J., Zur Konstitution des Nitramids 241 R.
 Thörner, W., u. Uster, R., Phosphorsäurebestimmung im Wein 397 R.
 Thompson, C. W., Bestimmung von Calciumsulfat und -karbonat in weissen Farben 401 R.
 Thoms, H., u. Orlic, Quantitative Arsenbestimmung in einem vergifteten Meerschweinchen 398 R.
 Thomson, J. J., Über die Elektrolyse der Gase 211 R.
 — R. T., Trennung von Eisen und Thonerde neben Phosphorsäure 404 R.
 Tilden, W. A., Über die in krystalinischen Gesteinen und Mineralien eingeschlossenen Gase 218 R.
 — Versuche zur Bestimmung der Bindungsform des Heliums und der verwandten Gase in Mineralien 225 R.
 Torpe, T. E., u. Rodger, J. W., Über die Beziehung zwischen der Viskosität der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur 211 R.
 Towers, J. W., s. Smith, J. K.
 Traddeeff, Borsäurebestimmung 400 R.

- Travers, M. W., Einige Versuche mit Helium 225 R.
 — s. Ramsay, W.
 Treadwell, F. P., Berichtigung 418.
 Treubert, s. Vanino, L.

U.

- Ulsch, K., Quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch Elektrolyse 395 R.
 Urban, K., Technische Bestimmung der Beimengungen des komprimierten flüssigen Ammoniaks 395 R.
 Uster, R., s. Thörner, W.

V.

- Vanino, L., Trennung von Arsen, Antimon und Wismut von den Edelmetallen 397 R.
 — Trennung von Wismut, Arsen und Antimon von Gold 407 R.
 — und Treubert, Qualitative Bestimmung von Quecksilberoxyd 406 R.
 Varet, R., Die Einwirkung des Ammoniaks auf Zinkcyanid. — Über Cyanquecksilber und seine Verbindungen mit Halogensalzen 231 R.
 Verneuil, A., s. Wyruboff.
 Vidal, R., Über einige Reaktionen des Phosphors 241 R.
 Vieille, s. Berthelot.
 Vigouroux, E., Silicium und die metallischen Silicide 235 R.
 Villard, P., Studien über flüssige Gase 215 R.
 — Experimentaluntersuchungen über Hydrate von Gasen 216 R.
 Vogel, Fr., Reaktionen der Kohle bei Elektrolyse 233 R.

W.

- Wagner, P., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
 Wahl, A. R., Wertbestimmung des Zinkstaubs 402 R.
 Wainwright, J. H., Bleititration 406 R.
 Walker, C. F., Jodsäure als Titer-substanz 409 R.

- Waller, A., Studien über die elektrolytische Trennung von Cadmium und Zink, Zink und Kobalt und Antimon und Zinn 231 R.
- Walter, J., Neuerungen in der Herstellung von Metalllegierungen auf elektrolytischem Wege 214 R.
— Eine neue Waschflasche 221 R.
- Warden, C. J. H., Trennung von Silber- und Kupferniträt 407 R.
- Watson, W., s. Rodger, J. W.
- Wdowiszewski, H., Phosphorbestimmung 397 R.
- Weber, H., s. Hintz, E.
- Wegscheider, R., Analyse von Kupferhüttenprodukten 407 R.
- Wehrlin, H., Laboratoriumsapparat für Elektrolyse mit ruhenden und zirkulierenden Elektrolyten 220 R.
- Weinhart, P., Nachweis von Blei im Harn 406 R.
- Wickhorst, M. H., Phosphorbronzenanalysen 407 R.
- Wiley, H. W., Citratlöslichkeit der Phosphorsäure 397 R.
— Technische Kalibestimmung 401 R.
- Willenz, M., Bestimmung des Schwefels in Reinigungsmassen 394 R.
— Jodometrische Bestimmung des Kupfers 406 R.
- Wills, H. L., und Footi, H. W., Über die Doppelfluoride von Zirkon mit Lithium, Natrium und Thallium 235 R.
- Wills, H. L., Einige Halogendoppelverbindungen von Cäsium und Rubidium 248 R.
- Winkler, C., Praktische Übungen in der Mafsanalyse 411 B.
- Winteler, F., Quantitative Bestimmung von Perchlorat in Salpeter 393 R.
- Wolff, J., Bleibestimmung in gelbem Papier 406 R.
- Worobieff, N., Cadmiumchloridhydrat 386 R.
— Cadmiumsulfathydrate 387 R.
- Worms, W., Substanzen zur Titerbestimmung der Säuren 391 R.
- Woy, Phosphorsäurebestimmung 396 R.
— s. Seyda, A.
- Wynkoop, G., Qualitative Trennung von Eisen, Chrom und Aluminium von den übrigen Metallen 403 R.
- Wyrouboff und Verneuil, A., Über die Reindarstellung des Cers 236 R.
— Über das Atomgewicht des Cers 237 R.
- Y.
- Young, W., Mafsanalytische Bestimmung von Zinnchlorür 408 R.
- Z.
- Zellner, J., Über die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure 249 R.

Verlag von LEOPOLD VOSS in Hamburg,
Hohe Bleichen 34.

- Anleitung zur mikrochemischen Analyse.** Von Prof. Dr. H. Behrens (Delft) 1895. M. 6.—, geb. M. 7.—. Organischer Teil: I.—IV. Heft 1895/97. M. 2.— bzw. M. 5.—, 4.50, 4.50.
- Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.** Vergleichende Studien von H. Behrens, Professor an der polytechnischen Schule zu Delft. Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Gebunden M. 14.—.
- Physikalisch-chemische Methoden.** Von Dr. J. Traube, Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit 97 Abbildungen im Text. 1893. M. 5.—.
- Spezielle Methoden der Analyse.** Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. Von G. Krüss. Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 35 Abbildungen im Text. 1893. M. 3.50.
- Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse** in ihrer Anwendung in der Chemie. Von Prof. Dr. G. Krüss in München und Dr. Hugo Krüss in Hamburg. Mit 34 Abbildungen im Text und 6 Tafeln. 1891. M. 8.—.
- Technik der Experimentalchemie.** Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterricht. Von Prof. Dr. Rudolf Arendt. Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel. 1892. M. 20.—, geb. M. 22.50.
- Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.** Von Dr. Lassar-Cohn (Königsberg). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 42 Figuren im Text. 1893. M. 7.50.
- Moderne Chemie.** Zwölf Vorträge, vor Ärzten gehalten. Von Dr. Lassar-Cohn. Privatdocent an der Universität Königsberg. 1891. M. 3.50.
- Die Chemie im täglichen Leben.** Gemeinverständliche Vorträge von Prof. Dr. Lassar-Cohn (München, früher Königsberg). Dritte, ungearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 21 Abbildungen. 1898. Gebunden M. 4.—.
- Repetitorium der Chemie.** Von Professor Dr. Carl Arnold (Hannover). Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. 1897. Gebunden M. 6.—.
- Die Praxis des Chemikers** bei Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. Von Dr. Fritz Elsner. Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 169 Abbildungen im Text. 1893. M. 12.—, geb. M. 14.50.
- Handbuch der organischen Chemie.** Von F. Beilstein. Dritte Auflage. Band I. 1893. M. 45.—, geb. M. 49.—; Band II. 1896. M. 63.—, geb. M. 68.—; Band III. 1897. M. 28.80. geb. M. 32.80. Fortsetzung in Lieferungen zum Preise von je M. 1.80.
- Chemisches Centralblatt.** Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie. Redaktion: Prof. Dr. Rudolf Arendt (Leipzig).
Wird von 1897 ab von der Deutschen chemischen Gesellschaft herausgegeben. Die Preise der früheren Bände habe ich besonders herabgesetzt und liefere z. B. Jahrg. 1894—96 (6 Bände) für M. 80.— statt 180.—, 1889—93 (10 Bände) für M. 80.— statt 300.—, 1889—96 (16 Bände) für M. 120.— statt 480.—, einzelne Bände aus 1889—93 für M. 10.— statt 30.—, aus 1894—96 für M. 15.— statt 30.—.



31

1

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236323

80126

Q II

Z 37

v. 18

