



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.



CHEMISTRY
LIBRARY







Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Joergensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss
in München.

Erster Band.



Hanburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1892.

QD1
Z37
v.1-2

**CHEMISTRY
LIBRARY**

76554

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Zur Einführung	1
Original-Abhandlungen.	
T. E. THORPE und A. E. TUTTON, Über Phosphoroxysulfid	5
C. W. BLOMSTRAND, Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods	10
A. PICCINI, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride. I. Mitteilung. Mit vier Figuren im Text.....	51
O. CARLQREN und P. T. CLEVE, Über einige ammoniakalische Platinverbindungen. Mit zwei Figuren im Text.....	65
C. FRIEDHEIM und R. MEYER, Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.....	76
CL. WINKLER, Ein Vorlesungsversuch	82
H. L. WELLS und S. L. PENFIELD, Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums	85
G. KRÜSS und H. KRÜSS, Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Mit zwei Figuren.....	104
O. NORDENSKJÖLD, Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen	126
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod. Mit einer Abbildung	144
TH. W. RICHARDS, Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers. I. Mitteilung	150
TH. W. RICHARDS, Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers. II. Mitteilung. Mit zwei Figuren.....	187
H. MORAHT, Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxydsalzen ..	211
M. FRENKEL, Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen.....	217
W. SPRING, Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur	240
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Zur direkten quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod.....	245
P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfatlösung	248
F. W. CLARKE, TSCHERMAKS Theorie der Chlorit-Gruppe und ihre Alternative	263
EDMUND THIELE, Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären. Mit 2 Figuren im Text	277
HILL SLOANE WARWICK, Die Elektrolyse von Metall-Formiaten.....	285
JULIUS STOKLASA, Studium über das Monomagnesiumphosphat	307
A. ROSENHEIM und C. FRIEDHEIM, Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure	313
T. E. THORPE, Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaub-Explosionen. Mit einer Figur im Text	318
C. RAMMELSBURG, Beurteilung und Wert von Mineralanalysen	335

F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER, Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.....	343
F. W. SCHMIDT, Lässt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen?	353
EDGAR F. SMITH, Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.....	360
WILLIAM S. LORIMER und EDGAR F. SMITH, Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium	364
L. MARCHLEWSKI, Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren Mit drei Figuren im Text	368
GERHARD KRÜSS und HERMANN MOBAHT, Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden	399
L. MARCHLEWSKI und J. SACHS, Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate	405
CARL FRIEDHEIM und RICHARD JOS. MEYER, Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. Mit einer Figur im Text	407
F. KEHRMANN, Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. III. Abhandlung	423
H. L. WELLS und H. L. WHEELER, Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums. Nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. Mit 10 Figuren im Text	442

Referate	251. 325. 382. 456
Bücherschau	479

(Durch ein Versehen in der Paginierung sind die Seitensahlen 83 und 84 fortgeblieben.)



Zur Einführung.

Die Mitteilungen über anorganisch-chemische Untersuchungen sind bis jetzt in einer sehr grossen Anzahl von in- und ausländischen Zeitschriften verstreut zur Veröffentlichung gelangt; sie erscheinen als Fremdlinge unter der immer mehr wachsenden Anzahl von Arbeiten aus dem Gebiete der Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Diese Stellung entspricht nicht der heutigen Bedeutung der anorganischen Chemie, denn diese ist im Laufe der letzten Decennien aus dem engen Rahmen einer rein beschreibenden Naturwissenschaft herausgetreten und nimmt Teil an der Entscheidung von Fragen, welche für die allgemeine Chemie von hoher Bedeutung sind. Ist doch seit Aufstellung des periodischen Systemes der wissenschaftlichen Forschung ein grosses, weites Arbeitsfeld erschlossen, dessen Bearbeitung sich eine Reihe von Fachgenossen gewidmet haben. Ebenso sind die Resultate jener Untersuchungen, welche auf anorganischem Gebiete in rein beschreibender Weise ausgeführt werden, zur Zeit wichtiger als zuvor, denn nur nach wirklich umfassendem Studium wird es möglich sein, die Gesetze voll und ganz zu erkennen, welche die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen beherrschen und wechselseitig regeln.

Dieser Bedeutung Ausdruck zu geben und um den Überblick über die Fortschritte in der anorganischen Chemie und die zunächst in Betracht kommenden Wissensgebiete zu erleichtern, haben die Unterzeichneten sich entschlossen, vom Jahre 1892 ab eine

Zeitschrift für anorganische Chemie

herauszugeben.

Die auf dem Titel der Zeitschrift mit ihrer ausdrücklichen Zustimmung genannten Herren haben in sehr ermutigenden Zuschriften den Plan des Unternehmens gebilligt, dessen Förderung und Unterstützung zugesagt und zum Teil schon durch Einsendung, sowie Anmeldung von Beiträgen bethätigt.

Es ist beabsichtigt, in diese Zeitschrift aufser den anorganischen Untersuchungen auch theoretische Abhandlungen, soweit dieselben das Gebiet der anorganischen Chemie berühren, ferner analytische Arbeiten, die dem wissenschaftlich arbeitenden Anorganiker von Nutzen sein können, aufzunehmen; analytische Untersuchungen, die in das Gebiet der angewandten Chemie gehören, bleiben ausgeschlossen. Kurzgefasste Referate, sowie zusammenfassende Übersichten sollen über die Arbeiten aller Länder aus der anorganischen, analytischen, physikalischen Chemie, aus der Krystallographie und Mineralogie berichten, so dafs — an einem einzigen Ort zusammengefaßt — die Errungenschaften auf dem gesamten Gebiet der anorganischen Chemie verfolgt werden können. Durch das zwanglose Erscheinen der Hefte kann eine rasche Veröffentlichung der einlaufenden Arbeiten zugesichert werden.

Die Unterzeichneten geben sich der Hoffnung hin, dafs auch die weiteren Kreise der Chemiker des In- und Auslandes dem Unternehmen mit Vertrauen entgegenkommen und die zu seiner erfolgreichen Durchführung wünschenswerte Unterstützung gewähren werden. Dann wird das der Zeitschrift gesteckte Ziel, die Entwicklung der anorganischen Chemie thatkräftig zu fördern, erreicht werden.

Die Verlagsbuchhandlung:

Leopold Voss.

Der Herausgeber:

Prof. Dr. Gerhard Krüss.

Januar 1892.

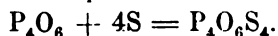
Über Phosphoroxysulfid.

Von

T. E. THORPE und A. E. TUTTON.¹



Erhitzt man Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Stickstoff, so schmelzen die beiden Substanzen zunächst und bilden getrennte Flüssigkeitsschichten. Bei ungefähr 160° jedoch tritt eine heftige Reaction ein, und die Mischung wird fest; eine Gasentwicklung findet bei dieser Reaction nicht statt. Die feste Substanz ist ein Additionsprodukt, das, wie wir nachweisen werden, die Formel $P_4O_6S_4$ besitzt. Direkte Versuche haben gezeigt, daß dasselbe quantitativ entsteht nach der Gleichung:



Es kann in großen, schön geformten Krystallen gewonnen werden durch Sublimation im luftleeren Raum, oder durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Wir schlagen vor, die Substanz Phosphoroxysulfid zu nennen.

Phosphoroxysulfid kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

3 bis 5 Gramm frisch destilliertes Phosphortrioxyd, das nach der von uns beschriebenen Methode dargestellt ist,² werden auf den Boden einer schwer schmelzbaren Glasröhre gebracht, die an einem Ende geschlossen und zuvor mit trockenem Kohlendioxyd, oder Stickstoff angefüllt ist. Die erforderliche Menge von Schwefel, wie sich dieselbe nach obiger Gleichung berechnet, wird dann am besten in Form von kleinen Krystallen hinzugefügt, die Röhre über dem Gebläse zugeschmolzen und mit der unteren Hälfte in ein Glycerinbad getaucht, dessen Temperatur allmählich erhöht wird. Bis zu 150° ist keine Reaction sichtbar, da der Schwefel nur bei 115° schmilzt und eine Schichte unter dem Phosphorigsäureanhydrid bildet. Bei einer Temperatur, welche bei verschiedenen Versuchen zwischen 154° und 168° schwankte, wurde die untere Schwefelschichte plötzlich in das Phosphorigsäureanhydrid geschleudert und die ganze Masse mit einem deutlichen, zischenden Ton heftig bis an die Spitze der Röhre geworfen. Es ist wichtig, daß die angewandten Quanti-

¹ Nach dem Manuskripte der Verfasser deutsch von G. KRÜSS.

² *Journ. chem. Soc., Transactions* (1890) 553.

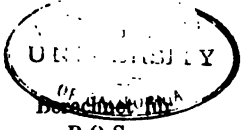
täten die angegebenen Mengen nicht übersteigen, denn, wenn mehr als 5 Gramm Phosphorigsäureanhydrid und die entsprechende Menge von Schwefel angewendet werden, ist die Reaktion so heftig, daß sie gewöhnlich eine laute Explosion zur Folge hat und die Röhre in Stücke zerbricht. Eine intensiv helle Flamme begleitet die Explosion.

Werden die oben angegebenen Gewichtsmengen angewandt, so ist die Reaktion in zwei oder drei Sekunden beendet, während welcher Zeit sich der Inhalt der Röhre in lebhafter Bewegung befindet. Die innere Wand der Röhre bedeckt sich an den kühleren Stellen mit gefiederten, farblosen Krystallen und zugleich mit kompakten Massen eines gelblich grauen, krystallinisch festen Körpers, der an den stärker erhitzten Teilen der Röhre zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt. Das Erhitzen kann natürlich auch in einem Luftbad ausgeführt werden, aber es ist dann unmöglich die merkwürdigen Erscheinungen zu beobachten, welche die Reaktion begleiten. Das Produkt wird dann in eine ähnliche Röhre umgefüllt, aus dieser hierauf mit einer SPRENGEL'Schen Pumpe die Luft ausgepumpt und die Röhre zugeschmolzen. Erhitzt man die untere Hälfte der luftleeren Röhre, so sublimiert das Oxysulfid in vollständig farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Sublimation beginnt bei ungefähr 90° , die günstigste Temperatur ist jedoch bei ungefähr 140° — 150° . Ein Teil des Sublimates verdichtet sich zuerst zu einer zähen Flüssigkeit, welche später zu einer farblos glasigen, oder krystallinischen Masse erstarrt; ein großer Teil verdichtet sich jedoch immer in Form von gefiederten Aggregaten — lange Nadeln, die sich quer durch das Rohr erstrecken — oder in isolierten, rektangulären Krystallen. Die Analyse hat gezeigt, daß diese verschiedenen Formen des Sublimates die gleiche Zusammensetzung besitzen.

Phosphoroxysulfid schmilzt bei ungefähr 102° und siedet beständig bei 295° (corr.). Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, da die Substanz etwas zähe zu werden scheint, bevor sie wirklich flüssig wird. Das destillierte Oxysulfid besitzt eine blafgelbe Farbe und sublimiert beinahe vollständig im Vacuum in der Form der oben beschriebenen farblosen Krystalle.

Bei der Analyse durch Oxydation mittelst Bromwasser, bei der Bestimmung der Phosphorsäure mit einer Magnesiummischung und der Schwefelsäure mit Baryumchlorid lieferte es die folgenden Resultate, welche für die drei verschiedenen Präparate erhalten wurden:



	I.	II.	III.	$P_4O_6S_4$
Phosphor	35.81	35.71	35.94	35.63
Schwefel	36.08	36.88	36.36	36.78

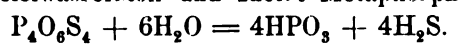
Wir vermuteten zuerst, die Substanz könnte ein gemischtes Anhydrid sein, das heißt ein Phosphorsäureanhydrid, in welchem ein Teil des Sauerstoffs durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt ist, oder $P_2O_3S_2$. Dafs die Substanz in der That die Zusammensetzung $P_4O_6S_4$ besitzt, oder mit anderen Worten ein Additionsprodukt von Phosphorigsäureanhydrid und Schwefel ist, das wurde durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt. Diese wurden nach der VICTOR MEYERSchen Methode in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff und bei einer Temperatur von 350° — 400° unter Benützung eines Bades von geschmolzenem Blei ausgeführt. Eine Zersetzung war bei dieser Temperatur nicht zu bemerken; beim Abkühlen fand sich die unveränderte Substanz krystallisiert an den Wänden der cylindrischen Röhre vor.

Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnet für
Gewicht der Substanz	0.2853	0.3558	0.2700	$P_4O_6S_4$
Dichtigkeit, H = 1	180.4	171.9	170.8	174
„ Luft = 1	12.5	11.9	11.8	12.1

Die Bestimmungen II und III wurden mit Krystallen ausgeführt, welche durch Sublimation des destillierten Oxysulfides im Vacuum erhalten worden waren.

Phosphoroxysulfid zerfließt rasch an der Luft und riecht dann nach Schwefelwasserstoff. Es wird schnell von Wasser aufgelöst, indem es Schwefelwasserstoff und zuerst Metaphosphorsäure bildet.



Die Metaphosphorsäure geht eventuell rasch in Orthophosphorsäure über, wenn die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft wird.

Phosphoroxysulfid ist leicht löslich im doppelten Volumen von Schwefelkohlenstoff, aus welchem es unverändert auskrystallisiert. Es ist ebenfalls löslich in Benzin, auf welches es jedoch einwirkt, indem die Flüssigkeit dunkel wird und sich schwefelhaltige Produkte bilden.

Die isolierten, farblosen Krystalle von Phosphoroxysulfid, wie sie durch Sublimation im Vacuum erhalten werden, bestehen aus rektangulären Prismen, die häufig eine Länge von 2—3 Millimeter und eine Dicke von 1—2 Millimeter erreichen; gelegentlich wurden viel gröfsere Krystalle gewonnen. Eine grofse Anzahl von Krystallen wurde goniometrisch untersucht und trotz ihres schnellen Zerfließens

gemessen. Dieses Resultat wurde erhalten durch Anwendung der sinnreichen kleinen Vorrichtung, wie sie von FUESS in Berlin an dem grossen Horizontal-Kreis-Goniometer angebracht ist. Der wesentliche Teil der Vorrichtung besteht aus einer kleinen geschlossenen Glaszelle, welche so konstruiert ist, dass sie unten ein Trockenmittel aufnimmt, wie beispielsweise Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid, und dass sie auf den justierbaren Tisch anstatt des gewöhnlichen Krystallhalters pafst. Der Krystall befindet sich während der Messung in dieser Trockenkammer, und der Lichtstrahl geht vom Kollimator zum Krystall und vom Krystall gerade auf das Beobachtungsfernrohr durch zwei nahe anliegende Wandungen des Gefässes, welche aus Spiegelglas bestehen.

Bei der Untersuchung aller Krystalle wurden keine Flächen beobachtet, aufser denjenigen von rektangulären Prismen und der Basis, da alle die vielen Winkel, welche gemessen wurden, nahezu und in verschiedenen Fällen, genau 90° waren. Prüft man die Krystalle im parallel polarisierten Licht, indem man durch eine der drei Flächenpaare sieht, so findet man, dass die Krystalle immer isotrop sind, während die anderen Flächen parallel zu den Prismenkanten auslöschen. Im konvergierenden Licht sind die einachsig konzentrischen Ringe mit dem dunklen Kreuze durch die isotrope Fläche sichtbar, vorausgesetzt, dass der Krystall in dieser Richtung wenigstens zwei Millimeter dick ist; ist er dünner, so ist nur das Kreuz sichtbar, was von der schwachen, doppelten Brechung herührt. Dreht man den Krystall, so erscheint das Kreuz feststehend und öffnet sich nicht zu einer Hyperbel, wenn es nicht falsch eingestellt ist. Die Krystalle erscheinen deshalb einachsig; sind sie dennoch zweiachsig, so müssen die Winkel zwischen den optischen Achsen sehr klein sein. Sie sind deshalb wahrscheinlich tetragonale Prismen, welche durch die Basis begrenzt sind.

Ogleich mehrere gesonderte Präparate dargestellt wurden, so konnten doch niemals andere Flächen beobachtet werden; alle Krystalle waren homogen und zeigten nur Prismenflächen und die Basis. Um, wenn möglich, Krystalle, welche andere Formen zeigen und die Bestimmung der Achsenverhältnisse ermöglichen, zu erhalten, wurde eine beträchtliche Quantität Oxysulfid, das man durch Sublimation im Vacuum erhalten hatte, in Schwefelkohlenstoff aufgelöst, und der letztere langsam im Vacuum von dem einen Glied eines Winkelrohres zum anderen verdampft, indem man das zweite Glied mit Eis abkühlte.

Es wurden abermals grofse, wohlausgebildete Krystalle erhalten, aber auch diese bestanden, wie die durch Sublimation erhaltenen, aus tetragonalen Prismen, welche durch die Basis begrenzt waren und sonst keine anderen Flächen aufwiesen.

Wie oben erwähnt, setzt sich das Oxysulfid zuweilen als eine farblose, zähe Flüssigkeit an und zwar besonders in jenem Teil der Röhre, welcher der Oberfläche des Glycerinbades zunächst ist. Beim Abkühlen erstarrt diese Flüssigkeit zu einem durchsichtigen Glase, welches bald früher, bald später zu Krystallen derselben Form wie die isoliert dargestellten entglast. Gewöhnlich geht die Bildung der Krystalle in ungefähr einer Stunde vor sich. In einem Fall jedoch erfolgte die Entglasung plötzlich einige Tage nach der Darstellung der Substanz, und es bildeten sich hierbei seltsam gefiederte Aggregate der tetragonalen Krystalle.

Die Thatsache, dafs die isolierten Krystalle, die glasige Modifikation und die gefiederte Form identisch sind, wurde durch direkte Analyse bewiesen. Die gefiederten Gebilde sind lediglich Aggregate von kleinen tetragonalen Prismen, und die Nadeln sind ebensolche Prismen, welche stark in der Richtung der vertikalen Achse entwickelt sind.

Royal College of Sciences. S. Kensington-London.

Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods.

Von

C. W. BLOMSTRAND.

(Nach einer am 14. Oktober 1891 der Akademie der Wissenschaften in Stockholm überreichten Abhandlung.)

Um möglichst entscheidende Beweise zu suchen für die Fünf- und Siebenatomigkeit des Jodes und damit auch für die Berechtigung meiner Auffassung von der Sättigungskapazität der Grundstoffe im allgemeinen — eine Frage, worauf ich vielleicht ein anderes Mal etwas näher eingehen möchte — habe ich schon vor langem den Sauerstoffsäuren des Jodes meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.¹ Beim völligen Fehlen von anderen, den höchsten Atomwerten entsprechenden Verbindungen, als denjenigen mit Sauerstoff, dessen Bedeutung für diese Frage ja von Anfang an geleugnet worden war, mußte es mittlerweile sich von selbst ergeben, daß dergleichen Beweise nur auf indirektem Wege zu finden wären, d. h. durch sorgfältiges Studium der Säuren als solchen im Vergleich mit anderen näher verwandten, die schon im voraus bezüglich ihrer Zusammensetzungs- und Wirkungsart mit hinlänglicher Sicherheit als bekannt angesehen werden konnten.

Als besonders wichtige Umstände ergaben sich dabei teils die in verschiedener Weise wechselnde Festigkeit, mit welcher die Sauerstoffatome des Anhydrides gebunden sind, d. h. mit anderen Worten neben dem Atomwerte des Grundstoffes selbst die nähere Zusammensetzung des für die Sättigungskapazität maßgebenden Radikales der Säure, sowie in nahem Zusammenhange damit die auf Unkosten der außer dem Radikale stehenden Hydroxyle unter Austritt von Wasser entstehenden Anhydroderivate.

Als Hauptergebnisse der oben zitierten älteren Untersuchungen wäre also zunächst folgendes zu erwähnen:

Wie sich in Bezug auf die Säuren der fünfatomige Phosphor zum fünfatomigen Stickstoff verhält, so verhält sich bei den höchsten Sättigungsstufen (5 und 7) das Jod in gleicher Weise zum Chlor (und Brom), oder, kurz gefaßt: das Jod ist als der Phosphor der Chlorgruppe zu bezeichnen.

¹ Vergl. *Ber. chem. Ges.* (1870) 317—320 und die Abhandlungen über die Überjodsäure, *Journ. pr. Chem.* **43.** 433 und über die Jodsäure, dasselbe Journal **40.** 305.

Das in mancherlei Hinsicht eigentümliche Verhalten der Jodsäure erklärt sich einfach dadurch, daß sie nicht der Salpetersäure, sondern der Metaphosphorsäure entspricht. Wie sich diese Säure als einfaches Anhydroderivat $\text{PO} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ von der normalen Phosphorsäure $\text{PO}(\text{OH})_3$, in so deutlich hervortretender Weise durch die größere Beweglichkeit des einen Sauerstoffatoms¹ vor der Salpetersäure auszeichnet, so muß dieses augenscheinlich auch bei der Jodsäure, ungeachtet des Fehlens der entsprechenden Orthoform, in ähnlicher Weise der Fall sein. In beiden gehört nur ein einziges Sauerstoffatom dem eigentlichen Radikale an, wenn auch natürlich nichts hindert, PO_2 und JO_2 , in Bezug auf OH, wie PO_3 und JO_3 , in Bezug auf H, als Radikale zu bezeichnen, oder mit anderen Worten, in beiden ist nur ein Sauerstoffatom für gewöhnliche Fälle des Austausches unfähig. Die völlig rationellen Formeln der Säuren wären also: Salpetersäure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ und Chlorsäure $\text{HO} \cdot \text{ClO}_2$, Metaphosphorsäure $\text{HO} \cdot \text{PO} \cdot \text{O}$ und Jodsäure $\text{HO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}$.

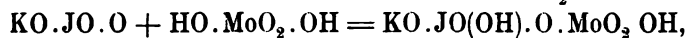
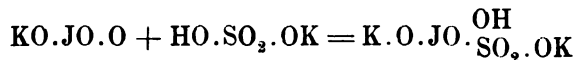
Dagegen ist die Überjodsäure in allem und jedem ein vollkommenes Analogon der Orthophosphorsäure, natürlich abgerechnet die auf dem höheren Atomwerte des Grundstoffes beruhende höhere Sättigungskapazität der Säure. Gleichwie im vorigen Falle sind PO und JO die Radikale, aber beide mit voller Thätigkeit, also hier mit 5, wie dort mit 3 Hydroxylen wirkend, und dennoch, beide, was sehr bemerkenswert ist, gegen Alkalimetalle (am entschiedensten Natrium) normal nur zweibasisch. So entsprechen sich auch die beim Austritt von Wasser entstehenden vier, beziehungsweise zwei Anhydroderivate. Wie sich aus der viel schwächeren Bindung des Sauerstoffes in natürlicher Weise erklärt, treten jedoch die Anhydrosäuren hier nicht, wie beim Phosphor, als selbständige Säuren auf, wenn auch, und zwar augenscheinlich aus ganz demselben Grunde, dahingehörige Salze, wie z. B. das Kalisalz² $\text{KO} \cdot \text{JO} \cdot \text{O}_2$ aus $\text{KO} \cdot \text{JO}(\text{OH})_4$, viel leichter (d. h. bei weniger hohen Wärmegraden) entstehen können. Übrigens läßt es sich wohl kaum leugnen, daß überhaupt die Anhydroderivate der Überjodsäure eine bei weitem nicht so hervorragende Rolle spielen, wie sie ihnen bei öfters sehr komplizierten Formeln gewöhnlich zuerkannt wird. So ist es z. B. schwierig einzusehen, warum das gewöhn-

¹ Wie bei den so leicht entstehenden polymeren Formen.

² Was sich auch besonders leicht erklärt.

liche Natriumsalz als wasserhaltiges Anhydrosalz $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ statt $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{JO}$ bezeichnet werden soll, während es doch niemandem einfällt, das gewöhnliche Natriumphosphat mit der entsprechenden Formel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ statt $\text{Na}_2\text{H} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{PO}$ zu schreiben.

Was mich vor allem zu der oben erwähnten Auffassung von der Jodsäure von Anfang an veranlafte, war die für diese Säure so eigentümlich bezeichnende, besondere Art von sauren Salzen, oder, wie es heißen konnte, Salze von Doppelsäuren. Von diesen kamen zu dem neben den Bi- und Trijodaten seit lange bekannten, wenn auch erst von MARIIGNAC richtig bestimmten Schwefelsäuresalz die von mir neu dargestellten Salze mit Chromsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure hinzu. Nur aus dem besonderen Baue der Jodsäure, indem sie zugleich Hydrat und Anhydrid ist, liefs sich die Möglichkeit ihrer Entstehung befriedigend erklären, nach den Formeln:



ganz wie z. B. aus Äthylidenoxyd und Kalium-Hydrosulfit, $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} + \text{HO} \cdot \text{SO} \cdot \text{OK}$ das kombinierte Oxysulfit $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OK}$ entsteht.

Unter solchen Umständen konnte der Gedanke nicht fern liegen, dafs auch die unzweifelhaft mehratomige Überjodsäure in ähnlicher Weise kombinierte Verbindungen bilden könnte. Versuche in dieser Richtung wurden auch schon zur Zeit meiner Arbeit über die Jodsäure angestellt. Indem ich, von der Erfahrung bei der Jodsäure irregeleitet, zunächst auf das Verhalten gegen Chromsäure prüfte, blieben diese Versuche jedoch ohne Resultat; sie wurden deshalb, sowie auch aus anderen Gründen nicht weiter fortgesetzt.

Als ich nun später erstlich auf diese Frage zurückkam, gab sich bald zu erkennen, dafs die Überjodsäure wohl nicht mit Chromsäure und Schwefelsäure, aber sehr leicht mit Molybdän- und Wolframsäure sich kombinieren läfst. Die sonst so entschieden ausgesprochene Analogie mit der Phosphorsäure macht sich also auch in diesem Falle geltend.

— — — — —

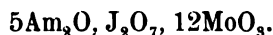
Zur Darstellung der fraglichen Verbindungen braucht man überhaupt nur das als Ausgangspunkt angewandte Perjodat (oder beim Fehlen eines solchen die freie Säure mit der nötigen Menge

des Hydrates oder Karbonates der Base) mit der Metallsäure und Wasser zu erhitzen. Obgleich, wie bei Anwendung des gewöhnlichen Na-Perjodates, beide Gemengteile in Wasser fast unlöslich sind, tritt doch bei gelinder Erhitzung und gehörigem Umschütteln binnen kurzer Zeit Lösung des Ganzen ein, natürlich vorausgesetzt, daß sie sich in passender Menge vorfinden. Wenn jedoch durch die Analyse des zuerst erhaltenen Salzes ungefähr bestimmt war, in welcher Menge die Metallsäure aufgenommen wird, sowie in welcher Quantität Alkali im Salze vorhanden ist, so liefs sich nicht nur das Perjodat und die Säure, sondern auch die Menge des, aufser dem im Perjodate schon vorhandenen, zur Sättigung nötigen Alkalis im voraus berechnen. Für Gelingen des Versuches ist jedenfalls eine gewisse Vorsicht unumgänglich nötig, weil sonst leicht unter Umständen, die sich allerdings schwierig genauer verfolgen lassen, Zersetzung unter Abscheidung von unlöslichen, weissen Körpern eintreten kann. So hat es sich vorteilhaft gezeigt, das Alkali in etwas geringerer Menge als berechnet hinzuzufügen, und zwar nicht sofort, sondern erst nachdem die Reaktion wenigstens der Hauptsache nach schon vor sich gegangen ist. Auch muß man überhaupt beim Erhitzen vorsichtig verfahren, allenfalls nicht die Verdampfung durch Wärme zu weit treiben. Gute Krystalle erhält man natürlich immer am besten, wenn man im ganzen freiwillig verdampfen läfst. Die in dieser Weise entstehenden Zersetzungsprodukte habe ich noch nicht Anlafs gefunden näher zu prüfen. Der geringe Jodgehalt scheint doch darauf zu deuten, daß am wahrscheinlichsten Gemische von jodfreien mit noch jodhaltigen sauren Salzen der Metallsäure vorliegen.

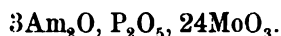
Die bis jetzt genauer untersuchten Verbindungen sind überhaupt nur solche, deren Eigenschaften derart sind, daß über ihre Reinheit kein Zweifel obwaltet.

Ähnlicher Art ist auch die von Anfang an bestimmende Ursache, daß ich mich bei der eingehenderen Untersuchung, deren Ergebnisse hier dargelegt werden sollen, auf die Verbindungen mit **Molybdänsäure** beschränkt habe, indem bei dieser Säure im **allgemeinen** bei weitem besser krystallisierende Körper entstehen, als bei der **Wolframsäure**. Es wird deshalb im folgenden einstweilen nur von den Kombinationen der **Überjodsäure** mit der **Molybdänsäure** die Rede sein

Einige mehr alleinstehende Ausnahmen abgerechnet, entsprechen die bisher vollständiger untersuchten Molybdate- oder kürzer: Molybdän-Perjodate, ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, folgender Formel, z. B. des Ammoniumsalzes:

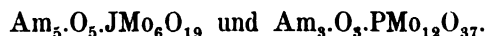


Der Vergleich liegt nahe mit dem wohlbekanntem, für die Analyse so wichtigen Molybdänphosphate:

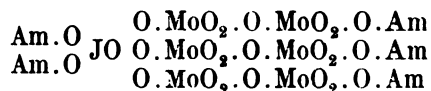


Es liegt offen zu Tage, dafs, gleichwie bei der Phosphorsäure, die Eigenschaft derselben als dreiatomige Säure (mit dem Radikale PO des fünfatomigen P) für die Zusammensetzung des Salzes von entscheidender Bedeutung ist, in ganz ähnlicher Weise bei der Überjodsäure die Zusammensetzung des kombinierten Salzes mit der Eigenschaft dieser Säure als fünfatomige Säure (mit dem Radikale JO des siebenatomigen J) innigst zusammenhängen mufs. Was dort die 3-Zahl bedeutet, bedeutet augenscheinlich hier die 5-Zahl.

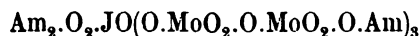
Dasselbe geht natürlich nicht weniger unverkennbar aus den, sonst allenfalls schwieriger recht zu verstehenden atomistischen Formeln hervor:



Nach dieser Anschauung, sowie auch aus anderen Gründen, habe ich es unzweifelhaft finden müssen, dafs, völlig rationell ausgedrückt, das fragliche Perjodat zusammengesetzt sei nach der Formel:

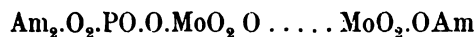


oder auf einer Zeile zusammengezogen:



dem einfachen Perjodate, $\text{Am}^2.\text{O}^2.\text{JO}(\text{OH})^3$, entsprechend.

Die völlig entsprechende Formel des Doppelphosphates würde sein:

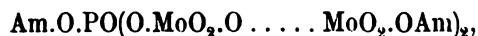


also mit nur einer Molybdänkette von 12 Gliedern, analog dem neutralen Phosphate $\text{Am}_2\text{O}_2.\text{PO}.\text{OH}$.

Diese Formel scheint die am häufigsten (z. B. in GRAHAM-MICHAELIS *Lehrb.* 2. 1132) angenommene zu sein.

Der sonst passende Vergleich hält jedoch insofern nicht Stich, als die Phosphorverbindung, in ganz anderer Weise als das Jodsaltz, in stark saurer Lösung entsteht, worin durch die überschüssige

Salpetersäure der ursprüngliche Alkaligehalt mehr oder minder vollständig abgeschieden werden muß; es könnte deshalb vielleicht eher die folgende Formel berechtigt sein:



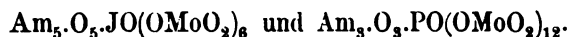
also mit 2 Molybdänkettten von 6 Gliedern, oder auch:



also mit 3 Molybdänkettten von 4 Gliedern, jene dem sauren Phosphate Am.O.PO(OH)_2 , diese der freien Phosphorsäure PO(OH)_3 entsprechend.

Die zuletzt angeführte, allenfalls nicht am wenigsten wahrscheinliche Formel findet sich von KEHRMANN¹ vorgeschlagen.²

Ohne jede Rücksicht auf die nähere Angabe des Platzes für die Metallatome und die Molybdänsäuremoleküle, aber doch unter Absehung des für das Ganze bestimmenden Säureradikales, könnte endlich für den gewöhnlichen Gebrauch am angemessensten geschrieben werden:



So weit wenigstens ist, auch bei der Phosphorsäure, die Richtigkeit der Formel aufser jeden Zweifel gestellt.

Wie sich aus den gegebenen rationalen Formeln ergibt, wäre eigentlich, abgesehen von der ungleichen Atomigkeit (3 und 5), der einzige Unterschied, daß die Phosphorsäure eine Kettenbildung mit einer grösseren Zahl von Gliedern (in dem erwähnten Falle zum mindesten 4), als die Überjodsäure (mit nur 2), veranlaßt, während die Jodsäure bei der Aufnahme eines einzigen Moleküles stehen bleibt.

Die Menge der Molybdänsäure wäre also insofern ganz ohne Bedeutung, als die Sättigungskapazität oder Atomigkeit des ganzen Komplexes ausschliesslich auf der als Grundlage des Ganzen dienenden zweiten Säure beruht. Die Molybdänsäure hat daran keinen Anteil. Man

¹ *Ber. chem. Ges.* 20. 1811.

² Um, beiläufig gesagt, diese des Vergleiches wegen zufällig herangezogene Frage bezüglich der Phosphorsäure etwas klarer zu stellen, habe ich mit dieser Säure ganz so verfahren, wie nach oben erwähnter Methode mit der Überjodsäure. Es ist hier nicht der Platz, näher auf die noch nicht abgeschlossenen Versuche einzugehen. So viel steht doch jedenfalls fest, daß, wie man im voraus erwarten mußte, hierbei ganz andere Körper entstehen, als die allbekannte, schwerlösliche Substanz, deren im vorigen Erwähnung gethan ist.

könnte sagen, sie diene nur zur Herstellung von Turmspitzen, die sich an dem, auf dem Grunde der Phosphor- oder Überjodsäure aufgeführten Gebäude, je nachdem die Bausteine (O und MoO_2) in größerer oder geringerer Zahl Reihe für Reihe übereinander gelagert werden, zu einer innerhalb bestimmter Grenzen wechselnden Höhe erheben, und demnach auch ohne wesentliche Veränderung des Ganzen wiederum niedergerissen werden können. Das am obersten liegende wasserstoff- oder metallbindende Sauerstoffatom bleibt doch immer vorhanden. Wir begegnen in folgendem einigen interessanten Fällen von einer solchen, mehr oder weniger vollständig vor sich gehenden Niederreißung.

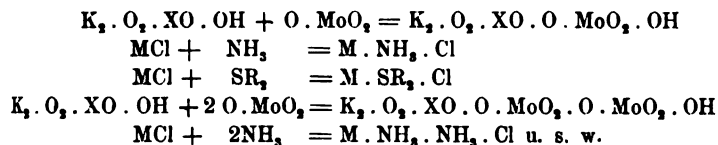
Was nun im besonderen die verschiedene Größe dieser accessoirischen Teile, oder, genauer ausgedrückt, die verschiedene Länge der Molybdänketten anbetrifft, so ist über die hierbei wirkenden Ursachen wenig zu sagen. Wir wissen nicht, warum gerade die Molybdän- und Wolframsäure so entschiedene Neigung zur Bildung komplizierter Anhydroverbindungen zeigen. Ebenso wenig können wir die bestimmenden Gründe ausfindig machen, warum die Säuren des fünfatomigen Phosphors, des siebenatomigen Hyperjodicums und des fünfatomigen Jodicums wenigstens in hier fraglichen Fällen so bestimmt verschieden wirken. Es sind dieses allerdings Verhältnisse derselben Art, wie auf einem ganz anderen Gebiete¹ das sich in so verschiedener Weise äußernde Vermögen gewisser Metalle, in ihren Salzen Ammoniak NH_3 , oder in ganz ähnlicher Weise ein Alkylsulfid SR_2 aufzunehmen, indem z. B. Kobalt und Rhodium sehr leicht Ketten mit drei oder vielleicht noch mehr Gliedern, dagegen Platin und Palladium nie mehr als zweigliedrige Ammoniakketten entstehen lassen, während dem Golde die Fähigkeit zu fehlen scheint, mehr als einmal NH_3 aufzunehmen.

Noch mehr tritt die unverkennbare Analogie zwischen diesen beiden sonst so verschiedenartigen Körpergruppen hervor, wenn wir, den Vergleich weiter verfolgend, die Bildungsreaktionen besonders in Betracht ziehen,² indem sie sich in beiden Fällen in ganz ähnlicher Weise auf eine unmittelbare Addition beschränken, oder, wenn wir die Verhältnisse beiderseits als möglichst einfach annehmen.

¹ und mit ganz anderen Endzwecken der Reaktionen.

² In Bezug auf die Säuren zunächst entsprechend der oben für die Überjodsäure angegebenen Darstellungsmethode, sowie mit Rücksicht auf meine Erfahrungen bei dieser Säure.

sich nach folgenden Formeln vollziehen (mit X = Metalloid der Säure, M = Metall):



Indem sich der angestofsene Atomkomplex von selbst öffnet, wird also in beiden Fällen die neue Gruppe dort Glied für Glied eingeschoben, wo es, ohne den allgemeinen Charakter des Ganzen zu verändern, eintreten kann. Ohne jede Rücksicht auf die Menge des somit Aufgenommenen bleibt die Säure in dem vorausgesetzten Falle eine dreiatomige Säure, wie sie von vornherein war, das Metallammoniak ein basisches Radikal, mit derselben Sättigungskapazität, wie es das Metall selbst war. Eine andere Frage ist, welchen Einfluss der neu hinzugekommene Teil zur Steigerung des Wirkungsvermögens des Ganzen ausüben kann; dieses richtet sich natürlich nach dem, wie die qualitativen, d. h. vor allem die elektrochemischen Eigenschaften desselben mehr oder minder scharf hervortreten. So scheint die Erfahrung zu zeigen, dass die Basizität der Säure gegen Alkalien durch den Eintritt der Molybdänsäure bis dahin gesteigert werden kann, dass sie der im voraus gegebenen Atomigkeit gerade entspricht, also bei dem hier angenommenen Falle von 2 zu 3, bei der Überjodsäure von 2 zu 5. Was aber in noch erheblich höherem Grade das Metall durch die Anlagerung des Ammoniaks gewinnt, indem in der vollen Bedeutung des Wortes ein kräftiges Ammoniumradikal entsteht, ist seit altersher durch die Erfahrung wohl bekannt. Dass die Anlagerung des Sulfides einen in allem ähnlichen, wenn auch schwächeren Einfluss in positiver Richtung ausüben muss, ließ sich ebensowohl aus theoretischen Gründen im voraus annehmen, wie experimentell leicht beweisen.¹

Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, dass die mit einander verglichenen Bildungsreaktionen sich darin wesentlich von einander unterscheiden, dass die Möglichkeit vom Eintritte des Ammoniak und des Sulfides das Vermögen des Stickstoffes und Schwefels den Atomwert (von 3 und 2 zu 5 und 4) zu steigern voraussetzt, während im anderen Falle, in welchem der Sauerstoff als Bindeglied

¹ Vgl. wegen der Sulfinbasen *Journ. pr. Chem.* 88. 343 und die Metallamine betreffend „*Chemie der Jetztzeit*“ 2. 280—298 und *Ber. chem. Ges.* 4. 673.

wirkt, eine solche Voraussetzung, wie auch bei den gewöhnlichen Oxydreaktionen, nicht erforderlich ist.

Hieraus würde beiläufig folgen, dafs mit diesen qualitativ entgegengesetzten, sonst nahe miteinander verwandten Reaktionen eine Möglichkeit gegeben ist, in einer höchst einfachen Weise, durch unmittelbare Aufnahme eines neuen negativen oder positiven Gliedes, die Zahl der als Säuren und Basen fungierenden Körper zu variieren und ihrer Zahl nach zu vermehren, welche ihrerseits die Bildung der neutralen Salze bedingen. Es erinnert gewissermaßen an den allerdings noch viel einfacheren Ausweg, welchen die Natur zu benutzen weifs, um, wie es wohl heifsen könnte, die Zahl der Grundstoffe, durch blofse Steigerung oder Verringerung des Atomwertes, zu vermehren.

Mit dem, was oben in Bezug auf die Zusammensetzungs- und Entstehungsweise der Doppelsäuren und ihrer salzartigen Verbindungen angeführt ist, ist keineswegs gesagt, dafs nicht in anderen Fällen Salze mit mehr als einer Säure existieren können, bei welchen der Bauplan des Ganzen bei weitem nicht so einfach und handgreiflich wie bei den oben angeführten Verbindungen ist. Wir kennen zahlreiche zu derselben grofsen Klasse gehörende Verbindungen, für welche der Schlüssel zur richtigen Deutung noch nicht gefunden und der bestimmende Grund zu ihrer Atomigkeit noch so wenig erörtert ist, dafs wir uns einstweilen der rein empirischen Ausdrücke bedienen müssen und diese höchstens beliebig in einfachere, für sich nach den Gesetzen der Atomverkettung zusammengesetzte Verbindungen teilen können, ohne Möglichkeit, das Zusammenbleiben des Ganzen atomistisch zu erklären; überhaupt solche Verbindungen, die wir nur als molekular gebunden auffassen können. Auch von der Phosphorsäure sind sogar derartige Verbindungen bekannt.

Es ist hier vielleicht am Platz, die schon sehr reiche Erfahrung, welche über die von mir aus leicht einsehbaren Gründen mit Doppelsäuren bezeichneten Verbindungen — dieselben werden nunmehr gewöhnlich komplexe Säuren genannt — bis jetzt vorliegt, sowie die bisher ausgesprochenen Ansichten über ihren inneren Bau kurz zusammenzufassen.

Von den vielen Chemikern, welche in diesem so weiten Gebiete gearbeitet haben, nenne ich an erster Stelle MARIGNAC und GIBBS; jenen wegen seiner sehr wertvollen Untersuchungen über die interessanten

Kieselwolframsäuren, diesen wegen seiner während einer langen Reihe von Jahren fortgesetzten Arbeiten, durch welche er mehr als irgend ein anderer zur immer größeren Erweiterung des Gebietes beigetragen hat. Mit bestimmter Berücksichtigung besonderer Fälle gaben sich den Untersuchungen der Doppelsäuren hin: DEBRAY, RAMMELSBERG, SCHNEIDER, PUF AHL, DRECHSEL und andere, und endlich in der letzteren Zeit KEHRMANN und vor anderen FRIEDHEIM, welcher in einer Reihe von noch fortgehenden, mit großer Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen sich besonders zur Aufgabe gestellt zu haben scheint, das ganze Gebiet durchzuforschen und möglichst vollständig die Konstitutionsfragen zur Lösung zu bringen.

Eingehendere Versuche zur völlig rationellen Deutung der Verbindungen haben natürlich erst in der uns näher liegenden Zeit ausgeführt werden können. Die Ausgangspunkte für dieselben sind jedoch verschieden gewesen. So stellt sich KEHRMANN von vornherein zur Aufgabe, die von ihm untersuchten Verbindungen streng atomistisch zu erklären. FRIEDHEIM will dagegen in erster Stelle den Beweis dafür führen, daß die Verbindungen, denen er bisher seine Studien gewidmet hat, nichts anderes seien, als entweder gewöhnliche Doppelsalze, oder auch gewöhnliche Salze, worin die eine Säure als Basis fungiert, während er doch das Vorhandensein einer dritten Klasse zugiebt, wozu das Ammoniummolybdänphosphat gehören soll; in Bezug auf seine Auffassung dieser Klasse spricht FRIEDHEIM sich in der allgemeinen Übersicht,¹ die im Berl. Ber. für April des Jahres 1891 geliefert wurde, nicht näher aus.

Ich erlaube mir in diesem Zusammenhange einige Worte anzuführen.

Zunächst kann ich nicht umhin zu bemerken, daß allerdings zur näheren Fixierung dieser drei, von FRIEDHEIM aufgestellten Klassen auch eine nähere Fixierung, als ausdrücklich geschehen ist, von der Bedeutung des Wortes „Doppelsalz“ wünschenswert gewesen wäre. Beispielsweise wird der gewöhnliche Alaun wohl immer noch als Doppelsalz bezeichnet, wenn er auch nach der Formel $K.O.SO_2.O.AlO_2SO_2$ betrachtet werden kann und in ähnlicher Weise die bei weitem größte Menge der zahllosen Doppelsalze nicht mehr als bloße Zusammenlagerung von zwei einfachen Salzen zu gelten braucht; auch hat man keinen Anstand genommen, sogar Doppelsalze, wie $2KCl + PtCl_4$, in der Weise, wie ich vor langer Zeit

¹ Ber. chem. Ges. 24. 1181.

vorgeschlagen habe,¹ mit Annahme des Doppelatoms Chlor atomistisch zu erklären. Allem Anscheine nach müssen hier nur solche Doppelsalze abgesehen werden, bei denen man noch in keiner Weise über den Bereich der alten additiven, d. h. nach neuerer Ausdrucksweise rein molekularen Formeln hinausgekommen ist. Bei solcher Bedeutung des Wortes bezweifle ich allerdings keinen Augenblick die volle Berechtigung der gemachten Vergleichung. Salze, wie z. B. die unter anderen von FRIEDHEIM (l. c. S. 1180) angeführte $5K_2O, 2Vd_2O_5, 12MoO_3$ und $3K_2O, 2Vd_2O_5, 4MoO_3$ müssen jedenfalls zu der in dieser Weise aufgefaßten ersten Klasse gerechnet werden, die Basengehalte passen nicht. Man muß sich von vornherein veranlassen, eine Teilung vorzunehmen in zwei Gruppen, wie etwa die vom Verfasser vorgeschlagenen $K_2O, 2Vd_2O_5 + 4(K_2O, 3MoO_3)$ und $K_2O, 2Vd_2O_5 + 2(K_2O, 2MoO_3)$, die wenigstens jede für sich eine atomistische Deutung zulassen. Was die in jenem Falle 5, in diesem Falle 3 Moleküle zu einem gemeinschaftlichen Ganzen zusammenhält, muß bis auf weiteres unentschieden gelassen werden, ebenso wie es zur Zeit immer noch als vergebliche Mühe betrachtet werden muß, die Bindung des Krystallwassers als auf gegenseitige Attraktion der Atome beruhend zu erklären.

Was dagegen die zweite Klasse betrifft, worin die eine Säure einfach als Base wirken soll, so gilt auch hier meine abweichende Meinung eigentlich nur für die Ausdrucksweise. Wenn also der Verfasser (S. 1184) ohne weiteres erklärt, daß „diese Salze ebenso wenig als jene² als Salze komplexer Säuren zu betrachten sind“, so kann es mir allerdings schwierig berechtigt scheinen, in dieser Weise beide Klassen über einen Kamm zu scheren. Wenn z. B. das Salz $K_2O, H_2O, P_2O_5, Vd_2O_5$ wohl ohne Frage vollkommen richtig (nach meiner Schreibweise) als:



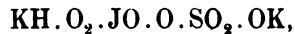
formuliert wird, so ist diese Verbindung allerdings völlig atomistisch aufzufassen. Ebenso wohl kann niemand bestreiten, daß sich in derselben zwei Säuren befinden. Beides wären aber Merkmale für die noch rückständige dritte Klasse, zu welcher die wirklichen „komplexen Säuren“ gehören müssen. Daß andererseits die Vanadinsäure als Base zu der Phosphorsäure, wie im Salze $K.O.SO_2.O.VdO$ zu der Schwefelsäure betrachtet werden kann (gleichwie in

¹ *Chemie der Jetztzeit*. 336—345.

² die nach meiner Annahme als molekulare Verbindungen aufzufassen sind.

gewöhnlichen Alaunsalz die Thonerde), ist natürlich ganz richtig. Von meinem Standpunkte aus könnte nur bemerkt werden, daß in diesem Falle der Vanadinsäure ebensowenig wie der Thonerde eine eigentlich selbständige Rolle als Basis zuerkannt werden kann, indem beide als Teile des gemeinschaftlichen Ganzen, des komplizierten Säureradicales $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{VdO}_2$ und $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Al} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$, wovon das Alkali gesättigt wird, zu betrachten wären. Hiernach treten beide als integrierende Teile eines Alkalisalzes, des vanadinschwefelsauren und aluminiumschwefelsauren Kalis, auf.¹ In analoger Weise reden wir auch von molybdänüberjodsäuren und wolframphosphorsauren Salzen. Daß in den letzteren der, sozusagen, zum Variieren des Themas dienende Teil in größerer Menge vorhanden ist, thut wenig zur Sache. Dennoch ist insofern ein bestimmter Unterschied vorhanden, als wohl die Molybdän- und Wolframsäure, aber nicht die Vanadinsäure und das Aluminiumoxyd (als dem ganzen Komplex subordinated) zum Teil noch wie Säuren wirken können.

Beiläufig gesagt, muß ich es bemerkenswert finden, daß von FRIEDHEIM (l. c. S. 1182) auch „Jodate mit Sulfaten“ zur ersten Klasse gezählt werden, obgleich das einzig bekannte Kalisalz nach MARGNACS, in allem von mir bestätigten Analyse der Formel:



— mutatis mutandis — dem oben als Beispiel der zweiten Klasse angeführten Vanadinphosphate auf's genaueste entspricht.²

Zuletzt kann ich nicht umhin, beizufügen, daß ich wegen dieser, der Sache nach geringfügigen Bemerkungen keineswegs den Wert der experimentellen Beiträge zur Chemie der Doppelsäuren, welche der Verfasser zur Bestätigung seiner Ansichten ausgeführt hat, in irgend einer Weise verkenne oder geringschätze. Es hat sich ja eigentlich nur um Worte und die Meinung, die man den Worten beilegt, gehandelt.

Ich finde mich indessen hierdurch veranlaßt, auch von meinem Standpunkte aus etwas näher auf die Frage einzugehen, wie die

¹ Angenehmlich wird hiermit eigentlich ganz dasselbe gesagt, wie wenn nach der BERZELIUS'schen Ausdrucksweise z. B. im Alaunsalze, als elektrochemischer Verbindung zweiter Ordnung, das Kaliumsulfat als positives, das Aluminiumsulfat als negatives Glied aufgefaßt wird. Erst wenn bei atomistischer Auffassung das Kalium selbst als Schwerpunkt des Positiven genommen wird, tritt das unverkennbare Gegensatzverhältnis mit voller Deutlichkeit hervor.

² Vergl. meinen Aufsatz über die Jodsäure, *Journ. pr. Chem.* 40. 319.

Verbindungen mit mehr als einer Säure sich am zweckmäßigsten gruppieren lassen, und zu gleicher Zeit dasjenige kurz zusammenzufassen, was meiner Auffassung nach für die im strengeren Sinne des Wortes eigentlichen Doppelsäuren oder, wenn man sich des Ausdruckes bedienen will, für die komplexen Säuren vor allem bezeichnend ist.

Man kann natürlich nach der Beständigkeit, also vor allem nach dem Vermögen der Säure, frei aufzutreten, rechnen. Als ein vor allem bezeichnender Unterschied hat sich jedoch der atomistische, oder nicht atomistische Bau des Ganzen ergeben.

Von einer scharfen Einteilung kann jedoch, wie auch sonst so oft, hier nicht die Rede sein, und zwar vor allem in Bezug auf die Beständigkeit. Um ähnliche Beispiele von einem anderen Gebiete anzuführen, so sei auf die Chlorosalze K_2Cl_4Pt und K_2Cl_4Zn hingewiesen; nur aus dem ersteren läßt sich mit Sicherheit auch die entsprechende Chlorosäure (die Platochloresäure) erhalten, während doch jedenfalls beide Verbindungen derselben Körpergruppe angehören. Man könnte allerdings auch annehmen, daß der molekulare Bau nur scheinbar und nur auf fehlender Einsicht unsererseits beruht. So lange wir aber nur nach der uns für jetzt bekannten Atomigkeit zählen müssen, bleibt jedoch dieser Unterschied. Ohne jede Rücksicht auf die immer mißliche Einteilung ergibt es sich übrigens in jedem Falle von selbst, wo die Eigenschaften der Art sind, daß sie zum besonderen Studium einladen. In Bezug auf Verbindungen mit unzweifelhaft atomistischer Bindung des Komplexes wäre nun vorzüglich folgendes zu bemerken:

Die Doppelsäuren dieser Art sind nichts, als völlig normale Anhydrosäuren, und eigentlich nur darin von der Pyrophosphorsäure $(HO)_2.PO.O.PO.(OH)_2$, die für alle als Typus gelten könnte, unterschieden, daß in ihnen zwei verschiedene Säureradikale durch Vermittelung des Sauerstoffes als gemeinschaftliches Ganzes wirken.

Es zeigt sich hierbei, daß von diesen zwei Säureradikalen das eine als Grundlage des Ganzen eine dermaßen vorherrschende Stellung einnimmt, daß es nicht nur über die Sättigungskapazität des Ganzen entscheidet, sondern auch in einer gewissen Weise die Menge der in wechselnden Verhältnissen auftretenden accessorischen Säure reguliert.

Die den ganzen Komplex vor allem beeinflussende Stellung scheint fast ausschließlich Metalloidsäuren zuzukommen, d. h.

wohl markierten, mehrbasischen Säuren eines mehratomigen Grundstoffes von niedrigem Atomgewichte, für welchen die negativen Tendenzen von vornherein überwiegend sind. Andererseits ist das accessorische Glied regelmäfsig eine Metallsäure, die Säure eines mehratomigen Grundstoffes von höherem Atomgewichte und deshalb von vornherein mit entschiedener Neigung nach der positiven Seite, vor anderen doch und nahezu ausschliefslich die Molybdän- und Wolframsäure. Die Chromsäure und Vanadinsäure bilden die natürlichen Übergangsformen zwischen diesen verschiedenen Klassen von Säuren, mit dem Vermögen nach beiden Seiten viel schwächer ausgesprochen.

Es würde also hieraus folgen, dafs bezüglich der Nomenklatur statt der gewöhnlich benutzten Namen, wie Phosphormolybdänsäure, Arsenwolframsäure, es zweckentsprechender erscheinen könnte, Molybdänphosphorsäure, Wolframarsensäure zu sagen.

Das eigentümlich Regellose in ihrem Verhalten als Säuren, wodurch sich die Molybdän- und Wolframsäure auszeichnen, ist übrigens mehr als hinreichend bekannt. So ist beispielsweise das gewöhnliche, leicht zu erhaltende und gut krystallisierende Ammoniummolybdat hierfür ein sprechender Beweis. Mag die rechte Formel: $3\text{Am}_2\text{O}, 7\text{MoO}_3$ oder, wie man jetzt anzunehmen scheint, $5\text{Am}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3$ sein, wir sind von vornherein doch aufser Stande gesetzt, seine Zusammensetzung und die darauf beruhende eigentümliche Sättigungskapazität atomistisch zu erklären. Wenn wir den Versuch dazu machen wollen, so finden wir uns unbedingt genötigt, in zwei Teile aufzulösen, wie $2(\text{Am}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) + \text{Am}_2\text{O}, 3\text{MoO}_3$ und $4(\text{Am}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3) + \text{Am}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3$, von denen jedes für sich leicht erklärt. So auch beim Wolfram mit dem völlig entsprechenden sog. Parawolframaten, wie $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$. Hier begegnen wir jedoch in den Metawolframaten andererseits Verbindungen einer Polysäure,¹ die bei unzweifelhaft atomistischem Baue, $\text{HO} \cdot \text{WO}_2(\text{OWO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, in jeder Hinsicht als eine selbständige und wohl charakterisierte, ohne Schwierigkeit in freiem Zustande zu erhaltende Säure auftritt.

Es kann unter solchen Umständen kein wunder nehmen, dafs auch bei den Kombinationen zwischen zwei verschiedenen Säuren neben den bei völlig atomistischem Baue viel besser markierten

¹ wie man das Gegenstück zu den entschieden Doppelsäuren bezeichnen könnte.



auch solche Verbindungen entstehen können, welche, wie die nach FRIEDHEIM angeführten Molybdänvanadate und zahlreiche andere, höchstens beim Auflösen in zwei Glieder in zweiter Hand eine atomistische Deutung zulassen. Beispiele hierfür finden wir auch bei Säuren, welche sonst der Erfahrung nach die Fähigkeit besitzen, auf die Menge der eintretenden Molybdän- und Wolframsäuren entschieden regulierend einzuwirken. So läßt sich das leicht darstellbare Molybdänphosphat, $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 5\text{MoO}_3$, in keiner anderen Weise atomistisch auffassen, als durch Auflösen in die zwei einfachen Salze: $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 4\text{MoO}_3$ und $3\text{Am}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$, die dann beiderseits ohne weiteres eine atomistische Deutung gestatten. In anderen Fällen paßt es besser, nach Salzen der beiden verschiedenen Säuren zu teilen, wenn man es übrigens nicht überhaupt am besten findet, bei den durch die Analyse unmittelbar gegebenen Oxydformeln stehen zu bleiben.

Mit dem bis jetzt Angeführten ist jedoch die Möglichkeit zur Bildung von Doppelsäuren mit entschieden atomistischem Baue noch nicht erschöpft worden. Um einen vollständigen Überblick zu gewinnen, diene deshalb kurz noch folgendes:

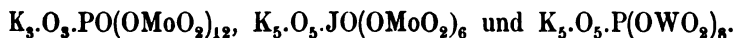
Ich habe im vorigen die eigentlichen Doppelsäuren ohne weiteres als ganz normale Anhydrosäuren bezeichnen können, d. h. als Kombinationen von zwei Säureradikalen, welche durch Sauerstoff als Bindeglied, wie in PO.O.PO , PO.O.MoO_2 , JO.O.MoO_2 u. s. w. aneinander gekettet sind, und von welchen Radikalen das eine, hier links geschriebene, grundlegend ist.

Wie unsere chemischen Begriffe überhaupt, so ist auch derjenige der Säureradikale kein absolut strenger, d. h. der zum Radikal gehörende Sauerstoff, wie fest er auch gebunden sein mag, kann nicht ein für allemal des Austausches unfähig sein. So suchen wir bei der Kohlensäure CO.O vergebens das eine Sauerstoffatom gegen OH , OK , ONa u. s. w. auszutauschen. Mit dem organischen OR ist der Versuch gelungen. (Von dem Vergleiche mit anderen, deren Sauerstoff viel leichter beweglich ist, wie SiO.O , ist hier nicht die Rede.) In den vielen Derivaten der Phosphorsäure finden wir überall das als Radikal wirksame PO wieder, und fragen wir, warum, so kann wohl die Antwort keine andere sein, als daß der Sauerstoff für die Thätigkeit als Säure unbedingt von nöten ist. Dieses ergibt sich auch schon daraus, daß unter gewöhnlichen Umständen oder beim Einwirken von basischen Oxyden kein weiterer Austausch als gegen die Hydroxyle in Frage kommt. Ganz anders aber ist es in

dem hier fraglichen Falle, wo es sich um den Austausch mit negativen Oxyden (WO_2 . O u. s. w.) handelt, wobei das aus dem Tausche resultierende ungeachtet des Sauerstoffverbrauches fortwährend den Charakter eines starken Säureradikales behalten kann.

Kurz gesagt, ohne Rücksicht auf die große Bedeutung, welche jedenfalls den Säureradikalen zuerkannt werden muß, bedenke ich mich keinen Augenblick, der Erklärung KEHRMANN'S in allem beizustimmen, wenn er¹ für die von ihm beschriebene höchst interessante, dreibasische sog. Luteophosphorwolframsäure und ihre farblose fünfbasische Hydroform $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3$ Formeln vorschlägt, welche die Annahme einschließen, daß $5\text{WO}_2 \cdot \text{O}$ unmittelbar an dem fünfatomigen P gebunden seien.

Wir stellen schließlic nach meiner früher vorgeschlagenen, nicht völlig atomistischen, in betreff der Säureradikale jedoch rationellen Schreibweise die Kalisalze der beiden im vorigen miteinander verglichenen Doppelsäuren und der wohl noch ziemlich allein stehenden KEHRMANN'Schen Säure zusammen:



Die drei Salze auch rationell zu schreiben, wäre überflüssig. Für die zwei ersten ist die Formel schon früher besprochen. Für das dritte ergibt sie sich von selbst; eine Wahl kommt nicht in Frage.

Wie in den zuerst angeführten Beispielen die Drei- und Fünfbasizität des ganzen Komplexes augenscheinlich auf der Drei- und Fünfatomigkeit des Metalloidsäureradikales, und zu gleicher Zeit auch auf der Fünf- und Siebenatomigkeit des in demselben befindlichen Grundstoffes beruht, so weist im letzten Falle die Fünfbasizität ohne Zwischenglied auf die Fünfatomigkeit des Grundstoffes selbst hin.

Nehmen wir nun an, daß es sich besonders darum handelt, entscheidende Beweise für die Fünfatomigkeit des Phosphors und die Siebenatomigkeit des Jodes zu suchen, so sind wohl kaum anderswo bessere und unzweideutigere Belege zu finden, als durch Formeln wie die hier gegebenen für Doppelsäuren, bei deren Aufbau diese Grundstoffe als Grundlage gedient haben.

Dergleichen Beweise beizubringen in Bezug auf diejenige Modifikation des Jodes, welche in der Überjodsäure auftritt, war, wie ich

¹ *Ber. chem. Ges.* 20. 1812.

schon anfangs bemerkt habe, die nächste Veranlassung zu dieser Untersuchung.

Was derselben jedoch auch als Beitrag zur Kenntnis der großen Klasse der Doppelsäuren ein gewisses Interesse verleihen könnte, lag teils darin, daß, wie ich schon vor langer Zeit Anlaß gefunden habe besonders hervorzuheben, die Überjodsäure überhaupt eine ungewöhnlich bestimmte und einfache Gesetzmäßigkeit zu erkennen giebt, andererseits teils darin, daß sie wegen ihrer abweichend hohen Sättigungskapazität bei aller Ähnlichkeit mit der Phosphorsäure — deren im voraus wohl bekannte Verbindungen immer als Muster gelten sollten — doch in jedem Falle in Bezug auf die rein quantitativen Beziehungen bestimmte Verschiedenheiten zu erkennen geben mußte, die z. B. bei der allzu nahe verwandten Arsensäure von vornherein ausgeschlossen sind.

Um diese beiden Aufgaben einigermaßen zur Lösung zu bringen, habe ich geglaubt, mich ohne jeden Anspruch auf erschöpfende Vollständigkeit für den Augenblick auf eine kurze Darlegung beschränken zu können bezüglich meiner bis jetzt gemachten Erfahrungen über die Kombinationen von

Überjodsäure und Molybdänsäure.

In Bezug auf die gewöhnlich angewandte Darstellungsmethode durch direkte Addition der Molybdänsäure zum fraglichen Perjodate, oder in Bezug auf die Darstellung aus freier Überjodsäure mit Molybdänsäure und dem Karbonate der Base habe ich nur auf das früher darüber Mitgeteilte zu verweisen. Außerdem machte ich auch den Versuch, zuerst die freie Säure aus Ba-Molybdat, Überjodsäure und Schwefelsäure in berechneter Menge darzustellen, um nachher diese mit der Base zu sättigen.

Die Analysen sind nach der besonderen Methode ausgeführt, die ich bei den Versuchen über die Doppelsäuren der Jodsäure in Anwendung brachte und in dem Aufsätze darüber näher beschrieben habe.¹ Dieselbe beruht im allgemeinen darauf, daß die Verbindung durch Wärme zersetzt wird und das freigemachte Jod durch eine stark erhitzte Rolle von Silberblech aufgenommen wird. Die Methode hat sich fortwährend gut bewährt und bietet keine geringen Vorteile im Vergleich mit anderen, die in Frage kommen könnten.

¹ *Journ. pr. Chem.* 40. 316.

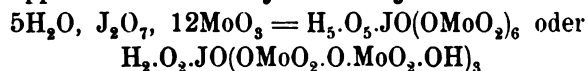
Unmittelbar aus dem Versuche ergibt sich natürlich neben der Menge des Jodes einerseits aus dem Glühreste: die Gesamtmenge von Metallsäure und Basis, andererseits aus dem Glühverluste diejenige von Überjodsäure + Wasser. Die sich aus dem Jodgehalt ergebende Menge von Überjodsäure ist bekannt; aus dieser und dem Glühverlust ergibt sich die Wassermenge, und letztere kann durch ein vorgelegtes gewogenes Chlorcalciumrohr kontrolliert werden. Für die Abscheidung der Molybdänsäure aus dem Glühreste habe ich meistens die Methode mittelst Behandeln mit NH_3 und H_2S und Ausfällen mit Salpetersäure als MoS_3 angewandt, bisweilen auch mit Bleizucker gefällt. Die letztere Methode ist deshalb weniger angenehm, weil die Fällung sehr leicht milchig durchs Filter geht. Dafs übrigens die Zusammensetzung des Niederschlages die richtige ist (PbO, MoO_3), habe ich keinen Anlaß gefunden, zu bezweifeln.

Die krystallographischen Bestimmungen sind durch Dr. MATS WEIBULL ausgeführt worden, wofür ich ihm hiermit meinen Dank ausspreche.

Wie ich schon früher bemerkt habe, ist das augenscheinlich vor anderen normale Verhältnis zwischen den beiden Säuren — 12MoO_3 auf $1\text{J}_2\text{O}_7$ —. Ausnahmsweise habe ich jedoch auch Verbindungen aufgefunden, in welchen die Molybdänsäure mit 8 und 2 Molekülen auftritt. Abgesehen von dem noch weniger eingehenden Studium der beiden zuletzt erwähnten Gruppen haben wir also drei besondere Reihen zu unterscheiden, welche nach den atomistischen Formeln mit den Namen Hexa-, Mono- und Tetramolybdänperjodate zu bezeichnen sind.

A) Hexamolybdänperjodate

von der Doppelsäure **Hexamolybdänüberjodsäure**



Ich mache den Anfang mit dem Natriumsalze, als dem zuerst dargestellten und analytisch bestimmten.

Natriumhexamolybdänperjodat.

Zur Darstellung wird gewöhnliches Na-Perjodat mit Molybdänsäure und zuletzt Na-Karbonat unter Wasser erhitzt, am besten nach der Formel: $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2\text{CO}$, also nahezu 32 T. MoO_3 und 4 T. Karbonat auf 10 T. Perjodat mit etwa 120 T. Wasser. Die gehörig verdampfte Lösung giebt wohl aus-

gebildete, einfach rhomboëdrische Krystalle, aber daneben auch, besonders nach abermaligem Lösen in warmem Wasser, vielfächige, etwas gelbliche Prismen, die ohne jede Schwierigkeit von jenen abgesondert werden können.

Das Salz tritt also in zwei verschiedenen Formen auf:

a) Rhomboëdrisches Natriumsalz.

Außer der leicht erkenntlichen Krystallform ist für das Salz bezeichnend, daß es an der Luft bald unter Verwitterung rein weiß und undurchsichtig wird. Die Krystalle können bis zu etwa Centimeterlänge erhalten werden. Leicht löslich in Wasser.

Über die Form teilt WEIBULL mit:

„Das Salz ist hexagonal, rhomboëdrisch. Die Krystalle bilden ein spitzes Rhomboëder auf $75^{\circ} 11'$. Die Messungen ergaben:

$$R : R_1 = (10\bar{1}1) : \bar{1}101 = 104^{\circ} 35' - 105^{\circ} 5'$$

woraus das Achsenverhältnis $a : c$ berechnet wird:

$$1 : 1.9635$$

Keine deutlichen Durchgänge.“

Bei der Analyse wurde gefunden:

An. 1. 0.1644 g gab 0.0222 g Jod, entsprechend 0.0098 Sauerstoff. Glühverlust 0.085, also Wasser 0.053. Rest 0.1794 gab 0.0602 Na_2SO_4 mit 0.0263 Na_2O , also 0.1531 MoO_3 .

An. 2. 0.3594 g gab 0.0304 Jod, entspr. 0,01342 Sauerstoff. Verlust 0.1154, also Wasser 0.07194. Glührest 0.244.

Entspricht der Formel: $5\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 34\text{H}_2\text{O}$.

	<i>Ber.</i>	<i>An. 1.</i>	<i>An. 2.</i>	
$5\text{Na}_2\text{O}$ — 310	— 10.28	— 10.32	—	}
12MoO_3 — 1728	— 57.30	— 57.53	—	
J_2 — 253.7	— 8.41	— 8.39	— 8.45	
O_7 — 112	— 3.72	— 3.70	— 3.73	
$34\text{H}_2\text{O}$ — 612	— 20.29	— 20.06	— 20.02	
	<u>3015.7</u>	<u>100.00</u>		

Die Analysen stimmen also mit der angegebenen Formel oder was einerlei ist:



b) Asymmetrisches Natriumsalz.

Große Krystalle, die in der Luft ihren Glanz behalten. Übriges nach der näheren Beschreibung von WEIBULL:

Durchsichtige, etwas ins Gelbliche gehende Tafeln, vierseitig, aber mit den spitzen Kanten von einer kurzen Querfläche abgestumpft. Auftretende Flächen dieselben, wie beim Kaliumsalze (vgl. dieses).

$$a : b : c = 1.0557 : 1.1072$$

$$A = 127^{\circ} 52' \quad \alpha = 127^{\circ} 57'$$

$$B = 60^{\circ} 58' \quad \beta = 60^{\circ} 51'$$

$$C = 100^{\circ} 0' \quad \gamma = 79^{\circ} 37'$$

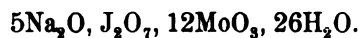
Winkel	Gefunden	Berechnet
a : b = (100) : (010)	100° 0' * ¹	—
a : p = (100) : (110)	59° 19' *	—
a : z = (100) : (100)	67° 53' *	—
r : e = (101) : (001)	51° 9' *	—
r : p = (101) : (110)	46° 56' *	—
r : c = (101) : (011)	80° 54'	80° 46'
a : o = (100) : (111)	56° 45'	57° 5'
r : o = (101) : (111)	61° 56'	61° 53'

Es ist nicht mit dem Kalisalze isomorph, aber durchgehende Analogien finden sich in gewissen Zonen.“

An. 1. 0.5154 g gab 0.0446 g Jod, Verlust 0.1544, Wasser (gewogen) 0.0854. Der Glührest 0.361 g gab 0.1298 Na₂SO₄ mit 0.0567 Na₂O, also 0.3043 MoO₃.

An. 2. 0.3572 g gab 0.2503 Glührest mit 0.0389 Na₂O, Jod 0.0324, entspr. 0.0142 Sauerstoff.

Entspricht am nächsten der Formel:



	Ber.	An. 1.	An. 2.
5Na ₂ O — 310 —	10.80 —	10.99 —	10.90
12MoO ₃ — 1728 —	60.17 —	59.08 —	59.17
J ₂ — 253.7 —	8.83 —	8.62 —	9.07
O ₇ — 112 —	3.90 —	3.82 —	3.97
26H ₂ O — 468 —	16.30 —	16.57 —	16.89
	2871.7 —	100.00	

Die Analysen stimmen nicht so gut wie im vorigen Falle, aber möchten doch hinreichend die angeführte Formel bestätigen, oder atomistisch:



Die beiden Salze wären also nur durch den Wassergehalt, 17 und 13 Mol., verschieden.

Von Reaktionen des gelösten Salzes sind hauptsächlich folgende zu bemerken:

Chlorbaryum fällt sogleich mikroskopische Krystalle in dünnen Prismen; Chlorstrontium giebt erst nach einer Zeit krystallinischen Absatz, Chlorcalcium keinen schwerer löslichen.

¹ Die mit dem Zeichen * markierten Winkel sind bei der Berechnung angewandt worden.

Bleizucker giebt eine starke, wie es scheint, amorphe, Silber-
salz deutlich krystallinische Fällung.

Manganchlorür und Chlorzink geben nach einiger Zeit eine
krystallinische Salzkruste, besonders im letzteren Falle mit etwas
flockiger Fällung gemischt.

Quecksilberchlorid und Kupferacetat geben keine Fällung.

Von Salzen, welche bei doppelter Zersetzung entstehen können,
ist also das mit Blei unlöslich, mit Silber und Baryum sehr schwer
löslich, mit Calcium, Quecksilber und Kupfer leicht löslich. Andere,
wie die mit Sr und Mn sind schwerer löslich.

Salpetersäure und Salzsäure bewirken keine für das Auge
merkbare Veränderung.

Ammoniak giebt, vorsichtig zugesetzt, krystallinische Fällung.

Einige dieser aus dem Natriumsalze entstehenden Produkte finden
sich im folgenden näher beschrieben.

Kaliumhexamolybdänperjodat.

Dargestellt, wie das Na-Salz, aus dem gewöhnlichen schwer lös-
lichen Perjodate etwa nach der Formel:



aber mit dem Karbonate in etwas geringerer Menge als berechnet,
ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Mol. Die Bildung unlöslicher Zersetzungsprodukte
tritt hier leichter ein. Das Salz krystallisiert wohl in großen glän-
zenden Prismen. Schwerer löslich als das Na-Salz.

Über die Krystallform teilt WEIBULL mit: Schiefe vier- oder
sechsseitige Tafeln des asymmetrischen Systemes. Beobachtete
Flächen: a [100], b [010], c [001], p [110], q [011], r $\bar{1}$ 01] und
 o $\bar{1}$ 11]. Die Krystalle sind oft tafelförmig nach b [010], und neben
dieser Fläche sind gewöhnlich nur a [100] und c [001] deutlicher
ausgebildet. Keine deutliche Durchgänge.

$$a : b : c = 0.7497 : 1 : 0.9708.$$

$$A = 98^\circ 21' \quad \alpha = 101^\circ 9\frac{1}{2}'$$

$$B = 69^\circ 26\frac{1}{2}' \quad \beta = 68^\circ 10'$$

$$C = 84^\circ 11' \quad \gamma = 80^\circ 34'$$

Winkel:	Gefunden:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110)$	33° 20'	33° 21'
$a : b = (100) : (010)$	84° 11'*	—
$a : q = (100) : (011)$	69° 15'*	—
$q : o = (011) : (\bar{1}11)$	56° 31'*	—
$a : c = (100) : (001)$	69° 25'	69° 26 $\frac{1}{2}$ '
$b : q = (010) : (011)$	52° 3'	52° 9'
$q : c = (011) : (001)$	46° 12'*	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	63° 46'*	—

Von mehreren Analysen beschränke ich mich darauf, die zuletzt ausgeführten mitzuteilen.

An. 1. 0.54 g gab 0.05 Jod, entsprechend 0.02207 Sauerstoff und 0.043 gewogenes, 0.0415 aus dem Verluste ber. Wasser. Aus dem Glühreste 0.4264 mit Bleizucker etc. 0.1602 K_2SO_4 mit 0.0866 K_2O , woraus MoO_3 0.33974.

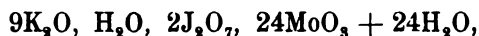
An. 2. 0.3508 g gab beim Schmelzen im Tiegel einen Rest 0.2782, woraus mit NH_3 , H_2S etc. 0.103 K_2SO_4 .

An. 3. 0.6223 g gab 0.578 Jod, entsprechend 0.0255 Sauerstoff. Wasser aus dem Verluste 0.0472 (gewogen 0.0522). Glührest 0.4918 gab mit Bleizucker 0.181 K_2SO_4 mit 0.0979 K_2O und 1.0046 Bleimolybdat mit MoO_3 0.39417, nach dem Kaligehalte berechnet 0.3939.

Nach der Formel: $5K_2O, J_2O_7, 12MoO_3, 12H_2O$:

	<i>Ber.</i>	<i>An. 1.</i>	<i>An. 2.</i>	<i>An. 3.</i>
$5K_2O$	— 471.3	— 16.94	— 15.90	— 15.74
$12MoO_3$	— 1728	— 62.14	— 63.06	— 63.34
J_2	— 253.7	— 9.12	— 9.25	— 9.29
O_7	— 112	— 4.03	— 4.08	— 4.10
$12H_2O$	— 216	— 7.77	— 7.97	— 7.58
	<u>2781</u>	<u>100.00</u>		<u>100.05</u>

Bei einem, den äußeren Eigenschaften nach so gut markierten Salze, wie dieses ist, wäre allerdings bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Analyse zu erwarten. Der Kaliumgehalt ist immer etwas zu gering erhalten worden, gleich wie der Molybdängehalt entsprechend zu hoch. So auch bei einigen älteren Analysen mit K_2O 16.03 und 15.59 %. Da die Schwierigkeiten der Analyse wohl keine unüberwindlichen sein können, liegt allerdings die Annahme am nächsten, daß zum Teil das Kalium durch Wasserstoff (oder K_2O durch H_2O) ersetzt ist, etwa nach der Formel:

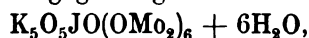


die berechnet giebt:

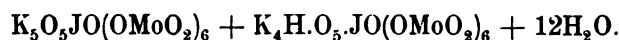
$4\frac{1}{2}K_2O$	— 424.17	— 15.47
$12MoO_3$	— 1728	— 63.00
J_2	— 253.70	— 9.25
O_7	— 112	— 4.08
$12\frac{1}{2}H_2O$	— 225	— 8.20
	<u>2742.87</u>	<u>100.00</u>

Die Rechnung stimmt jedenfalls so entschieden besser. Es erklärt sich auch sehr natürlich, daß die Neigung zur Bildung von sauren Salzen beim Kalium bestimmter hervortritt, als beim Natrium.

Bei solcher Annahme wäre also die atomistische Formel, statt derjenigen des völlig gesättigten:

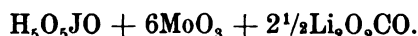


die eines $1/10$ sauren Salzes:



Lithiumhexamolybdänperjodat.

Dargestellt aus freier Überjodsäure, Molybdänsäure und Lithiumkarbonat nach der Formel:



Ist wie das Natriumsalz in zwei Formen erhalten worden:

a) Rhomboëdrisches Lithiumsalz.

Abgesetzt aus der Lösung nach b) bei weiterer freiwilliger Verdampfung. Nach WEIBULLS Beschreibung: „Durchsichtige Krystalle nicht so leicht verwitternd wie das Na-Salz. Der Polkantenwinkel des Rhomboëders ist = $76^\circ 11'$. Die Messungen gaben:

$$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 103^\circ 37' - 103^\circ 52'$$

Das Achsenverhältnis wird also:

$$a : c = 1 : 1.8823.$$

Keine Durchgänge.“

An. 1. 0.318 g verlor beim Glühen 0.104 g. Der Rest 0.214 gab 0.068 Li_2SO_4 mit 0.01856 Li_2O .

An. 2. 0.2306 g gab 0.0208 Jod, entsprechend 0.0092 Sauerstoff und den Verlust im ganzen 0.0752 g.

Nach der Formel: $5\text{Li}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$

	An. 1.	An. 2.	
$5\text{Li}_2\text{O}$	— 150.2 —	5.40 —	}
12MoO_3	— 1728.0 —	62.07 —	
J_2	— 253.7 —	9.11 —	}
O_7	— 112.0 —	4.02 —	
$30 \cdot \text{H}_2\text{O}$	— 540.0 —	19.40 —	}
	<u>2783.9</u>	<u>100.00</u>	

Die Formel wäre also:



b) Prismatisches Lithiumsalz.

Setzte sich aus der ursprünglichen Lösung zuerst ab in warzenförmig gruppierten, sehr kleinen prismatischen Krystallen, dem Glase fest anhaftende Krusten bildend. Krystallographisch nicht bestimmbar.

Analyse: (Von Kand. GRÖNWALL) 0.219 g gab Jod 0.022 Wasser (gewogen) 0.0285. Glührest 0.1595 gab 0.043 Li_2SO_4 mit 0.0117 Li_2O .

Nach der Formel:

$5\text{Li}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 18\text{H}_2\text{O}$			
		<i>Ber.</i>	<i>Gef.</i>
$5\text{Li}_2\text{O}$	— 150.2 —	5.85	— 5.35
12MoO_3	— 1728.0 —	67.29	— 67.49
J_2	— 253.7 —	9.88	— 10.05
O_7	— 112.0 —	4.36	— 4.43
$18\text{H}_2\text{O}$	— 324.0 —	12.62	— 13.01
	2567.9	100.00	100.33

oder nach Atomen:



Ammoniumhexamolybdänperjodat.

Darstellung wie beim Lithiumsalze, nach der Formel: $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + 5\text{NH}_3$, in der Form von Am-Karbonat in etwas geringerer Menge als nach der Rechnung angewendet. Prismatische, bisweilen ganz große glänzende Krystalle. Löslichkeit ungefähr wie das Kaliumsalz. Krystalle, wie sie am gewöhnlichsten auftreten, nach WEIBULL:

a) „vierseitige durchsichtige Tafeln, worin folgende Flächen auftreten: das Planpaar a [100], b [010], c [001], das Doma q [011], die Prismen m [110] und p [110] und die Pyramide o [111]. Die Krystalle sind tafelförmig nach q (011).

$$a : b : c = 0.7417 : 1 : 0.9550$$

$$A = 95^\circ 42\frac{1}{2}' \quad \alpha = 122^\circ 43'$$

$$B = 70^\circ 51' \quad \beta = 69^\circ 2'$$

$$C = 78^\circ 22' \quad \gamma = 75^\circ 29\frac{1}{2}'$$

Flächen	Winkel, gefund. Berechnet.	
$a : b = (100) : (010)$	$78^\circ 22' *$	—
$a : m = (100) : (\bar{1}10)$	$38^\circ 48' *$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$56^\circ 5' *$	—
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	$87^\circ 28' *$	—
$q : o = (011) : (\bar{1}11)$	$57^\circ 25' *$	—
$b : q = (010) : (011)$	$50^\circ 50'$	$50^\circ 33\frac{1}{2}'$
$q : c = (011) : (001)$	$45^\circ 30'$	$45^\circ 21'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$70^\circ 30'$	$70^\circ 26\frac{1}{2}'$
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	$41^\circ 3'$	$40^\circ 53'$

Die Krystalle stimmen in Winkeln und Konstanten so nahe mit dem Kaliumsalze überein, daß sie als isomorph betrachtet werden können.“

Diese Krystallform, welche sich nach späteren Versuchen als die in der Regel auftretende gezeigt hat, wurde beim ersten Darstellungs-

versuche nur an einigen, aus der Mutterlauge sich absetzenden grossen Krystallen beobachtet. Die aus der Lösung sich direkt absetzenden kleineren und mehr in die Länge gezogenen Krystalle gehören nach WEIBULL einer anderen Krystallform an. Obgleich es für jetzt noch im Unklaren geblieben ist, worin eigentlich der rein chemische Unterschied zwischen den beiden Formen liegt, will ich doch auch hier die krystallographischen Bestimmungen WEIBULLS folgen lassen.

b) „Dünne sechsseitige Krystallblätter von scheinbar rhombischem Bau, Flächen: c [001], wonach sie tafelförmig sind, die schmalen Prismen m [110] und p [$\bar{1}10$] und die Domen q [011] und x [$0\bar{1}1$].

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0.4973 : 1 : 0.5770 \\ A &= 83^\circ 0' 40'' \quad \alpha = 83^\circ 35' \\ B &= 86^\circ 17' \quad \beta = 86^\circ 17' \\ C &= 93^\circ 3' \quad \gamma = 78^\circ 4' \end{aligned}$$

Flächen	Winkel, gefund.	Berechnet
$c : p = (001) : (\bar{1}10)$	$89^\circ 4' *$	—
$c : m = (001) : (110)$	$84^\circ 1' *$	—
$p : m = (\bar{1}10) : (110)$	$46^\circ 42' *$	—
$q : p = (011) : (\bar{1}10)$	$101^\circ 33' *$	—
$q : m = (011) : (110)$	$75^\circ 27' *$	—
$c : x = (001) : (0\bar{1}1)$	$31^\circ 50'$ approx.	$30^\circ 57'$
$c : q = (001) : (011)$	$28^\circ 0'$	$27^\circ 36'$

In Bezug auf die Analysen lag der Versuch nahe bei der Hand, die sonst mit allem Vorteil angewandte analytische Methode auch zur direkten Restimmung des Ammoniumgehaltes (nach der Relation $4H^2O : (NH^4)^2O$) zu benutzen, indem ich zur vollständigen Oxydation Kaliumdichromat beimischte. Abgesehen von der Unerläslichkeit eines ganz vollständigen Trocknens der durchströmenden Luft, ergibt sich nun dabei, dafs zur Austreibung der letzten Spuren von Wasser eine lange andauernde und recht starke Erhitzung erfordert wird und deshalb die Grenze zwischen präexistierendem und neugebildetem Wasser sich schwierig mit der gehörigen Schärfe feststellen läfst.

Durch Erhitzung bis zum deutlichen Auftreten von Joddämpfen und besonderes Wägen des dabei abgeschiedenen Jodes läfst sich allerdings diese Schwierigkeit umgehen. Besonders grosfs sind doch die Fehler allenfalls nicht und — wenn auch ohne Anspruch auf gröfsere Genauigkeit — so mögen die Ergebnisse der Versuche auch diesbezüglich mitgeteilt werden:

An. 1. 0.2856 g gab während 3 Stunden bei etwa 160° 0.0256 H_2O , beim Glühen 0.0416 g, woraus Ammoniumoxyd = 0.03004 g Jod = 0.0294.

An. 2. 0.4002 g gab innerhalb 6 Stunden bei 160° im Tiegel einen Verlust von 0.035 g und bei gelindem Glühen einen Rest von 0.267 MoO₃.

An. 3. 0.5008 g gab nach Kochen mit Kalihydrat 0.1006 AmCl, entsprechend 0.0489 Am₂O.

An. 4. 0.4624 g gab 0.046 Jod, Wasser 0.0364 g während kürzerer Zeit bis 170°, 0.0714 bei Glühhitze.

An. 5. 0.162 g gab 0.0154 Jod, H₂O bei 180° 0.0136 und bei Glühhitze 0.0232, woraus 0.0167 Am₂O.

Bei Rechnung nach der Formel: 5Am₂O, J₂O₇, 12MoO₃, 12H₂O ergibt sich:

	<i>Ber.</i>	<i>An. 1</i>	<i>An. 2</i>	<i>An. 3</i>	<i>An. 4</i>	<i>An. 5</i>
5Am ₂ O — 260	— 10.12	— 10.51	—	9.76	(11.10)	— 10.34
12MoO ₃ — 1728	— 67.25	—	66.72	—	—	—
J ₂ — 253.7	— 9.87	— 10.29	—	—	9.94	— 9.50
O ₇ — 112	— 4.36	— 4.54	—	—	4.39	— 4.19
12H ₂ O — 216	— 8.40	— 8.96	8.74	—	(7.87)	— 8.39
	<u>2569.7</u>	<u>100.00</u>				

Also nach der Atomformel:



Die erstens angeführten Analysen gehören der unter b) erwähnten zweiten Krystallform, die letzteren den unter a) beschriebenen Krystallformen.

Calciumhexamolybdänperjodat.

Da wegen der großen Löslichkeit doppelte Zersetzung nicht zur Darstellung dienen konnte, und weil andererseits die gewöhnlich angewandte Methode nicht ganz befriedigende Resultate ergeben hatte, machte ich den Versuch, zuerst aus berechneten Mengen von Ba-Molybdat, Überjodsäure und Molybdänsäure die freie Doppelsäure und daraus durch Sättigen mit Ca-Karbonat das Salz zu bereiten. Das so erhaltene Salz war auch, wie ich beabsichtigt hatte,

a) Normales Calciumsalz.

Die Bildung dieses Salzes nach der genannten Methode ist insofern von besonderem Interesse, weil sich daraus ergibt, daß bei der erwähnten Reaktion wirklich die freie Doppelsäure entsteht.

Erst aus der sehr stark konzentrierten Lösung setzt sich das Salz in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

In Bezug auf die Analyse verdient bemerkt zu werden, daß man hier ganz besondere Vorsicht beim Erhitzen anwenden muß, weil sonst sehr leicht aus dem bei der Zersetzung entstehenden

Ca-Molybdate Molybdänsäure verdampft, und zwar so, daß allem Anscheine nach sogar die ganz freie Säure weit besser der Hitze widersteht. Eine Beständigkeit wie bei den sauren K- und Na-Molybdaten kann man natürlich nicht erwarten. Was aber den Vergleich mit der freien Säure betrifft, so könnte, beiläufig gesagt, die gröfsere Haltbarkeit derselben auf einem mehr oder minder komplizierten Baue ihres Moleküles beruhen. Wäre also das Calciumsalz $\text{Ca} \frac{\text{OMoO}_2\text{O}}{\text{OMoO}_2}$ und die Säure selbst z. B. $\text{O} \frac{\text{MoO}_2\text{O}}{\text{MoO}_2}$, so könnte jedenfalls jenes leichter in feuerfestes CaO_2MoO_3 und flüchtiges MoO_3 , als diese in 2MoO_3 zerfallen. — Übrigens muß man zur Zersetzung des Molybdates am besten mit Soda schmelzen. Kochen mit Am-Karbonatlösung giebt keine guten Resultate.

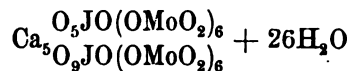
An. 1. Aus 0.3724 g wurde beim Erhitzen im Rohr 0.033 Jod und 0.0692 Wasser erhalten. Der Glührest 0.2538 (68.1%) war offenbar zu niedrig, weil sublimierte Molybdänsäure sich im Rohre vorfand, und also nicht zu verwenden. CaO 0.037 g.

An. 2. 0.3576 g gab bei sehr gelinder Hitze im Tiegel 0.250 g Rückstand und darin 0,0338 CaO.

Nach der Formel: $5\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$:

		Ber.	An. 1.	An. 2.
CaO	— 280	— 9.85	— 9.93	— 9.45
12MoO_3	— 1728	— 60.81	—	— 60.46
J_2	— 253.7	— 8.93	— 8.86	—
O_7	— 112	— 3.91	— 3.90	—
$26\text{H}_2\text{O}$	— 468	— 16.47	— 16.16	—
	<u>2841.7</u>	<u>100.00</u>		

Also nach atomistischer Schreibweise:



b) Unvollständig gesättigtes Calciumsalz.

Wurde zuerst erhalten mit Anwendung des Verfahrens, wie beim Lithiumsalze, nach der Relation: $\text{H}_5\text{O}_5\text{JO} + 6\text{MoO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{CaO}_2\text{CO}$. Als ein Teil noch ungelöst war, gab die stark verdampfte Lösung glänzende dünne Krystallprismen, also viel besser ausgebildet, als im vorigen Falle, und relativ schwieriger löslich.

An. 1. 0.5925 g gab 0.058 Jod entsprechend 0.0836 Sauerstoff. Glührest unsicher wegen zu starker Hitze.

An. 2. 0.4616 g gab bei gelinderer Hitze 0.3368 zum Rückstand, woraus mit Soda 0.0376 CaO.

An. 3. 0.396 g gab nach Schmelzen mit Soda 0.328 CaO und mit Bleizucker 0.648 g Bleimolybdat.

Dieses paßt am besten zu der Formel:

$$4\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 21\text{H}_2\text{O}$$

	Ber.	An. 1	An. 2	An. 3
4CaO — 224 —	8.31 —	—	8.15 —	8.28
12MoO ₃ — 1728 —	64.11 —	—	—	64.40
J ₂ — 253.7 —	9.41 —	9.79 —	—	—
O ₇ — 112 —	4.15 —	4.32 —	—	—
21H ₂ O — 378 —	14.02 —	15.02 —	—	—
	<u>2695.7</u>	<u>100.00</u>		

Das Salz entspräche also, als $\frac{1}{5}$ saures Salz, der Atomformel:



Strontiumnatriumhexamolybdänperjodat.

Aus den gemischten Lösungen vom Na-Salze und Strontiumchlorid setzen sich bald Krystallkrusten ab von aneinander gefügten kleinen Prismen.

An. 0.8355 g gab 0.0713 Jod, 0.103 Wasser und 0.06273 Glührest, woraus 0.165 Sr-Karbonat und 0.0435 Na-Sulphat und mit Abrechnung von den Oxiden 0.4925 MoO₃.

Es entspricht der Formel:

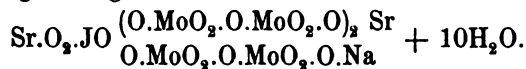
$$4\text{SrO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 12\text{MoO}_3, 20\text{H}_2\text{O}$$

	Ber.	Gef.
4SrO — 414 —	14.13 —	13.86
Na ₂ O — 62 —	2.12 —	2.27
12MoO ₃ — 1728 —	58.98 —	58.95
J ₂ — 253.7 —	8.66 —	8.53
O ₇ — 112 —	3.82 —	3.77
20H ₂ O — 360 —	12.29 —	12.33
	<u>2929.7</u>	<u>100.00</u>
		99.71

Das Salz ist also völlig normal zusammengesetzt, wenn auch das Strontium zu $\frac{1}{5}$ durch Natrium, gleichwie im Calciumsalze bei ebenfalls demselben Wassergehalte Calcium durch Wasserstoff, vertreten ist, nach der einfachen Formel des Ganzen:



oder vollständiger ausgeführt:



Baryumnatriumhexamolybdänperjodat.

Wird aus nicht zu verdünnten Lösungen vom Natriumsalze und Chlorbaryum sogleich gefällt. Mikroskopische dünne Prismen. Sehr schwerlöslich.

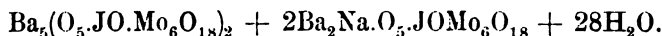
An. 1. 0.462 g gab 0.039 Jod, oder 0.0562 J_2O_7 , woraus, beim Totalverluste 0.0945, $H_2O = 0.0383$. Rest 0.3675.

An. 2. 0.4886 g gab 0.0406 Jod, von $CaCl_2$ gebundenes Wasser 0.041, Glührest 0.3886 und daraus 0.1605 $BaSO_4$ und 0.0174 Na_2SO_4 also mit Abrechnung der Basen 0.2755 MoO_3 .

Dieses entspricht am nächsten dem Verhältnisse:

$9BaO, Na_2O, 2J_2O_7, 24MoO_3, 28H_2O$			
	Ber.	An. 1	An. 2
$4\frac{1}{2}BaO$ — 688.5	— 22.46		— 21.58
$\frac{1}{2}Na_2O$ — 31.0	— 1.01	79.85 — 79.55	— 1.55
$12MoO_3$ — 1728.0	— 56.38		— 56.40
J_2 — 253.7	— 8.28		— 8.44 — 8.31
O_7 — 112	— 3.65	— — 3.72	— 3.66
$14H_2O$ — 252	— 8.22	— — 8.29	— 8.39
	<u>3065.2</u>	<u>100.00</u>	<u>99.89</u>

Atomistisch ließe es sich also schreiben:



Das Salz wäre also in zwei Glieder aufzulösen, das völlig gesättigte und das in dem Strontium-Stadium befindliche. Bemerkenswert ist jedenfalls die gerade Teilung nach zwei Hälften, ganz wie im Kaliumsalze, wenn es in nächster Übereinstimmung mit der Analyse aufgefaßt wird, mit dem einzigen Unterschiede, daß der Platz, welchen in jenem der Wasserstoff einnimmt, in diesem von Natrium eingenommen wird.

Mangannatriumhexamolybdänperjodat.

Aus dem Natriumsalze mit Manganchlorür in konz. Lösung erhalten, setzt sich bald in rhomboëderähnlichen, fast farblosen kleinen Krystallen ab.

An. 0.481 g gab 0.0926 Wasser, 0.040 Jod und 0.3295 Glührest, woraus 0.022 Mn_3O_4 und 0.0745 Na_2SO_4 .

Entspricht am nächsten der Formel:

$2MnO, 3Na_2O, J_2O_7, 12MoO_3, 32H_2O$			
	Ber.	Gef.	
$2MnO$ — 142	— 4.74	— 4.25	
$3Na_2O$ — 186	— 6.21	— 6.78	
$12MoO_3$ — 1728	— 57.64	— 57.49	
J_2 — 253.7	— 8.46	— 8.32	
O_7 — 112	— 3.74	— 3.67	
$32H_2O$ — 576	— 19.21	— 19.25	
	<u>2997.7</u>	<u>100.00</u>	<u>99.76</u>

Der atomistische Ausdruck wäre:



Die Reaktion ist also hier beim Verdrängen der zwei an Überjodsäure gebundenen Natriumatome stehen geblieben. Gleichwie beim Strontiumsalze, wo nur ein Atom Na zurückgehalten ist, kann also der möglichst einfache Bau des Ganzen in einem Moleküle ausgedrückt werden nach der Formel:



Zur nähern Charakterisierung der Hexasäure möchten die beschriebenen Verbindungen einigermaßen hinreichen.

Von dargestellten, aber nicht vollständiger untersuchten Salze nenne ich nur das sehr leicht lösliche, in blafs bläulichen Tafeln krystallisierende Kupfersalz, wie das Calciumsalz mittelst der freien Doppelsäure und dem Karbonate bereitet, und die sehr schwerlöslichen, bis unlöslichen, durch Fällung erhaltenen Silber- und Bleisalze.

Zuletzt bleiben endlich einige Worte übrig in Bezug auf die freie Hexamolybdänüberjodsäure.



Wie schon im vorigen erwähnt, habe ich den Versuch gemacht, mittelst Ba-Molybdat, Schwefelsäure und Überjodsäure nach der Relation: $\text{H}_5.\text{O}_5.\text{JO} + 3\text{Ba}(\text{OMoO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$, also mit der Molybdänsäure in statu nascendi, die freie Säure darzustellen.

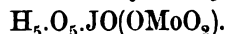
Die so erhaltene Lösung wird bei starker Verdampfung sirupsdick und trocknet zuletzt zu einer durchscheinenden festen Masse ein, ohne jede Spur von krystallinischer Struktur. Unter solchen Umständen konnte die Analyse zu nichts dienen.

Doch könnte es allerdings heissen, das wenigstens eine indirekte Analyse der Säure vorliegt, weil, wie ebenfalls schon erwähnt worden ist, das mittelst der Lösung dargestellte Ca-Salz, wenn auch so leicht löslich, das es nur durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit werden konnte, das vollkommen richtige Verhältnis zwischen Molybdän- und Überjodsäure angezeigt hat.

An der Existenz der Doppelsäure in freiem Zustande kann demnach wohl kaum gezweifelt werden.

B) Monomolybdänperjodate

von der Monomolybdänjodsäure:



Unter den für das Natriumsalz bezeichnenden Reaktionen mußte allerdings diejenige mit Ammoniak vor anderen bemerkenswert

scheinen. Sie hat auch zur Kenntnis einer neuen Klasse von-Molybdänperjodaten geführt, die auch ihrerseits kein geringes Interesse darbieten, wenn ich auch für jetzt nicht Anlaß gefunden habe, weiter darauf einzugehen, als zur möglichst genauen Feststellung des Verlaufes der Reaktion und der Zusammensetzung des entstehenden Produktes.

Ammoniummonomolybdänperjodat.

Wenn die konz. Lösung des Natriumhexasalzes tropfenweise mit Ammoniak versetzt wird, so entsteht eine krystallinische Fällung. Ein unnötiger Überschuss muß natürlich vermieden werden.

Nach dem Wiederauflösen in der Wärme kann das in kaltem Wasser schwerlösliche Salz in viel größeren, öfters federförmig aggregierten Krystallen erhalten werden. Über die Form wird von WEIBULL mitgeteilt:

„Asymmetrisch. Dünne vierseitige Tafeln mit denselben Flächen wie das Kaliumsalz (der Hexasäure. Doch fehlt hier $r \bar{1}01$).

$$a : b : c = 0.6953 : 1 : 0.8662$$

$$A = 97^{\circ} 57' \quad \alpha = 97^{\circ} 7'$$

$$B = 73^{\circ} 42' \quad \beta = 75^{\circ} 30'$$

$$C = 101^{\circ} 41' \quad \gamma = 80^{\circ} 36'$$

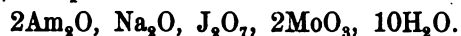
Winkel	Gef.	Ber.
a : p = (100) : (110)	52° 35'*	—
a : b = (100) : (010)	101° 41'*	—
b : q = (010) : (011)	55° 33'*	—
q : c = (011) : (001)	44° 16'	44° 24'
b : o = (010) : ($\bar{1}11$)	52° 32'*	—
a : o = ($\bar{1}00$) : ($\bar{1}11$)	59° 34'*	—
o : q = ($\bar{1}11$) : (011)	35° 24'	35° 39'
p : q = (110) : (011)	58° 14'	58° 4'

„Zeigt in gewissen Zonen durchgehende Ähnlichkeiten mit den K- und Na-Salzen der Hexasäure, wenn es auch nicht mit ihnen isomorph ist.“

Diese Ähnlichkeit ist bemerkenswert als ein Beweis ihrerseits für den geringen Einfluß von der Menge der Molybdänsäure bei sonst entsprechendem Baue.

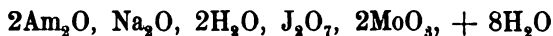
An. 1. Aus 0.3 g wurde erhalten 0.0766 Jod, der ganze Verlust 0.1948, also $H_2O + Am_2O = 0.0844$. Aus dem Glühreste 0.1052 Na_2SO_4 0.0472 mit 0.0206 Na_2O , also 0.0846 MoO_3 .

An. 2. 0.339 g gab nach Zersetzung mit Natron bei Titrierung 0.03458 Am_2O , entspricht am nächsten dem Verhältnisse:



	Ber.	An. 1	An. 2
Na ² O	— 62 —	6.20 —	6.86 —
2MoO ³	— 282 —	28.81 —	28.20 —
J ²	— 253.7 —	25.38 —	25.53 —
O ⁷	— 112 —	11.20 —	11.27 —
2Am ² O	— 104 —	10.40 —	} 28.13 —
10H ² O	— 180 —	18.01 —	
	<u>999.7</u>	<u>100.00</u>	

Nach der meistens befolgten Auffassung der Überjodsäure würde laut obiger Oxydformel eine Verbindung der sogenannten Mesosäure 3H₂O, J₂O₇ oder H₆J₂O₁₀ vorliegen. Wie beim einfachen Na-Perjodate bedenken wir uns nicht, ein in gewöhnlicher Weise hydrosaurer Salz anzunehmen, nach der Formel:



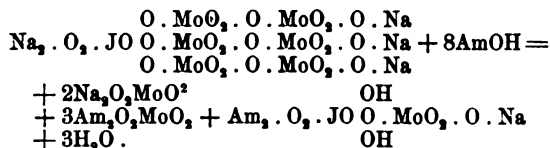
oder atomistisch:



Die bestimmte Verteilung der basischen Radikale wird somit natürlich erklärt.

Die zwei, an der zweibasisch wirkenden Überjodsäure gebundenen Natriumatome sind durch Ammonium verdrängt worden, das einzig rückständige bleibt fortwährend, wie vorher, an Molybdänsäure gebunden (vergl. z. B. die Sr- und Mn-Salze der Hexasäure).

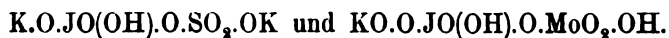
Die Bildungsreaktion läßt sich in folgender einfachen Weise auffassen:



Von den drei additiven Molybdänkettens sind also die zwei vollständig losgerissen, während die dritte nur zur Hälfte zurückbleibt.

Es ergibt sich auch hieraus, wie groß die Ammoniakmenge beim Ausführen der Reaktion eigentlich sein soll. Wohl schützt die Schwerlöslichkeit wesentlich gegen Zerstörung. Ein Überschuss von Ammoniak muß doch immer zuletzt eine vollständige Zersetzung in einfache Perjodate und Molybdate herbeiführen.

Wir finden übrigens, daß die hier fragliche Doppelsäure ganz derselben Art ist, wie die bei der Jodsäure einzig bekannte, indem in beide nur 1Mol.MoO₃ hineingeht. Wir vergleichen mit dem oben angeführten rationellen Ausdrucke z. B.:



Der chemische Bau ist ganz einerlei mit dem einzigen Unterschiede, daß das Jod im Radikale JO einerseits mit sieben, andererseits nur mit fünf Angriffspunkten thätig ist.

Daß die Molybdändoppelsäure mit Überjodsäure auch auf der Molybdänseite ein Alkali-Metall bindet, mit Jodsäure dagegen nicht, wird aus den schwächeren negativen Eigenschaften der Jodsäure natürlich erklärt. Es muß auch darauf beruhen, daß nur die Jodsäure, nicht aber die Überjodsäure, sich auch mit Schwefelsäure kombinieren läßt. Die Schwefelsäure wäre zu kräftig negativ, um für eine Kombination mit der starken Überjodsäure recht passend zu sein.

In Bezug auf die Umsetzungsreaktionen beim Vermischen mit Lösungen von anderen Metallen mag nur bemerkt werden, daß hier viel öfter als bei den Hexaverbindungen sogleich schwerlösliche bis unlösliche Fällungen erhalten werden, wie z. B. nicht nur mit Baryum, Silber und Blei, sondern auch mit Calcium und Kupfer. Das amorph gefällte Calciumsalz wird allmählich krystallinisch.

Von größerem Interesse wären jedenfalls die aus Lösung krystallisierbaren Alkalisalze, für deren Darstellung sich von selbst zwei Methoden darbieten, wie diejenige des beschriebenen AmNa-Salzes, aus einem Hexasalze durch Wegnahme von 5MoO_3 , oder direkt aus den Bestandteilen wie bei den Alkalisalzen der Hexasäure.

Ich habe allerdings Versuche in diesen beiden Richtungen ausgeführt, aber sie noch nicht hinreichend variiert.

Ich beschränke mich für den Augenblick, ein bei diesen Versuchen erhaltenes Zersetzungsprodukt anzuführen, womit ein Beispiel vorliegt von noch einer dritten Klasse von Kombinationen zwischen Überjodsäure und Molybdänsäure:

C) Tetramolybdänperjodate

von Tetramolybdänüberjodsäure $\text{H}_5 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO}(\text{OMoO}_2)_4$.

Ammoniumtetramolybdänperjodat.

Wenn mit dem Ammoniumsalze der Hexamolybdänsäure ganz so verfahren wird, wie in dem oben beschriebenen Falle mit dem Natriumsalze, also bei Zufügung von Ammoniak zu der konz. Lösung, so scheidet sich bald in ähnlicher Weise eine krystallinische Fällung ab.

Das Salz bildet zunächst ganz kleine, nach Wiederauflösung und Krystallisieren größere prismatische Krystalle. Recht schwerlöslich in kaltem Wasser.

An. 1. Aus 0.2972 g erhalten 0.0418 Jod, Glührest (MoO_3) 0.185, Verlust 0.1122.

An. 2. Aus 0.2102 g bei gelindem Glühen im Tiegel 0.0792 Verlust und mit dem Reste 0.131 MoO_3 .

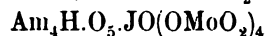
An. 3. 0.4268 g gab mit NaOH 0.0496 AmCl , entsprechend 0.04665 Am_2O .

Pafst am besten zur Formel:

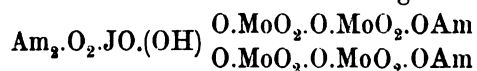
$$4\text{Am}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7, 8\text{MoO}_3, 7\text{H}_2\text{O}.$$

	Ber.	An. 1	An. 2	An. 3
8MoO_3 —	1152.0 —	62.21 —	62.24 —	62.32 —
J_2 —	253.7 —	13.70 —	14.06 —	— — —
O_7 —	112.0 —	6.05 —	6.21 —	37.68 — —
$4\text{Am}_2\text{O}$ —	208.0 —	11.23 —	—	— 10.93
$7\text{H}_2\text{O}$ —	126.0 —	6.81 —	17.49 —	— — —
	<u>1851.7</u>	<u>100.00</u>		

Also nach denselben leitenden Grundsätzen, wie die früher in ähnlichen Fällen angewandten, mit 1 Mol. H_2O als basisch genommen:



oder mit aller Wahrscheinlichkeit rationell ausgedrückt:



Die Reaktion ist also hier viel weniger durchgreifend gewesen, als im vorigen Falle, in dem von den drei Molybdänketten nur die eine weggerissen worden ist.

Weil also von den drei, vorher an Molybdän gebundenen Hydroxylen das eine wiederum unmittelbar der grundlegenden Säure selbst gehört, so kann der Einfluss derselben auf die Basizität sich wiederum unmittelbar geltend machen. Die Tetramolybdänüberjodsäure wird gegen Alkalimetalle eine normal vierbasische Säure, gleichwie aus ähnlichen Gründen die Monomolybdänüberjodsäure eine normal dreibasische Säure, zum Unterschiede von der für beide als Ausgangspunkt dienenden normal fünfbasischen Hexasäure.

Man könnte sich nun allerdings denken, dafs als weitere Zeretzungsprodukte der Hexasäure sich möglicherweise auch die je nach dem Baue in verschiedener Weise basischen Di-, Tri- und Pentasäuren erhalten lassen können.

Ich muß doch für den Augenblick diese und ähnliche Fragen unerörtert bleiben lassen.

Obgleich wohl einsehend, daß zur vollständigen Kenntnis der fraglichen Kombinationen zwischen Überjodsäure und Molybdänsäure noch vieles übrig bleibt, habe ich doch geglaubt, mit Rücksicht auf die besonderen Aufgaben, die ich mir von Anfang an vorgelegt hatte, die Untersuchung wenigstens insofern zu einem gewissen Abschluß gebracht zu haben, daß es hinreichenden Anlaß gegeben hat, über meine bis jetzt gewonnenen Erfahrungen Mitteilung zu machen.

So kann man wohl kaum leugnen, daß die beschriebenen Doppelsäuren der Überjodsäure sich ganz augenfällig als Doppelsäuren des siebenatomigen Jodes zu erkennen geben.

Wenn aber dieses als unbestrittene Thatsache genommen wird, so möchten sie auch andererseits als besonders augenfällige und einfache Beispiele gelten können für die Doppelsäuren im allgemeinen, über deren atomistischen Bau kein Zweifel obwaltet, während zu gleicher Zeit der hohe Atomwert der als Grundlage dienenden Säure in Bezug auf die Konstitution und die darauf beruhende chemische Thätigkeit Verhältnisse hervorruft, die bei anderen sonst ähnlich wirkenden Säuren nicht in derselben Weise vorkommen können. Die einfache Gesetzmäßigkeit, die ich Anlaß gefunden hatte, als überhaupt für die Überjodsäure bezeichnend anzusehen, hat sich allerdings durch das Studium ihrer Doppelsäuren nur weiter bestätigt.

Ohne Rücksicht auf das Verhalten zur Wolframsäure, welches ich hier ganz unberührt gelassen habe, hoffe ich, durch fortgesetzte Untersuchung das wesentlich noch Fehlende in Bezug auf die Kombinationen mit Molybdänsäure einigermaßen ergänzen zu können.

Nachschrift.

Nach dem Abfassen des im vorigen mitgeteilten Aufsatzes habe ich zur Ergänzung desselben in gewissen Teilen einige Versuche teils nach veränderten Methoden wiederholt, teils von neuem ausgeführt, deren Ergebnisse, wenn sie auch meistens nur negativer Natur sind, ebenfalls hier angeführt werden mögen.

In Bezug auf die Monomolybdänüberjodsäure habe ich also die entscheidenden Beweise liefern können, daß Verbindungen derselben sich auch direkt aus ihren Bestandteilen darstellen lassen.

Wenn man also Na-Perjodat mit Molybdänsäure und Na-Karbonat nach der Relation $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{JO} + \text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}_2\text{CO}$ in gewöhnlicher Weise behandelt, so wird bei gehöriger Vorsicht, wenn

auch schwieriger als mit 6MoO_3 , Lösung erhalten. Weil aber das aus der Lösung sich ausscheidende Natriumsalz nicht mit genügender Deutlichkeit krystallisierte, zog ich es vor, um Zeit zu gewinnen, durch Zusatz von Am-Nitrat das schwerer lösliche und beim Umkrystallisieren wohl krystallisierende Ammoniumsals darzustellen und durch Analyse zu prüfen.

Bei der Analyse des mit Am-Nitrat abgeschiedenen Salzes wurde erhalten:

Aus 0.2144 g beim Erhitzen im Tiegel Glührest 0.0752 und Verlust 0.1392, entspr. 35.08 und 64.92 %.

Diese Zahlen stimmen so genau mit der Zusammensetzung des im vorigen erwähnten Natrium-Ammoniumsals der Monomolybdänsäure, daß ich es nicht der Mühe wert fand, wie sonst meine Absicht gewesen war, eine vollständige Analyse auszuführen.

Daß übrigens im Glühreste ein Natriumsalz und nicht freie Molybdänsäure vorlag, war aus seiner leichten Schmelzbarkeit ohne Spur von Verdampfung zu ersehen.

	Ber.	Gef.
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$	— 35.01	— 35.08
$\text{J}_2\text{O}_7, 2\text{Am}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$	— 64.99	— 64.92

Das zuerst durch Zersetzung der Hexasäure erhaltene Monosalz läßt sich also ohne diesen Umweg direkt erhalten.

Besonders bemerkenswert ist es ferner, daß ich auch beim Versuche ein Di-Molybdänerjodat darzustellen, indem ich bei ähnlichem Verfahren in das schwerlösliche Ammoniumsals überführen wollte, wiederum dasselbe gemischte Monosalz erhielt.

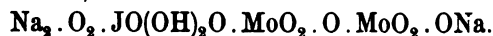
Die nach der Relation $\text{Na}_2\text{H}_3 \cdot \text{O}_5 \cdot \text{JO} + 2\text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ (4MoO_3 auf $1\text{J}_2\text{O}_7$) erhaltene Lösung gab mit Am-Nitrat ein beim Umkrystallisieren wohl krystallisierendes Salz, bei dessen Analyse erhalten wurde:

Aus 0.315 g Salz 0.0799 Jod, 0.1098 Glührest und 0.2052 Verlust.

Nach der Formel: $\text{Am}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{JO}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$.

	Ber.	Gef.
$\text{Na}_2\text{O}, 2\text{MoO}_3$	— 35.01	— 34.86
J_2O_7	— 36.58	— 36.55
$2\text{Am}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$	— 28.41	— 28.59

Es hindert allerdings nichts, daß in der Lösung wirklich ein Di-Salz existiert hat, etwa nach der Formel:



wenig nützen, darüber zu grübeln. Um Doppelsäuren im eigentlichen Sinne des Wortes handelt es sich jedenfalls nicht. Übrigens finden sich auch bezüglich der Phosphorsäure Litteraturangaben über in ähnlicher Weise jeder Regel trotzendes Zusammenhäufungen mit den fraglichen Metallsäuren, wie: $15K_2O, 6Am_2O, 2P_2O_5, 60MoO_3 + 12H_2O$ ¹

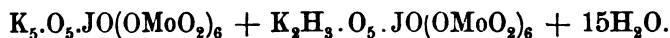
b) Krystallprismen:

0.7666 g gab 0.072 Jod, Wasser 0.0846, Glührest 0.5782 und daraus 0.1694 K_2SO_4 .

Entspricht am nächsten der Oxydformel:

	$7K_2O,$	$2J_2O_7,$	$24MoO_3,$	$33H_2O.$
		Ber.	Gef.	
$3\frac{1}{2}K_2O$	—	329.91	—	12.12 — 12.41
J_2O_7	—	365.70	—	13.46 — 13.55
$12MoO_3$	—	1728.00	—	63.51 — 63.02
$16\frac{1}{2}H_2O$	—	297.00	—	10.91 — 11.03
		2720.61		100.00

was sich rationell ausdrücken läßt durch die Formel:



Das Salz wäre demnach ein Hexamolybdänperjodat. Nur ist etwas mehr Kalium durch Wasserstoff ersetzt, als in dem früher beschriebenen Kaliumsalze ($\frac{3}{10}$ statt $\frac{1}{10}$) und zu gleicher Zeit der Wassergehalt etwas höher (15 statt 12 Mol.)

Die Reaktion ist also am Ende bei der Bildung eines gewöhnlichen Hexamolybdänsalzes stehen geblieben, statt, wie es immer als möglich erscheinen mußte, durch Anlagerung von 4 Molybdänketten zu dem Monokaliumperjodat (mit 2 At. extraradikale O oder, was einerlei ist, 4OH) ein Oktomolybdänsalz entstehen zu lassen; dieses könnte allerdings darauf hindeuten, daß eigentlich nur die drei Hydroxyle der negativen Seite einen besonderen Anlaß finden, sich durch Molybdänsäure zu verstärken, die zwei, einem Alkalimetall von vornherein mehr angepaßten viel weniger. Die vierte Molybdänkette wäre demnach viel loser angebunden, weil das Alkalimetall sehr leicht direkt an Jodsauerstoff treten kann.

Aber die Steigerung des Molybdängehaltes kann ebensowohl darauf beruhen, daß sich die Molybdänketten verlängern, und zwar vielleicht am ehesten, wenn auf die drei zweigliedrigen Ketten der Hexasäure gleichzeitig drei MoO_3 einwirken.

Ich machte also endlich den Versuch, aus dem gewöhnlichen Natriumperjodate mit $9MoO_3$ und $1\frac{1}{2} Na_2CO_3$ (18 MoO_3 auf 1 J_2O_7)

¹ SELIGSOHN, *Journ. pr. Chem.* 67. 470.

die Enneamolybdänsäure zu bereiten, und wirklich schien alles darauf zu deuten, dafs hier besserer Erfolg zu erwarten war, indem nicht nur ohne Schwierigkeit Lösung eintrat, sondern auch beim Abdampfen auf dem Wasserbad bis zu starker Konzentration jede merkbare Zersetzung ausblieb. Die deutlich rhomboëdrische Form der aus der Lösung sich absetzenden grofsen Krystalle gab zuerst Anlaf, auch in diesem Falle das endliche Auftreten des gewöhnlichen Hexasalzes zu befürchten. Die Analyse liefs über diesen Erfolg der Reaktion keinen Zweifel übrig.

Bei der Analyse wurde erhalten:

Aus 0.4562 g Salz, 0.0385 Jod, 0.0919 H₂O, 0.1492 Gesamtverlust und 0.307 Glührest.

Nach der Formel für das zuerst beschriebene Natriumhexamolybdänperjodat:



	Ber.	Gef.
5Na ₂ O, 12MoO ₃	— 67.58	— 67.30
J ₂ O ₇	— 12.13	— 12.16
34H ₂ O	— 20.29	— 20.15

Bemerkenswert ist die völlige Reinheit des Hexasalzes, obgleich die Krystalle ohne Umlösung, nur mit Löschpapier abgetrocknet, analysiert wurden. Die molybdänreiche Mutterlauge gab beim Eintrocknen eine krümliche, unkrystallinische Masse, womit nichts zu machen war.

Auch hier ist also das Hexasalz das Endresultat der Einwirkung geworden. Die mehr als zweigliedrigen Molybdänketten können sich, wenigstens unter den hier fraglichen Umständen, nicht bleibend erhalten.

Wie ich schon in der Einleitung, ehe ich noch diese besonderen Versuche gemacht hatte, rücksichtlich der allgemeinen Verhältnisse beiläufig bemerkte, ist hier von Erscheinungen die Rede, mit welchen wir nicht weiter kommen können, als zum Feststellen des tatsächlich Gegebenen. Über den näheren Grund läfst sich nichts sagen, weshalb das Hyperjodicum, wenn es, gleichwie immer das Jodicum, nur mit einem Hydroxyle wirkt, ebenfalls nur ein einzelnes Mol. MoO₃ additiv aufnimmt, dagegen, wenn drei Hydroxyle in Wirkung treten, wie es scheinen mufs, unwillkürlich Molybdänketten von zwei Gliedern bindet. Es sind dieses übrigens Erscheinungen, die sich auch bei der Phosphorsäure und Arsensäure, wenn auch in etwas anderer Weise wiederholen, indem unter

denselben äußeren Umständen von vornherein gewisse Verbindungsformen, wie $3R_2O, P_2O_5, 5MoO_3$ und $3R_2O, As_2O_5, 6WO_3$, als die entschieden vor anderen normalen aufzutreten scheinen.

Es ist also durch diese später angeführten Versuche keineswegs etwas eigentlich Neues an den Tag gebracht, oder das Gebiet der Molybdänperjodate in irgend einer Weise erweitert worden. Der einzige positive Gewinn wäre die Bestätigung, und zwar in einigen nicht unwichtigen Punkten, für das früher Beobachtete.

Endlich bliebe noch die Möglichkeit, daß der Dodekamolybdänphosphorsäure entsprechend, in stark saurer Lösung molybdänreichere Doppelsäuren gebildet werden könnten. Daß aber hier nicht, wie es für die Phosphorsäure so bezeichnend ist, in der salpetersauren Flüssigkeit schwerer lösliche, geschweige denn unlösliche Salze entstehen, muß nicht nur die Wahrscheinlichkeit eines ähnlichen Reaktionsverlaufes verringern, sondern vor allem auch die Scheidung der Produkte, wie überhaupt die chemische Bestimmung in hohem Grade erschweren. Versuche in dieser Richtung sind deshalb auch erfolglos geblieben.

Lund, Anfang Dezember 1891.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.

Von A. PICCINI.¹

Mit vier Figuren im Text.

I. Mitteilung.

SCHÖNN,² WERTHER,³ FAIRLEY⁴ und andere erkannten, daß die Molybdänsäure und die Wolframsäure mit Wasserstoffsperoxyd reagierten. In neuerer Zeit erhielt BAERWALD,⁵ als er gewöhnliches molybdänsaures Ammonium in Wasserstoffsperoxyd auflöste, eine gelbe, im monoklinen System krystallisierende Substanz; er analysierte sie, ohne ihre Formel abzuleiten, und behielt sich vor, auf den Gegenstand zurückzukommen. Am sechsten April dieses Jahres reichte PÉCHARD der französischen Akademie eine Note ein, in welcher er zwei gelbe, krystallisierte Produkte beschrieb; das eine war aus Kaliumtrimolybdat ($K_2O, 4H_2O, Mo_3O_7$), das andere aus gewöhnlichem Ammoniummolybdat [$(NH_4)_2O, 4H_2O, Mo_3O_7$] durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd erhalten.⁶ Später beschrieb derselbe Autor seine Erfahrungen über die Wolframate, welche ihn zu höheren, dem Heptoxyd entsprechenden Verbindungen führten. In diesen Tagen endlich behandelte CAMMERER⁷ die Molybdänsäure und Wolframsäure mit Wasserstoffsperoxyd und erhielt $2MoO_3, H_2O, H_2O_2$, beziehungsweise WO_3, H_2O, H_2O_2 .

Am fünften April dieses Jahres — ich bemerke: einen Tag vor PÉCHARD — reichte ich der Accademia dei Lincei eine Note⁸ ein über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf normales fluo-oxy-molybdänsaures Kalium, beschrieb die erhaltene Verbindung, welcher ich die Formel $MoO_3Fl_2, 2KFl, H_2O$ beilegte, und machte ausdrücklich darauf aufmerksam, in welcher eigentümlicher Weise sie sich in der Hitze — im trockenen Vacuum — zersetzt und mit übermangensaurem Kalium in saurer Lösung reagiert. In derselben Note wies ich auch darauf hin, daß ich eine neue Verbindung erhalten habe, als ich normales fluo-oxywolframsaures Kalium mit

¹ Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

² Z. anal. Chem. 9. 330. ³ Journ. pr. Chem. 88. 175.

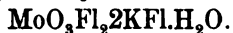
⁴ Journ. chem. Soc. (1877) 142. ⁵ Ber. chem. Ges. 17. 1206.

⁶ Compt. rend., 112. 720. ⁷ Chem.-Zeit. 15. 957.

⁸ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei — Sitzung vom 5. April 1891.

Wasserstoffsperoxyd behandelte, und behielt mir die Fortsetzung der Untersuchung vor. Ich glaube, trotz der Publikation PÉCHARDS, über die zuletzt ausgeführten Experimente berichten zu dürfen, erstens, weil meine Mitteilungen den seinigen um einen Tag vorangingen, zweitens, weil meine Resultate von denjenigen PÉCHARDS abweichen, und drittens, weil ich — anstatt wie alle meine Vorgänger mit den freien Säuren, oder ihren Sauerstoffsalzen zu operieren — die Oxyfluoride, oder die Fluoride in Anwendung brachte. Und von denjenigen Fluorverbindungen, welche den Sauerstoff in demselben Zustand enthalten, in dem er sich im Wasserstoffsperoxyd befindet, sind die einzig bisher bekannten diejenigen des Titans,¹ welche ich vor vielen Jahren dargestellt habe.² Die Reaktionen, deren ich mich damals bedient habe, habe ich nicht auf andere Elemente ausdehnen können; letztere sind gleichwohl im stande, Fluorverbindungen einer höheren, als der gewöhnlichen Valenzstufe zu bilden, wenn ihre normalen Fluoride, oder Doppelfluoride mit Wasserstoffsperoxyd behandelt werden. Dieses geht aus den von mir mit Molybdän, Wolfram Niob und Tantal angestellten Versuchen hervor.

Fluoxpermolybdänsaures Kalium



Ich habe mir zunächst Molybdänsäureanhydrid dargestellt, indem ich gewöhnliches, durch Krystallisation gereinigtes Ammoniummolybdat calcinierte, und habe dasselbe darauf mit völlig silicium-reicher Flufssäure und mit mehrfach umkrystallisiertem Fluorkalium behandelt. Das so erhaltene fluoxymolybdänsaure Kalium wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, da es ein wenig Fluorwasserstoffsäure enthielt. Das Produkt sah sehr schön aus und hinterließ beim Glühen einen Rückstand von 79.2% (berechnet für $\text{Mo}_2\text{Fl}_2\text{.2KFl.H}_2\text{O}$ — 79.3). Ich löste es in der Wärme in Wasserstoffsperoxyd auf (letzteres erhielt ich etwa 4prozentig, indem ich Baryumsperoxydhydrat, nach BRODIES Methode⁹ gereinigt, mit Schwefelsäure sättigte) und erhielt eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen rein gelbe, glänzende Platten abschieden. Diese wurden von neuem in der Wärme in verdünnterem Wasserstoff-

¹ *Gazz. chim.* 14. 38; 17. 479. *R. Accademia dei Lincei.* Verhandlungen September 1885.

² *Ann. Ch. Pharm.* 3. Suppl.-Band 204.

superoxyd aufgelöst, der abermaligen Krystallisation überlassen, dann mit reinem Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet. Die trockene Verbindung hält sich unverändert an der Luft und verliert auch im Laufe vieler Wochen gar nicht an Gewicht; sie ist wenig in kaltem Wasser, sehr in warmem Wasser löslich; auf 100° erhitzt, verliert sie an Gewicht, indem sie Wasserdämpfe von neutraler Reaktion entwickelt und ihre Farbe behält; über 100° wird sie dunkler gelb, bis sie oberhalb 150° anfängt, Sauerstoff zu verlieren und sich allmählich zu entfärben. Wenn man sie vorsichtig an der Luft erhitzt, verwandelt sie sich in eine weisse Substanz, welche in der Glühhitze schwitzt und beim Abkühlen zu Pulver zerfällt. Es ist dies eine bekannte Eigenschaft des neutralen molybdänsauren Kaliums K_2O, MoO_3 . Wenn das Erhitzen statt dessen in sorgfältig getrocknetem Vacuum ausgeführt wird, so erhält man eine weisse Substanz, welche bei dunkler Rotglut schmilzt, beim Abkühlen — je nach der Geschwindigkeit, mit welcher dasselbe erfolgt — mit gröfserer, oder geringerer Gewalt fortgeschleudert wird und die Zusammensetzung $MoO_2, Fl_2, 2KFl$ hat.

In der gelben, in Blättchen krystallisierenden Verbindung ist vorhanden: Wasser, Molybdän, Kalium, Fluor und Sauerstoff — letzterer in demjenigen Zustand, in welchem er sich im Wasserstoff-superoxyd findet: in der That giebt die Substanz, wenn sie zuvor entwässert und dann im trockenen Vacuum erwärmt wird, reinen Sauerstoff ab und, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, reduziert sie energisch unter Sauerstoffentwicklung übermangansaures Kalium. Die quantitative Analyse wurde nach verschiedenen Methoden und auf vollkommenste Art und Weise ausgeführt, da es mir von grossem Interesse erschien, mit möglichster Sicherheit den Typus festzustellen, welchem diese neue Verbindung angehört — um so mehr, als man sie bei ihrem grossem Krystallisationsvermögen und bei ihrer geringen Löslichkeit leicht rein erhält

Das Wasser wurde bestimmt durch Ermittlung des Gewichtsverlustes, welchen die Substanz beim Erwärmen auf 100° erleidet; das Fluor wurde nach der Methode von PENFIELD¹ bestimmt. Für Molybdän und Kalium wurde der Glührückstand gewogen; einmal wurde in diesem Rückstand ersteres als Ag_2MoO_4 und letzteres als K_2SO_4 ermittelt. Für den aktiven Sauerstoff kamen zwei Methoden in Anwendung, welche identische Resultate lieferten: das Erhitzen

¹ *Chem. News.* April 1879.

im Vacuum und die Zersetzung mit übermangansaurem Kalium. Ein Plantinschiffchen, welches die bei 100° getrocknete und gewogene Substanz enthielt, wurde in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas eingeführt, welches mit einer SPRENGEL'Schen Pumpe kommunizierte und mit einem Schwefelsäurerezipienten in Verbindung stand. Dasjenige Ende des Rohres, durch welches das Schiffchen hineingeschoben wurde, verschloß man mit einem einfach durchlöchernten Gummistopfen, in welchen eine mit Hahn versehene Glasröhre eintrat; auf diese Weise konnte man das Vacuum nach Belieben aufheben. Man begann mit der Herstellung des Vacuums und überließ dann den Apparat einige Zeit sich selbst zu dem doppelten Zweck: um zu sehen, ob er sich vollkommen unverändert hielt, sowie um auch die letzten geringen Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, welche die Entwicklung von Fluorwasserstoff verursacht haben würden. Dann erwärmte man äußerst langsam, bis das Rohr schliesslich dunkle Rotglut erreichte, und sammelte das sich allmählich entwickelnde Gas über Quecksilber. Die Abkühlung erfolgte mit möglicher Langsamkeit, inzwischen aspirierte die Pumpe die letzten Gasspuren. Nachdem sich der Apparat wieder mit Luft gefüllt hatte, wurde die Röhre geöffnet und das Schiffchen herausgezogen, um es wieder zu wägen; währenddessen wurden rasch einige Feuchtigkeitsspuren von der im Schiffchen enthaltenen Substanz absorbiert, und dann ist es nötig, sie auf 100°, oder im trockenen Vacuum zu erhitzen und die Wägungen so lange zu wiederholen, bis man zu konstanten Zahlenwerten gelangt. Andererseits brachte man in die Röhre, welche den Sauerstoff enthielt, einen Tropfen Wasser, ließ das Gasvolumen unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln ab und reduzierte es auf den Normalzustand. Es hätte genügt, die Übereinstimmung zwischen dem Gewichtsverlust und dem Gewicht des aufgefangenen (als Sauerstoff betrachteten) Gases festzustellen, um seine Natur nachzuweisen; nichtsdestoweniger wollte ich auch mit Kaliumpyrogallat absorbieren und seine Verbrennungseigenschaften nachweisen. Außerdem wurde bei einem Versuche der im Schiffchen gebliebene Rückstand an der Luft geglüht und im Wasser gelöst.

In dieser Lösung wurden Kalium und Molybdän nach der oben genannten Methode bestimmt. So wurden in derselben Menge der Verbindung auf einfache und elegante Weise Molybdän, Kalium, Wasser, aktiver Sauerstoff und indirekt auch Fluor bestimmt. Die so für Sauerstoff erhaltenen Zahlen werden bestätigt durch die Ergebnisse der Versuche mit Kaliumpermanganat, wenn diese richtig

angestellt werden. Vor allen Dingen nämlich darf die schwefelsaure Lösung der gelben Substanz, welche mit Permanganat behandelt werden soll, nicht in ein Platingefäß gebracht werden, da sonst immer zu niedrige Zahlen resultieren, und zwar um so mehr, je größer — für eine gegebene Substanzmenge — das Flüssigkeitsvolumen, oder je größer die von der Flüssigkeit benutzte Metalloberfläche ist. Ich habe Porzellingefäße angewendet und ausgezeichnete Resultate erhalten, wenn ich, anstatt die Kaliumpermanganatlösung allmählich der schwefelsauren Lösung der Substanz zuzufügen, das Permanganat (nahezu die berechnete Menge) in das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser brachte, in diese Lösung ganz vorsichtig und langsam die Substanz fallen liefs und nach Beendigung der Reaktion noch so viel Permanganat zusetzte, dafs in der Flüssigkeit eine dauernde rosa Färbung entstand.

- I. 1.0346 g Substanz verloren bei 100° 0.0589 g
- II. 1.0729 g " " " " 0.0614 g.
- III. auf 0.1733 g wurden 15 ccm $\frac{1}{20}$ Normal-Ammoniaklösung genommen.
- IV. auf 0.1833 g wurden 15.6 ccm $\frac{1}{20}$ Normal-Ammoniaklösung genommen.
- V. 0.7362 g gaben 0,5525 g neutrales Kaliummolybdat.
- VI. 0.8914 g entfärbten 56.2 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Permanganatlösung.
- VII. 0.5803 g entwickelten 24.9 ccm Gas bei 9° und 657.5 mm Druck.
- VIII. 0.8930 g gaben 0.6706 g neutrales Kaliummolybdat, aus welchem 1.0618 g Silbermolybdat erhalten wurden.
- IX. 0,6311 g verloren bei 100° 0.0361 g und entwickelten im Vacuum 26.7 ccm Sauerstoff bei 11.1° und 667.2 mm Druck und hinterliessen einen Rückstand von 0.5629 g, aus welchem 0.7714 g Ag_2MoO_4 und 0.3482 g K_2SO_4 erhalten wurden.

Diese Zahlen führten zu folgender Formel :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Mittel	
Mo = 96	30.38	—	—	—	(30.26)	—	—	(30.35)	31.20	30.60	
O ² = 32	10.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
O = 16	5.07	—	—	—	—	5.04	5.14	—	5.10	5.09	
Fl ⁴ = 76	24.05	—	24.66	24.25	—	—	—	—	—	24.45	
K ² = 78	24.68	—	—	—	—	—	—	—	24.73	—	
H ² O = 18	5.70	5.69	5.72	—	—	—	—	—	5.72	5.71	
<hr/>											
$\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl.H}_2\text{O}$	= 316	100,00									
$\text{K}_2\text{O.MoO}_3$ %	= 75,35	—	—	—	75.04	—	—	75.30	75.28	75.20	

Die Resultate des IX. Versuches können auch folgendermaßen dargestellt werden.

Gefunden		Berechnet für MoO ³ Fl ² .2KFl.H ² O
H ² O	5.72	5.70
O	5.10	5.07
MoO ³ Fl ² .2KFl	89.19	89.23
	100.01	100.00

und daraus geht die Genauigkeit der Analysen noch deutlicher hervor.

Das fluoxypermoxybdänsäure Kalium widersteht nicht nur der Einwirkung des Wassers, aus welchem es, wie gesagt, unverändert auskrystallisiert, sondern wird nicht einmal von Fluorwasserstoffsäure zersetzt, selbst wenn letztere konzentriert angewandt wird; vielmehr löst es sich darin leichter als in Wasser, und diese Lösung zeigt eine intensiv gelbe Farbe, aus der sich Krystallblättchen absetzen, die hin und wieder eine Länge und Breite von mehreren Millimetern erreichen. Dieselben sind gelb, durchsichtig und stark glänzend, und besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die Blättchen, welche man aus der wässerigen Lösung erhält.

Es ergab nämlich die Untersuchung folgendes:

0.3547 g dieser Krystalle verloren bei 100° 0.0205 g und hinterließen beim Glühen 0.2667 g Rückstand.

Also in % ausgedrückt:		Berechnet für:
Gefunden		MoO ₃ .Fl ₂ .2KFl.H ₂ O
H ₂ O	5.77	5.70
K ₂ O.MoO ₃	75.24	75.35

Die Untersuchung dieser Krystalle hatte der Prof. BUCCA die Liebenswürdigkeit zu übernehmen. Derselbe teilte mir folgendes Resultat mit:

„Monoklines System:

$$a : b : c = 1.23941 : 1 : 1.199282$$

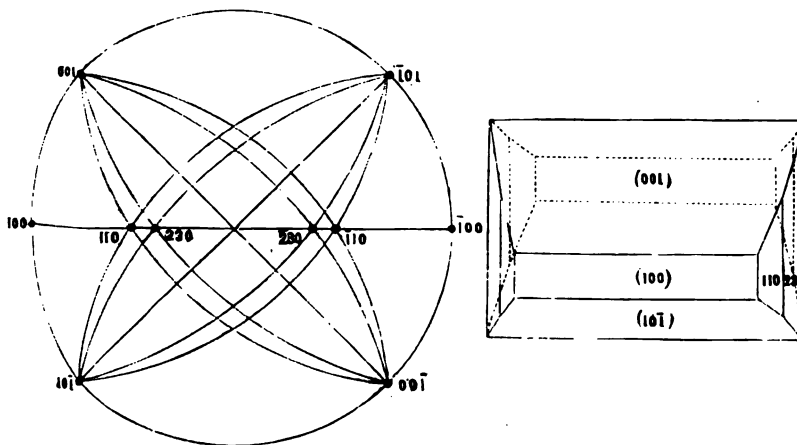
$$\beta = 50^{\circ} 28'$$

Die beobachteten Formen sind [100] [001] [101] [110] [230]:

Das Pinacoïd ist oft sehr stark entwickelt und giebt alsdann dem Krystalle tafelähnliches Aussehen. Die Flächen des Prismas [110] besitzen starken Glanz, dagegen sind die der Pinacoïde [101] und [101] parallel nach der y-Axe gestreift.

Gemessen					
Flächen	n	Winkel		Im Mittel	Berechnet
(100) (110)	7	43° 32'	43° 45'	43° 42' 30"	•
(100) (10 $\bar{1}$)	5	38° 26'	38° 30'	38° 27'	•
(100) (001)	4	50° 20'	50° 32'	50° 28'	*
(100) (230)	3	54° 45'	54° 59'	54° 54'	54° 41' 11"
(001) (110)	5	62° 35'	62° 45'	62° 38' 30"	62° 36' 18"
(10 $\bar{1}$) (230)	3	62° 50'	63° 2'	62° 58'	62° 36' 18"
(001) (230)	2	68° 19'	68° 35'	68° 29'	68° 24' 43"
(10 $\bar{1}$) (110)	2	55° 20'	55° 32'	55° 26'	55° 31' 13"

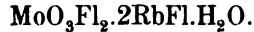
Die Substanz ist gelb, sehr durchsichtig, spaltet sich schwer nach dem Pinacoïd [100]. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu [010]. Eine optische Axe erscheint fast vollständig normal zu der Fläche [100]. Die spitze Bisektrix bleibt zwischen dem stumpfen Winkel β und bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von ca. 20°.



Vergleicht man diese Krystalle mit den, allerdings trimetrischen des normalen $\text{MoO}_2\text{Fl}_2\text{2KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, so fällt die Ähnlichkeit vieler Winkel auf, und orientiert man sich auf gleiche Weise, so findet man, daß sie geometrisch isomorph sind. Es ist dieses der erste Fall, in welchem der Isomorphismus zwischen normalen Verbindungen (von gewöhnlicher Sättigungsstufe) und den Verbindungen, welche dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechen, nachgewiesen wurde, was um so mehr Aufmerksamkeit verdient, als wir durch die Untersuchungen von MAURO und SCACCHI wissen, daß das Fluooxydsubmolybdat

$\text{MoOF}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem normalen fluoxymolybdänsauren Kalium isomorph ist.

Fluoxypermolybdänsaures Rubidium



Ich begann damit, mir eine kleine Quantität (etwa 20 g) Rubidiumchlorid zu reinigen, welches ich von der Firma TROMMSDORFF bezogen hatte, und erhielt zuletzt circa 11 g, welche bei der Analyse 110.7% Rb_2SO_4 ergaben (berechnet für RbCl 110.3). Davon nun machte ich mir eine Lösung in Wasserstoffhyperoxyd, welche ich in fluorwasserstoffsäure Lösung von Molybdänsäure goss, und hielt hierbei das Verhältnis $\text{Mo} : 2\text{Rb}$ inne.

Ich bekam eine Flüssigkeit von gelber Farbe, welche beim Verdampfen auf dem Wasserbade kleine, gelbe, spitze, meist gruppenweise angeordnete Krystalle¹ lieferte. Diese letzteren löste ich nun neuerdings in heißem Wasserstoffsuperoxyd, welches eine Spur Fluorwasserstoffsäure enthielt, und erhielt beim Abkühlen gelbe, glänzende, an der Luft unveränderliche Blättchen, die sich leicht in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure lösten. Die Lösung zeigte eine intensiv gelbe Farbe. Aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung wurden gelbe Prismen erhalten, die noch dünner sind, als die entsprechende Kaliumverbindung, jedoch goniometrisch bestimmbar waren.

Das Resultat der von Prof. BUCCA vorgenommenen Untersuchung ist folgendes:

„Monoklines System:

$$a : b : c = 1.27415 : 1.206190$$

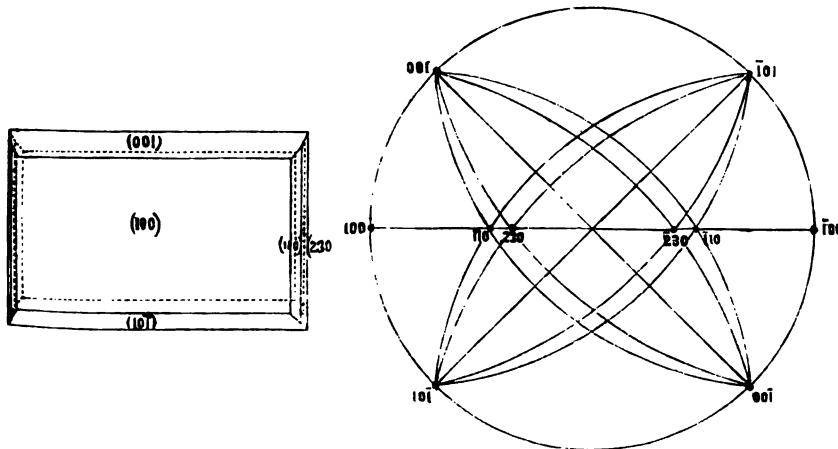
$$\beta = 49^\circ 39' 47''$$

Die beobachteten Formen sind $[100]$, $[001]$, $[10\bar{1}]$, $[110]$, $[230]$. Die Krystalle sind infolge der starken Entwicklung des Pinacoïds $[100]$ zu ganz feinen Blättchen geworden.

¹ DELAFONTAINE beschreibt ein normales fluoxymolybdänsaures Rubidium, dem er irrtümlicherweise die Formel $2\text{RbFl} \cdot \text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ giebt (*Arch. Sc. gen.* **30**, 1867). Bei der Lektüre seiner Abhandlung findet man auch ohne weiteres, daß seine Rechnungen unrichtig sind, wie dies übrigens auch im Handbuch für anorganische Chemie von GMELIN KRAUT, Vol. II, 2. Pag. 216, bemerkt ist. Ich habe dieses Salz in Händen gehabt, und einige Analysen, die ich damit anstellte, führten mich zu einer Formel, die von derjenigen DELAFONTAINES sehr verschieden ist. Doch kann ich mich hierüber nicht weiter auslassen, da ich sonst in das Untersuchungsgebiet des Prof. MAURO eingreifen würde, der bei seinen äußerst interessanten Studien über Fluoroxyverbindungen des Molybdäns schon Gelegenheit hatte, andere Arbeiten DELAFONTAINES über Molybdänoxyfluoride zu wiederholen und zu berichtigen. (*Gazz. chim.* **18**, 120).

Flächen	Gemessen			Berechnet	
	n	Winkel			im Mittel
(100) (110)	4	44° 6'	44° 15'	44° 9' 49"	*
(100) (101)	3	37° 47'	38° 14'	38° 8'	*
(100) (001)	2	49° 47'	50° 3'	49° 59'	49° 39' 47"
(100) (230)	3	55° 25'	55° 45'	55° 32'	*
(001) (230)	3	68° 20'	68° 50'	68° 43'	68° 30' 49"

Die Krystalle sind gelb, vollständig durchscheinend, aber ihre Kleinheit gestattet keine andre Beobachtung, als die Konstatierung einer der optischen Axen, die fast normal zu (100) verläuft, wie beim Kaliumsalze.



Die Ähnlichkeit der Winkel des fluoxypermolybdänsauren Kaliums mit denen des fluoxypermolybdänsauren Rubidiums beweist uns ihren Isomorphismus, der ja von vornherein anzunehmen war, wenn man die chemische Natur dieser beiden Verbindungen berücksichtigt.“

Dieses Fluoxysalz löst sich in kaltem Wasser etwas reichlicher als die entsprechende Kaliumverbindung. Die heiß gesättigte Lösung zeigt eine tief dunkelgelbe Farbe und beim Abkühlen scheiden sich Krystalle in großer Menge ab; mit Schwefelsäure angesäuert reduziert sie energisch Kaliumpermanganatlösung unter Entwicklung von Sauerstoff.

Das zwischen Filtrierpapier getrocknete Salz entwickelt bei 100° Wasserdampf von neutraler Reaktion, wobei es seine gelbe Farbe

behält. Bei höherer Temperatur (über 150°) beginnt es Sauerstoff zu verlieren und sich allmählich zu entfärben. Die entfärbte Substanz verwandelt sich beim Glühen an der Luft in neutrales Rubidiummolybdat. Die Art, wie dieses Salz entsteht, sowie der obenerwähnte Isomorphismus mit dem fluoxypermolybdänsauren Kalium veranlaßten mich, die Analyse auf wenige Bestimmungen zu beschränken, die nur den Zweck hatten, mich von der Reinheit der Substanz zu überzeugen. Ich bestimmte Fluor nach der Methode von PENFIELD, ferner Wasser und Glührückstand:

I. Auf 0.3973 g Substanz kamen 26.8 ccm $\frac{1}{20}$ Normal-Kalilauge zur Verwendung.

II. 1.1346 g des Salzes verloren bei 100° 0.0490 g und gaben beim Glühen einen Rückstand von 0.9194 g.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		I	II
Mo	= 96	23.52	—
O ₃	= 48	11.76	—
Fl ₄	= 76	18.62	19.22
Rb ₂	= 170	41.69	—
H ₂ O	= 18	4.41	—
<hr/>			
MoO ₃ Fl ₂ · 2RbFl · H ₂ O	= 408	100.00	
Rb ₂ O · MoO ₃	= 80.88%		81.03

Fluoxypermolybdänsaures Caesium



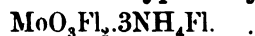
Man kennt kein normales Caesium-Fluoxymolybdat. Obwohl mir nun nicht mehr als etwa 2 g Caesiumchlorid zur Verfügung standen, und auch dieses nicht völlig rein war (es enthielt etwas Rubidium), so wollte ich doch die Darstellung dieses Fluoxypermolybdates versuchen, dessen Formel ich ja durch wenige Bestimmungen nach Analogie hätte feststellen können. Ich verfuhr auf dieselbe Weise wie beim fluoxypermolybdänsauren Rubidium und erhielt eine Verbindung von gelber Farbe, die aus Wasserstoffsuroxyd krystallisiert, in gelben Blättchen erschien, die jedoch nicht so gut entwickelt waren, als die der entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindungen.

Beim Fraktionieren erhielt ich zwei Portionen, von welchen die zweite homogener erschien und 0.6614 g wog: bei 100° hatte ich einen Verlust von 0.0219 g zu konstatieren, und beim Glühen erhielt ich einen Rückstand von 0.5512 g, also:

	gefunden	berechnet für MoO ₃ Fl ₂ · 2CsFl · H ₂ O
H ₂ O	3.3	3.5
Cs ₂ O · MoO ₃	83.3	84.4

Die Bestimmung des Molybdäns im Rückstand, welche in der Form von Ag_2MoO_4 vorgenommen, und die des Caesiums, das als Cs_2SO_4 bestimmt wurde, ergab 20.71 % Mo, 51.9 Cs (berechnet 19.0 Mo, und 52.7 Cs). In der andern Portion, die weniger rein war, bestimmte ich den Gehalt an Wasser, Fluor, Caesium und Molybdän und konstatierte, dafs es in schwefelsaurer Lösung energisch Kaliumpermanganat reduzierte. Mit Rücksicht darauf, dafs ich von dieser Verbindung nur eine einzige Reihe von Bestimmungen besafs, und vor allem deshalb, weil es mir wegen Mangels an Material nicht gelungen war, sie in völlig homogener und gut ausgeprägter Form zu erhalten, hielt ich es für angezeigt, ein Fragezeichen hinter die Formel zu setzen.

Triammoniumfluoxpermolybdat



Professor MAURO beschreibt in der oben erwähnten Abhandlung unter andern zwei normale Ammoniumfluoxymolybdate:



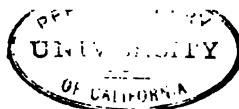
Ich habe mich in der Absicht, die entsprechenden Fluoxpermolybdate darzustellen, ganz genau an seine Angaben gehalten, wobei ich natürlich das gewöhnliche Wasser durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzte.

Ich machte mir eine sehr konzentrierte Lösung von gewöhnlichem gut gereinigtem Ammoniummolybdat in Fluorwasserstoffsäure von mäßiger Konzentration, verdünnte sie dann mit 4 % Wasserstoffsuperoxyd und fügte nun Fluorammonium im Überschufs zu (etwa doppelt so viel, als für das Verhältnis $\text{Mo} : 3\text{NH}_4$ berechnet war). Dann verdampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbad, das jedoch nicht kochte, unter zeitweiligem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Nachdem dieselbe so weit eingeengt war, dafs sie beim Erkalten auf dem Platinspatel Spuren von Krystallisation zeigte, wurde sie filtriert und sich selbst überlassen. Es setzten sich feine, zuweilen fast nadel förmige, gelbe, stark glänzende, zerbrechliche Prismen ab, vielfach untermischt mit solchen, die dadurch, dafs sie fast tafelförmige Gestalt zeigten und viel voluminöser waren, von ersteren verschieden erschienen.

Ich glaubte anfangs, zwei verschiedene Verbindungen erhalten zu haben, aber die Analyse der spitzen, wie anderseits die der tafelförmigen Krystalle, welche sich leicht trennen liefsen, zeigte mir, dafs ich Körper von absolut gleicher Zusammensetzung vor mir hatte, welch' letzere der Formel $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ entsprach. Ich

habe beobachtet, daß die spitzen Krystalle sich besonders dann bilden, wenn man eine sehr konzentrierte Lösung der Verbindung rasch zur Abkühlung bringt, oder wenn man jene dünne Flüssigkeitsschicht, die beim Herausziehen der Lösung an der Platinschale adhärirt, rasch verdampfen läßt. Die mehr voluminösen und zuweilen tafelförmigen Prismen entstehen hingegen mit Vorliebe dann, wenn größere Flüssigkeitsmengen langsamer Verdunstung unterworfen werden. Ich wollte auch versuchen, die beiden von Professor MAURO erhaltenen Fluorsalze mit Wasserstoffsperoxyd zu behandeln, und bekam nach seinen Vorschriften das normale Triammoniumfluoxymolybdat in sehr reinem Zustande, denn es gab 34.5 % Molybdän (berechnet für $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ — 34.6). Mit Wasserstoffsperoxyd erhielt ich damit eine gelbe Substanz, von ähnlichem Aussehen wie die oben beschriebene, mit welcher sie auch gleiche Zusammensetzung hatte. Und selbst eine Lösung von mehr als 100 g der Substanz gab bei succesiver Fraktionierung kein anderes Resultat. Ich versuchte ferner, das Fluoxypermolybdat zu erhalten, welches dem $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ entspräche, welches Professor MAURO darstellte, indem er die Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ in mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser löste. Ich löste also diese letztere Verbindung in Wasserstoffsperoxyd, das ich mit Fluorwasserstoffsäure angesäuert hatte, und erhielt beim Verdampfen gelbe Krystalle, welche die gleiche Zusammensetzung hatten, wie die oben beschriebenen. Ich behalte mir vor, die Verbindungen zu untersuchen, welche sich zuletzt aus der Flüssigkeit abscheiden, wenn man dieselbe freiwilliger langsamer Verdunstung überläßt, da jetzt in der warmen Jahreszeit die Lösungen sich nicht vollständig unzersetzt aufbewahren lassen. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß unter gewissen Bedingungen das Fluoxypermolybdat $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ entstehen könne; ich betone nur, daß es sich unter den von mir angeführten Bedingungen nicht bildet. Und dieselbe Schwierigkeit, der wir beim Molybdän begegnen, habe ich schon beim Titan gefunden. Es ist in der That sehr leicht, das Triammoniumfluoxypertitanat¹ darzustellen, während es sowohl beim Sättigen einer Lösung, welche die Elemente der Fluoxypertitansäure ($\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{HFl}$) enthielt, mit Ammoniak, als auch bei der Behandlung der Verbindung $\text{TiFl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$ mit Wasserstoffsperoxyd, wie ich sie mehrmals vorgenommen habe,

¹ *Gazz. chim.* 14. 39; 17. 484.



auf keine Weise gelingen wollte, sichere Zeichen der Anwesenheit des entsprechenden Ammoniumfluoxypertitanates zu erhalten.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Ammoniumfluoxypermolybdat stellt mehr oder weniger stark entwickelte Prismen dar, die goniometrisch schwer zu bestimmen waren, da sie gestreift sind, und mehr noch deshalb, weil sie bei Berührung mit der Luft leicht trübe werden, obwohl sie, unmittelbar nachdem man sie aus der Flüssigkeit genommen, starken Glanz besitzen. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, wobei sie eine starke Temperaturerniedrigung erzeugen. Die Lösungen, welche tief dunkelgelbe Färbung zeigen, zersetzen sich im Platingefäß langsam unter Entwicklung von Sauerstoff, der um so reichlicher entweicht, je heifser die Lösung ist. Es ist bemerkenswert, daß die Lösung, wenn man sie mit einem Überschuß von Ammoniumfluorid behandelt, einen weißen Niederschlag von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ giebt und sich etwas entfärbt. Das feste Triammoniumfluoxypermolybdat erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keinen Gewichtsverlust, auch bei 100° ist keine nennenswerte Veränderung wahrzunehmen; weiter erhitzt, wird es weiß und hinterläßt beim fortgesetzten Erhitzen im Luftbad einen weißen Rückstand von Molybdänsäureanhydrid. Diese Zersetzung geht noch schneller vor sich, wenn man Salpetersäure zusetzt. Nimmt man die Erhitzung zu schnell vor, so erhält man ein weißes Sublimat, in welchem man auch Molybdän findet. Bei der qualitativen Analyse findet man in dieser Verbindung Molybdän, Ammoniak, Fluor und Sauerstoff in der Form, in welcher er sich im Wasserstoffsuperoxyd findet. Die quantitative Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß Molybdän durch Glühen bestimmt wurde, Ammoniak durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und dann als Ammoniumchlorid gewogen, sowie volumetrisch bestimmt und der Gehalt an Fluor nach der PENFIELD'schen Methode und der an aktiven Sauerstoff durch Kaliumpermanganat ermittelt wurde.

- I. 0.6140 g gaben 0.3016 g Molybdänsäureanhydrid.
- II. 0.4174 g gaben 0.2065 g Molybdänsäureanhydrid. (Das erhaltene Produkt $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ wurde in mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gelöst.)
- III. 0.7580 g gaben so viel Ammoniak als nötig war, um 7.86 ccm Normalsalzsäure zu sättigen.
- IV. 0.7634 g gaben soviel Ammoniak, als nötig war, um 7.88 ccm Normalsalzsäure zu sättigen.
- V. 0.5568 g gaben 0.3126 g Ammoniumchlorid.

- VI. 0.4488 g gaben soviel Ammoniak, als zur Sättigung von 4.53 ccm Normalsalzsäure erforderlich war.
 VII. Auf 0.2132 g wurden 24.6 $\frac{1}{20}$ Normalkalilauge verwendet.
 VIII. 0.8722 g entfärbten 24.6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalpermanganatlösung.
 Diese Zahlen führen zu der Formel: $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Mittel
Mo = 96	32.76	32.74	32.90	—	—	—	—	—	—	32.
O ₃ = 32	10.92	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O = 16	5.46	—	—	—	—	—	—	—	5.05	5.
Fl ₂ = 95	32.42	—	—	—	—	—	—	32.88	—	32.
3NH ₄ = 54	18.44	—	—	18.66	18.58	18.88	18.16	—	—	18.
$\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl} = 293$	100.00									
MoO ₃ % = 49.17		49.12	49.47	—	—	—	—	—	—	49.

Roma, R. Università, Istituto chimico.

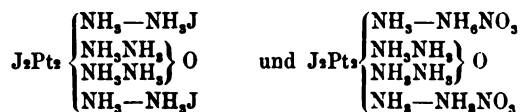
Über einige ammoniakalische Platinverbindungen.

Von

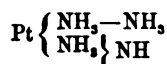
OSKAR CARLGREN und P. T. CLEVE.¹

Mit zwei Figuren im Text.

Nach CLEVES Untersuchungen der ammoniakalischen Platinverbindungen² wirkt Ammoniak auf die Jodoplatin-diaminverbindungen ein und giebt eigentümliche Produkte, welche CLEVE als anhydrobasische Salze von Diplatin-diamin betrachtete. Das Jodid $J_2Pt \left\{ \begin{matrix} (NH_3)_2 J \\ (NH_3)_2 J \end{matrix} \right.$ giebt somit durch Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $Pt_2J_4N_8H_{22}$ (oder H_{24}) O und das Jodonitrat ein Produkt $Pt_2J_2N_8H_{22}$ (oder H_{24}) O $(NO_3)_2$. CLEVE hat diese Verbindungen später ausführlich untersucht.³ Er fand, daß das Jodid mit Salpetersäure das Nitrit-Nitrat $Pt \left\{ \begin{matrix} J \\ NO_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} NH_3-NH_2NO_3 \\ NH_3-NH_2NO_3 \end{matrix} \right.$ giebt. Das Nitrat $Pt_2J_2N_8H_{24} O (NO_3)_2$ gab mit Salpetersäure ein Salz $Pt_2J_2(NH_3)_8(NO_3)_4$, welches mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regenerierte. Das Jodonitrat $Pt_2J_2(NH_3)_8O(NO_3)_2$ gab mit Silbernitrat jodfreies $Pt_2(OH)_2(NH_3)_8(NO_3)_4$, woraus mit Salpetersäure das neutrale Nitrat $Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_6 + 2H_2O$ erhalten wurde. Das letzte Salz wurde als $Pt_2 \left\{ \begin{matrix} (NO_3)_2 \\ (NH_3-NH_2)_4(NO_3)_4 \end{matrix} \right.$ betrachtet⁴ und die ursprünglichen jodhaltigen Salze als:



Nachher hat JÖRGENSEN⁵ die Ansicht ausgesprochen, daß diese Verbindungen nicht Diplatinverbindungen, sondern Salze des zweiwertigen Radikales:



sind.

¹ Diese Untersuchung ist auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung von Herrn CARLGREN ausgeführt. Herr CARLGREN hat darüber in *Oversigt of K. svenska Vet. Akad. Förh.* 47. Nr. 6 eine Abhandlung in schwedischer Sprache veröffentlicht, welche von mir umgearbeitet und deutsch geschrieben ist.

P. T. CLEVE.

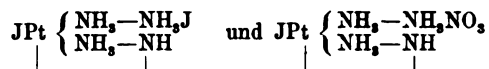
² *Om amm. platinaforeningar*, 50 u. 90 (1886), *Upsala Vet. Soc. Acta*.

³ *K. svenska Vet. Akad. Handl.* 7. Nr. 7.

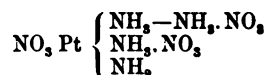
⁴ *K. svenska Vet. Akad. Handl.* 10. Nr. 9 (1872) 13.

⁵ *Journ. pr. Chem.* 25. 421.

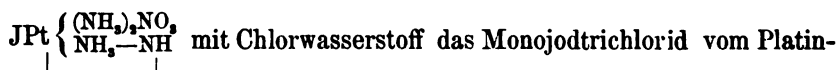
Die ursprünglichen Jodosalze sind somit nach JÖRGENSEN



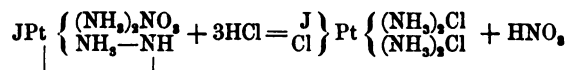
und CLEVES neutrales Nitrat von Diplatindiamin ist:



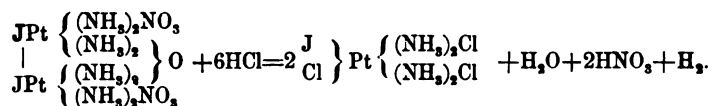
Es läßt sich nicht leugnen, daß alle von CLEVE gefundenen Thatsachen sich durch die JÖRGENSENSCHEN Formeln gut erklären lassen. Auch erklären sie sehr leicht, daß das Jodonitrat



mit Chlorwasserstoff das Monojodtrichlorid vom Platindiamin giebt, was durch CLEVES Formeln nicht zu erklären ist, wenn man nicht ein Freiwerden von Wasserstoff, oder dadurch verursachte Reduktionen annehmen darf. Diese Reaktion verläuft nach JÖRGENSEN:



nach CLEVE:



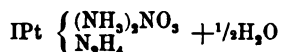
Ein anderes Verhalten, das mit JÖRGENSENS Formeln besser als mit CLEVES stimmt, ist, daß bei Einwirkung von Brom auf das Nitrat $\text{H}_2\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{J} \\ \text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3\text{NO}_3 \end{array} \right. \right.$ sich $\text{Br} \left\{ \begin{array}{l} \text{Pt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3\text{Br} \end{array} \right. \right.$ bildet¹. Dieses Verhalten ist mit CLEVES Formeln nicht gut erklärlich, aber nach JÖRGENSENS Formeln ganz natürlich.

CLEVE hat auch die Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat $\text{JPt} \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2\text{NO}_3 \\ \text{NH}_3-\text{NH} \end{array} \right.$ untersucht, konnte jedoch keine wahrscheinliche Formel des Produktes berechnen. Es schien von Interesse zu sein, diese Reaktion näher zu studieren, und in dieser Richtung wurde deshalb die folgende Untersuchung ausgeführt.

In Verbindung mit dieser Arbeit wurde auch das Verhalten der Platodiaminsalze zu Wasserstoffsuperoxyd eingehender untersucht.

¹ CLEVE: *K. Svenska Vet. Akad. Handl.* 7. Nr. 7, 9, (1868).

1. **Einwirkung von schwefliger Säure auf das Jodonitrat.**



Das Nitrat wurde allmählich in eine kochende Lösung von schwefliger Säure eingetragen. Es löste sich unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich durch fraktionierte Krystallisation zwei Salze isolieren ließen:

1. das Salz *A* von der Formel $\text{Pt}_3\text{I}_2\text{N}_{12}\text{H}_{32}(\text{SO}_4)_3$
2. das Salz *B* von der Formel $\text{Pt}_4\text{N}_{12}\text{H}_{36}(\text{SO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz *A* bildet sternförmig gruppierte, unendlich ausgebildete, farblose, oder schwach gelbliche, auch in kochendem Wasser sehr schwerlösliche, wasserfreie Krystalle.

Analyse:

1. 0.2541 g gab 0.1217 g Pt und 0.963 g AgJ.
2. 0.184 g gab 0.0882 g Pt und 0.0704 g AgJ.
3. 0.4286 g mit Na_2CO_3 und KClO_3 geschmolzen gab 0.1687 g BaSO_4 .
4. 0.1824 g gab 21.0 ccm Stickstoff, gemessen über KOH, Temp. 16° , Bar. 768 mm.

	1	2	3	4
Pt	47.89	47.93	—	—
J	20.45	20.65	—	—
S	—	—	5.41	—
N	—	—	—	13.80

Das Salz ist ein Sulfat, wie das Verhalten zu Baryumchlorid anzeigt.

0.1697 g in Wasser gelöst gab mit Chlorbaryum 0.0600 g BaSO_4 , oder 4.86 % S, statt 5.41.

Um die Konstitution des Salzes auszumitteln, wurde das Verhalten des Salzes zu Chlorwasserstoffsäure, zu Wasserstoffsperoxyd und zu Silbernitrat untersucht.

Das Verhalten des Salzes *A* zur Chlorwasserstoffsäure. Verdünnte Salzsäure löst in gelinder Wärme leicht das Salz *A* und die Lösung setzt bei langsamem Verdunsten farblose Nadeln eines Salzes *a* und braune Krystalle eines Salzes *b* ab.

Das Salz *a* giebt mit Kaliumchloroplatinat das MAGNUSsche grüne Chlorid und erwies sich als Platodiaminchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$:

0.2837 g gab 0.1634 g Pt.

0.113 g gab 15.5 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge Temp. 16° Bar. 778 mm.

	Gef.	Ber.	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂
Pt	57.60	58.35	
N	16.92	16.80	

Das Salz *b* war Platindiaminjodochlorid, $\left. \begin{matrix} \text{J} \\ \text{Cl} \end{matrix} \right\} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$
 0.2429 g gab 0.0953 g Pt und 0.3261 g AgJ + AgCl,
 unter Annahme, dafs auf 1 Mol. AgJ 3 Mol. AgCl kommen, 0.211 g
 und 0.1152 g AgJ.

	Gef.	Ber.
Pt	39.23	39.21
J	25.59	25.56
Cl	21.45	21.44

Das Verhalten des Salzes *A* zu Wasserstoffsupero
 Eine dreiprozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd löst das
 und färbt sich gelblich. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bi
 Entwicklung von Sauerstoff lebhaft wird. Nach einiger Zeit se
 sich rotbraune, mikroskopische Krystalle *a* und lange Nadeln
 welche man durch Abschleppen voneinander schied.

Das Salz *a* ist Jodohydroxyloplatodiaminsulfat
 $\left. \begin{matrix} \text{J} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \text{Pt} \left\{ \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2\text{O} \\ (\text{NH}_3)_2\text{O} \end{matrix} \right\} \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Es krystallisiert in Kubooktoëdern
 ist sehr schwer löslich, auch in kochendem Wasser. Es en
 1 Mol. H₂O, welches nicht bei 100° weggeht.

Analyse:

0.1724 g gab 0.0646 g Pt und 0.0782 g AgJ.

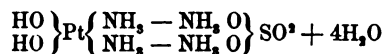
0.2625 g gab 0.0988 g Pt und 0.1181 g BaSO₄.

0.1788 g gab 16.4 ccm Stickstoff, gemessen über Kalil.
 Temp. 16.2°, Bar. 772.7 mm.

	Gef.	Ber.
Pt	37.47 37.64	— 37.40
N	— —	11.05 10.77
SO ₃	— 15.45	— 15.38
J	24.48 —	— 24.34

Die Schwefelsäure ist vollständig fällbar durch Baryumsalze

Das Salz *b* bildet wohl entwickelte, mehrere Centimeter la
 farblose Nadeln mit schiefen Endflächen. Es verwittert an der Luft
 verliert dabei 4 Mol. H₂O. Es ist Hydroxyloplatindiaminsulfat:



Analyse:

0.4735 g verlor über Schwefelsäure getrocknet 0.075 g und
 mehr beim Trocknen bei 100°. Gef. 15.84 Prozent H₂O. Ber.
 4H₂O 15.50 Prozent.

0.2060 g getrocknetes Salz gab 0.1023 g Pt und 0.1225 g BaSO₄.

0.2095 g gab 0.1021 g Pt und 0.1233 g BaSO₄.

0.1935 g gab 23.3 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T 14.8° Bar., 771.2 mm.

	Gef.		Ber.	
Pt	49.66	49.59	—	49.55
N	—	—	14.56	14.27
SO ₃	20.42	20.56	—	20.38

Die Schwefelsäure ist durch Chlorbaryum vollständig fällbar. Fällt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum, so schlägt sich neben Baryumsulfat das Chlorid von Chloro-Platindiamin Cl₂Pt(NH₃)₄Cl₂ nieder.

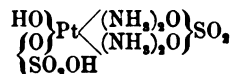
0.2477 g gab 0.1449 g BaSO₄. Gef. 20.09 SO₃. Ber. 20.38.

Das Chloroplatindiaminchlorid gab:

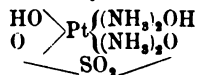
0.2009 g gab 0.0969 g Pt und 0.2832 g AgCl.

	Gef.	Ber.
Pt	48.23	48.13
Cl	34.80	35.04.

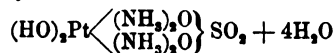
Durch Einwirkung von Baryumhydrat auf Hydroxylsulfatoplatinamin:



hat CLEVE¹ ein Salz derselben Zusammensetzung, aber wasserfrei erhalten. Es wurde nun gefunden, dafs das Salz von CLEVE durch Umkrystallisieren ein Sulfat mit 4H₂O giebt. Ein, wie es scheint, verschiedenes und wasserfreies Sulfat derselben Zusammensetzung wird erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Platodiaminsulfat (s. unten), wodurch es wahrscheinlich wird, dafs das von CLEVE erhaltene Salz das Hydrat



ist, und durch Umkrystallisieren sich zu



umsetzt.

Aus der Mutterlauge des Salzes *b* wurde in kleiner Menge noch ein anderes Sulfat mit 1H₂O erhalten. Es bildet grofse, farblose tafelförmliche Krystalle und ist sehr schwer löslich in Wasser.

¹ K. svenska Vet. Akad. Handl. 7. Nr. 6, 12.

Analyse:

0.3743 g verwiterte nicht über Schwefelsäure, aber verlor bei 100° 0.0177 g, oder 4.73 Prozent. Berechnet für 1 Mol. H₂O: 4.38 Prozente.

0.2033 bei 100° getrocknetes Salz gab 0.1012 g Pt und 0.1244 g BaSO₄.

0.1406 g gab 17.7 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 18.6°, Bar. 758 mm.

	Gef.	Ber.
Pt	49.78	49.55
SO ₃	21.01	20.38
N	14.77	14.27.

Einwirkung von Silbernitrat auf das Salz A.

Wenn man das Jodosulfat A mit berechneter Menge von Silbernitrat zersetzt, so scheidet sich Jodsilber ab, und man erhält sternförmig gruppierte Krystalle, welche sehr leicht löslich sind. Über Schwefelsäure getrocknetes Salz ist wasserfrei.

Analyse:

0.2377 g gab 0.1256 g Pt.

0.3996 g gab 0.2112 g Pt und 0.1738 g BaSO₄.

0.2977 g gab 0.1307 g BaSO₄.

0.1560 g gab 24 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T 18°, Bar. 755 mm.

0.304 g gab 45.5 ccm Stickstoff T 17°, Bar. 762.3 mm.

In Prozent:

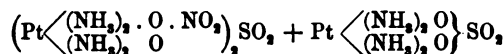
Pt	52.84	52.85	—	—	—
N	—	—	—	18.01	17.75
SO ₃	—	14.93	15.07	—	—

Das Salz wird von Chlorbaryum vollständig gefällt.

0.1553 g gab 0.0675 g BaSO₄, oder 14.92 Prozent SO₃.

Das Filtrat von Baryumsulfat gab mit Kaliumchloroplatinat einen grünen Niederschlag des MAGNUSschen Salzes, welches so viel wog, wie man aus dem ganzen Platingehalt des Sulfats berechnen konnte.

Das Salz ist somit ein Salz von Platodiamin:



welche Formel erfordert:

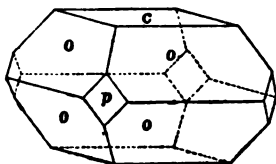
Pt	52.88	Prozente
N	17.76	"
SO ₃	14.50	"

Die Krystallform ist von Herrn K. JOHANSSON untersucht:

Krystallsystem tetragonal
 $a : c = 1 : 1.0257.$

Beobachtete Formen: o [111], c [001], p [100].

Die Krystalle sind dick tafelförmig und vorzüglich wohl entwickelt. Basis und Pyramidflächen gaben sehr scharfe Spaltbilder. Dagegen waren die Prismenflächen uneben und gebogen, so dafs sie nur durch die Zonenverhältnisse sich bestimmen liefsen. Parallel mit der Basis sind sehr gute Durchgänge.

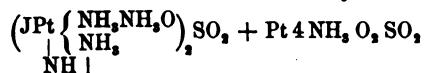


	Gemessen	Mittel	Berechnet
001 : 111	55° 23' 30"	55° 27' 0"	55° 25' 55'
111 : 111	71° 11' 15"	71° 13' 30"	71° 12' 23"

Spaltstückchen nach der Basis geben in konvergentem Licht ein einaxiges Bild, welches sich bei Umdrehung nicht öffnet. Doppelbrechung negativ.

Formel des Salzes A.

Die oben erläuterten Verhältnisse zeigen, dafs das Salz A ein Doppelsalz von Platodiaminsulfat und einem jodhaltigen Sulfat:



ist, welches in 100 Teilen erfordert:

	Berechnet	Gef. Mittel
Pt	47.49	47.63
N	13.67	13.81
J	20.61	20.41
S	5.21	5.41

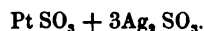
Alle Verhältnisse lassen sich durch diese Formel erklären. Dafs man mit Silbernitrat ein Doppelsulfat-Nitrat von Platodiamin erhält, ist allerdings auffallend, aber läfst sich erklären dadurch, dafs dieses Salz nur aus dem Platodiaminsulfat, welches im Salz A enthalten ist, entsteht.

Das Salz B bildet farblose oder schwach gelbliche, platte Nadeln, welche in kochendem Wasser sehr schwerlöslich sind. Es ist wasserhaltig, aber verwittert nicht über Schwefelsäure. Es verliert alles Wasser bei 150° und scheint etwa die Hälfte bei 100°—110° zu verlieren.

1.3139 g Salz verlor bei 150° 0.0686 g, oder 5.22 Prozent.
 0.1996 g getrocknetes Salz gab 0.1185 g Pt.
 0.206 g gab 0.1225 g Pt und 0.1493 g BaSO₄.
 0.1667 g gab 18.5 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge
 T. 16.6°, Bar. 753.

Pt .	59.37	59.47	—
N	—	—	13.02
SO [*]	—	19.91	—

Die Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, unlöslichen Niederschlag von dem durch LANG¹ beschriebenen Doppelsulfit



0.3670 g gab 0.2633 Ag+Pt, oder 71.74 Prozent. Berechnet 72.47 Prozent.

Die Lösung, aus welcher das Doppelsalz ausfiel, gab mit Salzsäure Platodiaminchlorid.

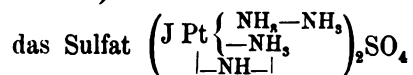
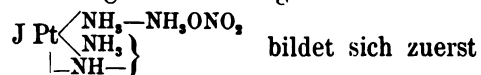
Das Salz *B* ist somit:

$$\text{PtSO}_3 + 3(\text{Pt} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3) + 4\text{H}_2\text{O}$$

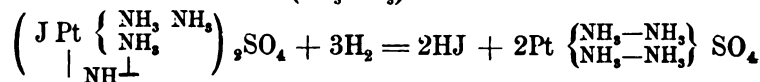
	Berechnet	Gef. Mittel
Pt	59.75	59.43
N	12.90	13.02
SO ₂	19.66	19.91.

Das Salz *B* ist wahrscheinlich identisch mit dem von PEYRON² aus Platodiaminchlorid und Ammoniumsulfit erhaltenen und mit demjenigen, welches von CLEVE³ aus Platodiaminchlorid und sauren Natriumsulfat dargestellt worden ist. Allerdings enthält das letztere Salz nur 2Mol. H₂O, was jedoch darauf beruht, dafs bei 100° getrocknetes Salz analysiert worden ist.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf das Salz



welches zu Pt $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_3 \text{ NH}_3 \\ \text{NH}_3 \text{ NH}_3 \end{array} \right\} \text{SO}_4$ red.iziert wird:



¹ LANG: *Om några platinaoxidulforeningar. Upsala* (1861), 30.

² *Ann. ch. pharm.* 61. 180.

³ *Om amm. platinaforeningar. Upsala Vet. Soc. Acta* (1866), 34.

Die beiden Salze vereinigen sich zu dem Doppelsalz *A*.

Durch fortgesetzte Einwirkung von schwefliger Säure bildet sich Platodiaminsulfit und Platosulfit, welche sich zu dem Doppelsalz *B* vereinigen.

II. Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Platodiaminsalze.

Die Versuche, Wasserstoffsperoxyd auf das Salz *A* einwirken zu lassen, führten zu Untersuchungen der Einwirkung des nämlichen Reagenzes auf Platodiaminsalze. Es wurde gefunden, daß Wasserstoffsperoxyd ganz wie die Halogene sich zu den Platoaminsalzen addirt und Hydroxyloplatindiaminsalze $(HO)_2Pt(NH_3)_4R_2$ liefert.

Hydroxyloplatindiaminchlorid — $(HO)_2Pt(NH_3)_4Cl_2$.

Das Salz wurde erhalten teils durch direkte Einwirkung von dreiprozentigem Wasserstoffsperoxyd auf Platosaminchlorid, teils durch Zersetzen des Sulfates mit Chlorbaryum. Es bildet kleine, farblose, wasserfreie, tafelförmige Krystalle und löst sich in etwa 49 Teilen kochendem, 206 Teilen kaltem Wasser.

0.2331 g gab 0.1227 g Pt und 0.1818 g AgCl.

0.266 g gab 0.1406 g Pt.

0.1783 g gab 23.7 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T. 19°, Bar. 759.3 mm.

		Gef.		Ber.
Pt	52.64	52.86	—	52.95
N	—	—	15.60	15.25
Cl	19.25	—	—	19.28

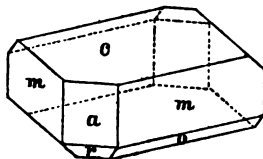
Die Krystallform ist von Herrn K. JOHANSSON untersucht:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5310 : 1 : 0.6702.$$

Beob. Formen: c [001], m [110], a [100], o $[\bar{1}11]$, r $[\bar{2}01]$.

Die Krystalle sind tafelförmig ausgebildet nach der Basis. Die Flächen sind glatt und spiegelnd, das Doma r ausgenommen, welches nur durch annähernde Mengen bestimmt ist. Parallel den Prismflächen sind ziemlich undeutliche Durchgänge.



	Gemessen	Mittel	Berechnet
110 : 110	112° 19'—113° 22'	112° 48'	*
110 : 001	95° 38'—96° 4'	95° 50'	*
110 : 111	55° 1' — 55° 48'	55° 17'	*
100 : 001	79° 23'—79° 35'	79° 29'	79° 26'
111 : 100	77° 26'—77° 52'	77° 35'	77° 51'
111 : 201	51° — 54°	—	54° 9'

Im polarisierenden Lichte ist die Auslöschungsrichtung auf 001 parallel mit der Kante 100:001.

Das Chlorid giebt mit Salzsäure das Chlorid des Chlorodiplatinamins: $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$. (Gef. 48.22 Proz. Pt; ber. 48.13 Proz.)

Hydroxyloplatinindiaminbromid — $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$
durch Zersetzen des Sulfats mit Brombaryum dargestellt, bildet farblose, wohl entwickelte, kurze Prismen mit pyramidalen Endflächen. Das Salz ist schwerlöslich in kochendem Wasser.

0.2384 g, bei 100° getrocknetes Salz gab 0.1014 g Pt und 0.1945 g AgBr.

	Gef.	Ber.
Pt	42.53	42.64
Br	34.67	34.99

Hydroxyloplatinindiaminjodid — $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$
aus Jodbaryum und Sulfat erhalten, bildet mikroskopische, sechseckige wasserfreie Prismen, welche in kochendem und kaltem Wasser schwerlöslich sind.

0.1952 g gab 0.0691 g Pt.

0.2141 g gab 0.0764 g Pt.

	Gef.	Ber.
Pt	35.68	35.40 35.38

Hydroxyloplatinindiaminnitrit — $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{2NO}_2$.

Das Chlorid wurde mit der berechneten Menge von Silbernitrat zersetzt. Das Salz bildet leicht lösliche Nadeln, die bei Erhitzen heftig detonierten.

0.1690 g gab 31.2 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge T 17.4°, Bar. 761.5 mm.

	Gef.	Ber.
N	21.84	21.62

Hydroxyloplatinindiaminnitrat — $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{2NO}_3$
wird durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf das Platodiaminnitrat und durch Zersetzen des Sulfates mit Baryumnitrat erhalten. Es bildet gewöhnlich verzweigte Aggregate von platten rhombischen Tafeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Es löst

sich in etwa 38 T kochendem und 343 kaltem Wasser. Das Salz ist wasserfrei.

0.2556 g gab 0.1171 g Pt.

0.3662 g gab 0.1684 g Pt.

0.1763 g gab 30.3 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 15°, Bar. 756.5 mm.

	Gef.		Ber.
Pt	45.81	45.99	46.25
N	—	—	20.37
			19.98

Hydroxyloplatindiaminsulfat — $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$.

Beim Einwirken von Wasserstoffsperoxyd auf Platosaminsulfat erhält man das oben beschriebene Sulfat mit $4\text{H}_2\text{O}$ und daneben wasserfreies Salz, welches kleine, wohlausgebildete, in kochendem Wasser sehr schwerlösliche Prismen bildet; diese sind sehr unähnlich dem von CLEVE beschriebenen Sulfat derselben Zusammensetzung. Die Schwefelsäure ist vollständig fällbar durch Baryumsalze.

0.2256 g gab 0.112 g Pt.

0.1713 g gab 0.0847 g Pt und 0.1033 g BaSO_4 .

0.1703 g gab mit BaCl_2 direkt gefällt 0.1024 g BaSO_4 .

	Gef.		Ber.
Pt	49.65	49.45	49.55
SO_4	—	20.70	20.65
			20.38

Hydroxyloplatindiaminchromat — $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$

wurde erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf den Niederschlag, welchen man aus Platodiaminchlorid und Kaliumdichromat erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine lebhaft Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst violett, nachher braungelb bis schwarzbraun. Schliesslich entfärbt sie sich, und ein gelbes Krystallpulver fällt aus, welches man mit kochendem Wasser auswäscht. Es ist ein citronengelbes, wasserfreies Pulver, welches beim Erhitzen sehr heftig verpufft; in kaltem und kochendem Wasser löst es sich nur schwierig.

0.2649 g gab 0.1019 g Pt und 0.0787 g Cr_2O_3 .

0.2251 g gab 0.0853 g Pt.

0.1791 g gab 16.9 ccm Stickstoff, gemessen über Kalilauge. T. 15°, Bar. 755.7 mm.

	Gef.		Ber.
Pt	38.47	37.89	—
Cr	20.38	—	—
N	—	—	11.17

Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate.

Von

CARL FRIEDHEIM und RICHARD MEYER.

Bei einer Untersuchung des natürlichen Calciumwolframiats — des Scheelits — von den verschiedensten Fundorten entdeckte H. TRAUBE¹ einen bis dahin vollständig übersehenen Molybdängehalt desselben und fand ferner, daß auch käufliche, aus Wolframit hergestellte Wolframsäure 10 % Molybdänsäure enthielt.² Nicht minder zeigte sich käufliches Natriumwolframat stark damit verunreinigt, und selbst mit größter Sorgfalt hergestelltes Salz enthielt Spuren von Molybdän.

TRAUBE weist mit Recht darauf hin, daß nirgends bei den Vorschriften zur Darstellung reiner Wolframsäure auf diese Beimengung Rücksicht genommen sei, ein Umstand, der uns zur Prüfung zahlreicher, uns zur Verfügung stehender Wolframverbindungen veranlaßte; diese zeigten sich in der That bei käuflichen Präparaten meistens stark, bei anderen manchmal nur spurenweise verunreinigt, wodurch wir zur Aufsuchung einer geeigneten Methode der Herstellung molybdänfreier Wolframate gezwungen wurden.

Die große Analogie der Wolfram- und Molybdänverbindungen läßt von vornherein die Schwierigkeiten dieser Aufgabe erkennen, wie es denn z. B. auch jüngstens E. SMITH und R. BEADBURG³ nicht gelungen ist, eine für die Trennung geeignete Verbindungsform eines der Elemente zu finden, so daß für diese und die Erkennung des Molybdäns nur der von ROSE⁴ vorgeschlagene, von TRAUBE⁵ etwas abgeänderte Weg in Betracht kommt:

Die ammoniakalische Lösung der beiden Säuren wird mit Weinsäure, welche die Fällung der Wolframsäure durch Säuren verhindert, und Salzsäure im Überschufs versetzt, zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, welche Operation

¹ *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geologie u. Paläontologie*, Beilageband 7. 232.

² E. CORLEIS zeigte (*Lieb. Ann.* 282. 265) bereits früher, daß die Wolframsäure puriss. des Handels Molybdän enthält, da sich bei der Überführung derselben in sulfowolframsaures Ammon neben dieser hellgelb gefärbten Verbindung die dunkelroten Krystalle des von KRÜSS (*Lieb. Ann.* 225. 29) beschriebenen sulfomolybdänsauren Ammons bilden.

³ *Ber. chem. Ges.* 24. 2930.

⁴ *Handbuch der anal. Chem.* 6. Aufl. II, 358.

⁵ A. a. O. 233.

nach Filtration des sich gut absetzenden Molybdänsulfids bei größeren Mengen 2 bis 3 mal zu wiederholen ist. (TRAUBE bezweifelt jedoch, daß absolute Trennung nach dieser Methode erreichbar ist, da sich in größeren Mengen von Wolframsäure, welche bei Analysen gewonnen wurden, noch Spuren von Molybdän nachweisen ließen.)

Das Molybdänsulfid wird zur quantitativen Bestimmung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Sulfür übergeführt, die Weinsäure im Filtrate behufs Abscheidung der Wolframsäure nach TRAUBE durch Kochen mit Salpetersäure zerstört, was empfehlenswerter ist, als das von ROSE angegebene Eindampfen der Lösung und Glühen, bezw. Schmelzen des Rückstandes. Wir verfahren zur Abscheidung des Molybdäns bei den Analysen der Präparate in gleicher Weise, bestimmten jedoch dasselbe, um die Unannehmlichkeiten der Überführung in das Disulfid zu vermeiden, folgendermaßen als Molybdänsäure:

Der auf einem glatten Filter gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird von demselben in eine Schale abgespritzt, der Inhalt auf dem Wasserbade fast zur Trocknis gedampft, der Filterrest mit warmem, mäsig konzentriertem Königswasser hinzugelöst und nach vollständiger Oxydation zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft. Es wird nun mit Ammoniak aufgenommen, zur Trocknis gebracht, das Ammonsulfat bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht, der blaugefärbte Rückstand mit Ammoniak versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten Oxydation und Lösung eintritt, die Lösung in einem Tiegel eingedampft und auf offener Flamme möglichst gelinde erhitzt, wodurch rein gelbe Molybdänsäure erhalten wird.¹

Es erwies sich bald als gänzlich undurchführbar, diese für die Analyse wohl brauchbare Methode für die Reinigung größerer

¹ Diese Methode lehnt sich an eine von FR. HUNDESHAGEN vorgeschlagene, (*Z. anal. Chem.* (1889), 141) an, unterscheidet sich aber darin von derselben, daß die bei der Oxydation des Sulfids gebildete Schwefelsäure nicht direkt abgeraucht, sondern in Ammonsulfat übergeführt wird, wodurch das lästige Hinaufkriechen der Lösung vermieden wird. Die Gefahr der Verflüchtigung der Molybdänsäure ist bei genügender Vorsicht gering; schon ULLIK hat in seiner schönen Arbeit: Untersuchungen der Molybdänsäure und deren Salze, *Wiener Akad. Ber.* (1867), 1—53, die Säure als solche gewogen. — Bei größeren Mengen Molybdänsäure ist unsere Methode nicht anwendbar. — Versuche, das Sulfid durch direktes Erhitzen in die Säure überzuführen, schlugen wegen Dekripitierens fehl; ebensowenig gelang es, die sulfammoniakalische Lösung direkt durch Metall-oyde zu entschwefeln.

Mengen, sei es z. B. auch nur von 100 g Natriumwolframat, anzuwenden. Um die in denselben enthaltene Wolframsäure in der Kälte durch Salzsäure unfällbar zu machen, sind 500 g Weinsäure zuzusetzen, und noch weitere 100 g, wenn nachher, wie für die Trennung erforderlich, gekocht werden soll. Beim darauf folgenden Fällen mit Schwefelwasserstoff tritt unter tiefer Dunkelfärbung der Lösung Reduktion derselben ein, und die Fällung ist dann eine unvollständige, da das gebildete Molybdänoxid nicht sofort umgesetzt wird. Es ist ferner eine kostspielige und langwierige Operation, die großen Mengen der Weinsäure zu oxydieren; auch nach vollständigem Auswaschen zeigt sich die gefällte Wolframsäure nach dem Glühen tief dunkel gefärbt, ein Zeichen der Reduktion zu Metall, oder anderem Oxyd, infolge der Gegenwart von schwer auswaschbarer, nicht zerstörter organischer Substanz.

Wir versuchten daher zunächst, durch Umkrystallisieren die nach den üblichen Methoden erhaltenen Wolframate zu reinigen, wozu sich besonders infolge ihrer — im Vergleich zu den entsprechenden Molybdaten — geringen Löslichkeit die sog. Parawolframate (Verhältnis der Basis zur Säure = 5 : 12) eignen mußten.

Während nach der oben angegebenen Methode untersuchtes, auf dem üblichen Wege hergestelltes Natriumwolframat 0.40 %, bez. 0.46 % MoO_3 enthielt, in käuflichen Kalisalzen 0.36, bez. 0.38 % der Säure gefunden wurden, ging nach der Überführung dieser leichtlöslichen normalen Salze durch Neutralisieren der alkalisch reagierenden Lösung mit Salzsäure bei dem auskrystallisierten Parawolframat der Gehalt allerdings gleich auf 0.12 % herab, d. h. während auf 100 WO_3 im normalen Salz 0.65 MoO_3 kommen, sind im sauren Salz für dieselbe Menge 0.16 MoO_3 vorhanden. Aber selbst wiederholtes Umkrystallisieren mindert diesen Gehalt nicht wesentlich herab. Die Parawolframate des Kaliums und Ammoniums — letzteres ist das käufliche Salz, da ein normales Ammoniummolybdat unbekannt ist — enthalten überhaupt nur Spuren von Molybdän, die aber durch Umkrystallisieren auch nicht entfernt werden konnten.¹

Versucht man die Beseitigung der Molybdänsäure dadurch zu erreichen, daß man, gestützt auf die Löslichkeit derselben in Salzsäure, mit dieser die Wolframsäure fällt, so gelingt es, $\frac{1}{4}$ der

¹ Die Salze beider Säuren werden durch Alkohol, Äther gefällt. Anilin, Chinin, Triäthylamin, Tetramethylammoniumhydrat, Harnstoff, Dimethylamin ermöglichen ebensowenig eine Trennung.

Molybdänsäure zu entfernen, aber selbst nach mehrmaliger Wiederholung dieser infolge der schlechten Auswaschbarkeit der Wolframsäure unbequemen Operation ist die erhaltene Säure nicht molybdänfrei.

Eine weitere Möglichkeit der Trennung beider Körper scheint folgendes verschiedene Verhalten beider zu bieten: Wolframsaures Quecksilberoxydul¹ löst sich, wie der Eine von uns gefunden hat,² in rauchender Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, und aus der erhaltenen farblosen Lösung wird durch Wasser der größte Teil der Säure als Hydrat gefällt. Das entsprechende Molybdat verhält sich analog, was die Löslichkeit anbetrifft, giebt aber mit Wasser keine Fällung. Ein Gemenge beider Salze ebenso behandelt, giebt jedoch stets molybdänhaltige Wolframsäure.

Versucht man ferner, die Weinsäure durch andere, ähnlich wirkende Säuren zu ersetzen, so gelangt man ebensowenig zu einem günstigen Ergebnis. Essigsäure verhindert zwar die Fällbarkeit der Wolframsäure durch Salzsäure, aber auch diejenige des Molybdänsulfides durch Schwefelwasserstoff; Phosphorsäure ermöglicht unter Bildung von Phosphormolybdaten, bez. Wolframiaten, die durch Salzsäure nicht gefällt werden, die Abscheidung des Sulfides, erschwert aber die Gewinnung der Wolframsäure aus dem Filtrat, die mit Gerbsäure, oder aus der sulfammoniakalischen Lösung mit Salzsäure gefällt werden muß.³

Dagegen gelang es uns, ohne alle Schwierigkeiten selbst kiloweise die Wolframsäure zu reinigen, wenn wir in der ROSESCHEN Vorschrift die Weinsäure durch Wolframsäure ersetzen, d. h. wenn

¹ Wäscht man das Salz mit siedendem Wasser aus, so schlägt die Farbe desselben von gelb in braunroth um. Der Körper löst sich dann mit violetter Färbung in Salzsäure, und Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken, also wolframsaures Wolframoxyd. Es hat also eine Umlagerung des wolframsauren Quecksilberoxyduls in Wolframoxyd-Quecksilberoxyd stattgefunden (etwa $Hg_2O, WO_3 = 2HgO, WO_3$), ein Beweis dafür, daß das Wolframoxyd, ähnlich wie MUTHMANN (*Lieb. Ann.* 288. 108) dies für die analoge Molybdänverbindung bewiesen hat, als Säure fungieren kann.

² C. FRIEDHEIM, Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure. *Ber. chem. Ges.* 28. 353,

³ Zur Erkennung von WO_3 und MoO_3 nebeneinander säuert man die Lösung ihrer Salze mit Phosphorsäure, oder phosphorsaurem Natron und Salzsäure an. Fällung mit H_2S beweist Anwesenheit des Mo, Blaufärbung des Filtrats mit Zn oder Mg die des W.

wir durch Kochen der gewöhnlichen Wolframate mit Wolframsäure dieselben in Metawolframate, die durch Säuren nicht fällbar sind, überführten und diese mit Schwefelwasserstoff behandelten, welche Erkenntnis zu der folgenden Methode der Reindarstellung der Wolframate führt.

Nach dem bisher üblichen Verfahren gewonnenes Natriumwolframat wird in kaltem Wasser bis zur Sättigung gelöst, in der Kälte mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und das durch Krystallisation erhaltene Parawolframat einmal umkrystallisiert, wodurch man bereits den Molybdängehalt des Ausgangsproduktes um $\frac{4}{5}$ herabmindert. Die Hälfte des enthaltenen Salzes wird in siedendheißer Lösung mit Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt und das erhaltene schön gelbe Wolframsäurehydrat mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, was sich durch nicht mehr eintretendes Absetzen desselben schon äußerlich bemerkbar macht.

Dasselbe wird nun, in Wasser gut aufgerührt, in möglichst kleinen Anteilen in die siedende Lösung der andern Hälfte des Salzes eingetragen, bis eine Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr giebt. Nach Zusatz von etwas Salzsäure zur filtrierten Lösung erhitzt man zum Sieden, fällt in der oben beschriebenen Weise wiederholt mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein, wobei sich noch etwas Sulfid abscheidet, oxydiert die blaue Lösung mit wenigen Tropfen Bromwasser und neutralisiert mit Natronhydrat, worauf das reine Parawolframat durch Krystallisation erhalten wird. Durch Fällen desselben mit Salzsäure kann reine Wolframsäure, aus der die Kali- und Ammonverbindungen herzustellen sind, gewonnen werden, während es sich nicht empfiehlt, direkt die Parawolframate derselben zu verarbeiten, da dieselben infolge ihrer geringen Löslichkeit schwer zu handhaben sind.

Die bis dahin übersehene Anwesenheit des Molybdäns in der Wolframsäure und den Wolframiaten legt die Frage nahe, ob die bisher angenommene Zusammensetzung der letzteren die richtige, und ob das Atomgewicht des Metalls richtig bestimmt ist.

Was den letzteren Punkt anbetrifft, so wird sich bei einer Neubestimmung desselben kaum ein in Betracht kommender Unterschied gegen die für zuverlässigst zu erachtenden Werte von ROSCOE, DUMAS und SCHNEIDER ergeben, da die von diesen benutzte WO_3 aus Ammoniumwolframat, welches nicht bestimmbare Mengen Molybdän

enthält, gewonnen wurde. Dagegen erscheint es wohl möglich, daß manche Schwankungen in den Zusammensetzungen der Wolframate und unwahrscheinliche Angaben über dieselben sich auf einen bei der Analyse übersehenen Molybdängehalt derselben zurückführen lassen. Es soll später über die Ergebnisse einer in diesem Sinne unternommenen Revision der bisherigen Angaben berichtet werden; hier sei nur mitgeteilt, daß die Analyse des auf dem obigen Wege hergestellten molybdänfreien Natriumparawolframiats zu folgenden Ergebnissen führte:

1.1593 g	ergaben	0.1601 g	=	13.81	%	H ₂ O
0.7083	"	0.0988	"	13.94	"	"
0.9527	"	0.1325	"	13.91	"	"
0.8976	"	0.1247	"	13.90	"	"
	Wasser: im Mittel			13.89	"	"
0.9981 g	ergaben	0.7716 g	=	77.31	"	WO ₃
1.0841	"	0.8377	"	77.28	"	"
	Wolframsäure im Mittel			77.295	"	"
0.9981 g	ergaben	0.0866 g	Na ₂ SO ₄	=	8.58	" Na ₂ O
1.0841	"	0.2160	"	=	8.63	" Na ₂ O
	Natriumoxyd im Mittel			8.61	"	"

Es sind dieses Resultate, die vielleicht geeignet sind, die vielfach erörterte Frage¹, ob die Zusammensetzung des Salzes durch 5Na₂O · 12WO₃ · 28H₂O, oder 3Na₂O · 7WO₃ · 16H₂O ausgedrückt werden muß, zu entscheiden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

	Berechnet für	Gefunden	Berechnet für	
5Na ₂ O	8.61	8.61	8.87	3Na ₂ O
12WO ₃	77.38	77.29	77.41	7WO ₃
28H ₂ O	14.01	13.89	13.73	16H ₂ O

Die gefundenen Werte sprechen zu Gunsten der ersteren, von MARIGNAC aufgestellten Formel. Besonders auffällig erscheint es, daß der WO₃-Gehalt fast genau übereinstimmend gefunden wurde, während er fast bei allen bisher mitgeteilten Analysen erheblich höher ausfiel: molybdänsäurehaltige Wolframsäure kann durch Glühen nicht von Molybdän befreit werden.

Wissenschaftlich-chem. Laboratorium Berlin N.

¹ GMELIN KRAUT, *Handbuch* II, 2, S. 130.
Z. anorg. Chem. I.

Ein Vorlesungsversuch.

VON CLEMENS WINKLER.

Die Beobachtung BERTAZZIS,¹ derzufolge übermangansaures Kalium in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ozonisierten Sauerstoff entwickelt, ist nicht allein von RUD. BÖTTGER² bestätigt, sondern auch für die Anstellung von Experimenten verwertet worden, mit deren Hülfe sich die eminent oxydierende Wirkung des Ozons zeigen läßt. Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, eine große Anzahl flüchtiger Öle und unter Umständen selbst Leuchtgas lassen sich durch bloße Berührung mit einer kleinen Menge des am Ende eines Glasstabes befindlichen Gemisches der genannten beiden Stoffe augenblicklich zur Entflammung bringen. Man verwendet das übermangansaure Kalium zweckmäÙig in getrocknetem, feingepulvertem Zustande und rührt es auf einem Uhrglase mit etwas concentrirter Schwefelsäure zum dünnen Brei an. Die Mischung ist mit Vorsicht zu handhaben, und vor allem müssen die in dieselbe einzutauchenden Glasstäbe gut gereinigt sein. Man verwende nie einen bereits benutzten, also etwa mit einem ätherischen Öle in Berührung gewesenen Glasstab zum zweiten Male, weil sonst beim Eintauchen desselben in die ozonentwickelnde Mischung ein von einem Knall begleitetes Umherschleudern derselben eintreten kann.

Statt, wie HEUMANN³ empfiehlt, die zu entzündende Flüssigkeit auf Filtrierpapier zu gieÙen, kann man sie auch in Lampen füllen und sie von deren Docht aufsaugen lassen. Durch bloÙe Berührung des Dochtes einer Weingeist- oder Petroleumlampe mit der ozonentwickelnden Mischung erfolgt gefahrlos deren Entzündung. Besonders effektiv gestaltet sich das Entflammungsexperiment, wenn man eine kleine, mit etwas weiter Ausflussspitze versehene Spritzflasche mit Äther füllt, ihren Inhalt in möglichster Ausbreitung auf dem Fußboden des Auditoriums umherspritzt und, wenn etwa 50 bis 100 ccin ausgeflossen sind, behend den bereits vorher in die erwähnte Mischung getauchten, in der linken Hand bereit gehaltenen Glasstab in den Ätherstrahl einführt. Sofort gelangt dieser zur Entzündung, im gleichen Augenblicke teilt sich diese dem auf eine große Fläche verteilten, in der Verdunstung begriffenen Äther mit, und man sieht eine mächtige Flamme sich über den Fußboden hinwälzen und gleich darauf gefahrlos verschwinden.

Freiberg (Sachsen), Laboratorium der kgl. Bergakademie.

¹ BERTAZZI, *Cimento*, 2. 291; *Jahresber. f. Chem.* (1855) 287.

² R. BÖTTGER, *Journ. pr. Chem.* 86. 377. ³ K. HEUMANN, *Anl. z. Experim.* 610.

Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums.

Von

H. L. WELLS,

mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften

von

S. L. PENFIELD.¹

Mit sieben Figuren.

Im Verlaufe einiger Experimente mit Cäsiumverbindungen ergab der Zusatz von Brom zu einer konzentrierten Lösung von Cäsiumchlorid ein überraschendes Resultat: sofort bildete sich ein so starker, hellgelber Niederschlag, dass die Flüssigkeit beinahe erstarrte. Derselbe löste sich rasch beim Erwärmen, und beim Erkalten schieden sich große, gelblichrot gefärbte Krystalle ab, deren Zusammensetzung zu CsClBr_2 gefunden wurde. Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass KJ_3 ² bereits bekannt ist, machte diese Beobachtung wahrscheinlich, dass man eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums erhalten könne. Daher wurden Versuche ausgeführt, jedes der folgenden möglichen Glieder solch einer Reihe, die Chlor, Brom und Jod enthielt, darzustellen:

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. CsJ_3 | 6. CsCl_2J |
| 2. CsBrJ_2 | 7. CsBr_3 |
| 3. CsBr_2J | 8. CsClBr_2 |
| 4. $[\text{CsClJ}_2]$ | 9. CsCl_2Br |
| 5. CsClBrJ | 10. $[\text{CsCl}_3]$. |

In der That ließen sich mit Ausnahme der beiden in Klammern eingeschlossenen alle Glieder dieser Reihe isolieren.

Da diese acht Trihalogenverbindungen viel weniger löslich sind, als die normalen Halogenide, so bietet ihre Darstellung keine besondere Schwierigkeit dar. Sie krystallisieren sehr gut, besitzen glänzend schöne Farben, und einige zeigen einen unerwarteten Grad von Beständigkeit.

Darstellungsmethoden.

Jede dieser Verbindungen kann erhalten werden durch Auflösen der normalen Cäsiumhalogenverbindung und der, der Formel ent-

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT. Gleichzeitig in englischer Sprache veröffentlicht im *Amer. J. sc.* 1892.

² JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* N. F. 2. 357; JOHNSON, *Chem. Soc. Journ.* (1877), 249.

sprechenden Menge freien Halogens im gleichen Gewicht Wasser oder, im Falle des CsBrJ_3 , in schwachem Alkohol unter Erwärmen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Man wählt am besten dasjenige Cäsiumsalz zur Darstellung der gemischten Trihalogenverbindungen, welches beim Zufügen des oder der Halogene nicht zersetzt wird. In den meisten Fällen ist das Vorhandensein eines Überschusses der normalen Halogenverbindung erwünscht, damit die Auflösung der Halogene, namentlich des Jods, rasch sich vollziehe und die Halogene beim Abkühlen nicht wieder ausgeschieden werden; derselbe Zweck wird auch erreicht, wenn man schwachen Alkohol anwendet. Die Darstellung der einzelnen Körper soll übrigens im folgenden eingehend beschrieben werden.

Farbe der Verbindungen.

In der folgenden Tabelle sind die Verbindungen nach ihrer Farbe, von der dunkelsten bis zur hellsten fortschreitend, angeordnet. Wenn nicht anders erwähnt, gilt die Angabe der Farbe nur für große Krystalle, da die Körper als Niederschläge oder zu Pulver gerieben, heller gefärbt erscheinen:

CsJ_3 , glänzend schwarz, fast undurchsichtig; Pulver braun.

CsBrJ_2 , dunkel rötlichbraun; dünne Krystalle lassen tiefrotes Licht durch; Pulver dunkelrot.

CsBr_2J , tief kirschrot.

CsClBrJ , CsBr_3 , CsClBr_2 ,	}	gelblichrot; jeder folgende Körper ist etwas gelber gefärbt, als der vorhergehende.
--	---	--

CsCl_2J ,	}	rhombische Varietät: tief orange, rhomboedrische Krystalle: blafs orange.
---------------------------	---	--

CsCl_2Br , glänzend gelb.

Beständigkeit an der Luft.

Die fünf Jod enthaltenden Körper sind viel beständiger als die andern, da sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft selbst nach langer Zeit eine kaum merkliche oberflächliche Änderung erleiden. Bei warmem Wetter kann man die Krystalle in einzelnen Fällen eine Woche oder länger an der Luft liegen lassen, ohne dass die geringste Veränderung der Farbe bemerkbar wäre; aber sie zeigen stets einen schwachen Geruch und beginnen schliesslich abzublassen. Die drei jodfreien Verbindungen werden an der Luft gewöhnlich schon in wenigen Stunden weifs, aber gerade diese halten sich lange

in gut verschlossenen Gefäßen. Versuche zeigten, daß CsBrJ_2 schneller weiß wurde, als CsBr_2J , und daß CsClBr_2 rascher sich zersetzte, als CsCl_2Br . Dies beweist, daß die Beständigkeit der Verbindungen nicht allein von der Flüchtigkeit der darin enthaltenen Halogene abhängt, ein Punkt, der von Wichtigkeit ist für die Konstitution der Körper dieser Gruppe und weiter unten nochmals wird besprochen werden.

Verhalten beim Erhitzen.

Die folgende Tabelle enthält die Temperaturen der vollkommenen Zersetzung der Verbindungen, welche mit dem Übergang ihrer Farbe in Weiß vollendet ist. Diese Bestimmungen sind nur approximativ, indem der Endpunkt der Zersetzung je nach der Art des Erhitzens etwas verschieden gefunden wird. Ebenso sind die Schmelzpunkte mit aufgeführt; letztere lassen sich durch Erhitzen in offenen Gefäßen scharf bestimmen, aber sie variieren gewöhnlich, wenn man im geschlossenen Rohr erhitzt:

Schmilzt im offenen Rohr (unkorr.)	Schmilzt im geschlossenen Rohr (unkorr.)	Wird weiß im offenen Rohr (approximativ)
CsJ_3 210°	201°—208°	330°
CsBr_2J . . . 246°	243°—248°	320°
CsClBrJ . . . 238°	225°—235°	290°
CsCl_2J . . . 238°	225°—230°	290°
CsBrJ_2 . . . 208°	155°—190°	260°
CsBr_3 wird weiß	180°	160°
CsCl_2Br . . . wird weiß	205°	150°
CsClBr_2 . . . wird weiß	191°	150°

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Alle diese Körper, ausgenommen CsBrJ_2 , welches fast vollständig von Wasser zersetzt wird, können umkrystallisiert werden durch Behandeln mit warmem Wasser und Abkühlen der Lösung. Für gewöhnlich findet dabei eine geringe Zersetzung statt, indem Jod sich abscheidet, dies oder jenes der Halogene sich verflüchtigt.

Alle jodhaltigen Trihalogenverbindungen des Cäsiums sind in Alkohol löslich und lassen sich daraus umkrystallisieren; eine während der Operation auftretende Abscheidung des normalen Halogenides kann durch Zusatz von wenig Wasser zum Alkohol leicht vermieden werden. CsJ_3 ist viel leichter löslich in Alkohol als in Wasser. Die anderen Jod-Verbindungen, mit Ausnahme des

CsBrJ_2 , welches von Wasser zersetzt wird, sind in Wasser anscheinend leichter löslich. Die jodfreien Körper werden alle von Alkohol zersetzt, wobei sie weisse Rückstände hinterlassen. Mischungen von Alkohol und Wasser bilden gute Lösungsmittel für diese Trihalogenverbindungen.

Äther zeigt keine sofortige Einwirkung auf die beständigeren Körper, CsJ_3 , CsBr_2J , CsClBrJ und CsCl_2J , aber er zersetzt alle anderen unter Abscheidung der normalen Halogenverbindungen. Wird CsBrJ_2 auf diese Weise zersetzt, so erhält man reines CsBr .

Krystallographische Eigenschaften.

Die Cäsium-Trihalogenverbindungen gehören dem rhombischen Systeme an. Die Salze bilden eine isomorphe Gruppe, deren hauptsächlichste Eigenschaften zuerst beschrieben werden sollen, während eine kurze Mitteilung über die einzelnen Individuen nachfolgt.

Die beobachteten Formen sind:

a , 100, $i-\bar{i}$	g , 012, $\frac{1}{2}-\bar{i}$
b , 010, $i-\bar{i}$	d , 011, $1-\bar{i}$
c , 001, O	f , 021, $2-\bar{i}$
m , 110, I	e , 102, $\frac{1}{2}-\bar{i}$

Von diesen sind m , d , e am meisten ausgebildet und bestimmen gewöhnlich den Habitus der Krystalle. Oft herrscht m oder d so stark vor, daß die Krystalle in der Richtung der Vertikal- oder Brachyaxen prismatisch erscheinen. Das Doma f ist häufig vorhanden, jedoch gewöhnlich so klein, daß es auf den Habitus keinen charakteristischen Einfluß ausübt und deshalb an den meisten Figuren weggelassen wurde. Die Fläche g fand sich nur an CsJ_3 . Die Pinakoide variieren in ihrer Entwicklung, aber gewöhnlich beobachtet man eines, häufig auch alle drei an ein und demselben Krystall. Pyramidenflächen fehlen; nur in einem Fall (an CsBr_2J) wurde bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Krystallen eine einzige Pyramidenfläche aufgefunden; diese ersetzte die Kante zwischen m und d mit dem Symbol $132, \frac{3}{2} - \bar{3}$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen, parallel c .

Eine Vorstellung von der Ähnlichkeit der einzelnen Salze giebt die folgende Tabelle, in welcher die Axen-Verhältnisse¹ und drei

¹ Dieselben sind in zweierlei Weise angegeben: 1. Wie gewöhnlich mit \bar{b} als Einheit 2. mit \bar{a} als Einheit, um die Beziehung zwischen \bar{a} und c klarer darzulegen.

der Haupt-Winkel aufgeführt sind. Die gewählten Fundamental-Winkel sind durch ein Sternchen bezeichnet, die anderen berechnet; in allen Fällen zeigten die Messungen grofse Übereinstimmung.

		I.		II.	
		$a : b : c$		$a : b : c$	
Jodhaltige Reihe	{	CsJ ₃	0.6824 : 1 : 1.1051	1 : 1.4655 : 1.6196	
		CsBrJ ₂	0.6916 : 1 : 1.1419	1 : 1.4460 : 1.6511	
		CsBr ₂ J	0.7203 : 1 : 1.1667	1 : 1.3882 : 1.6196	
		CsClBrJ	0.7230 : 1 : 1.1760	1 : 1.3831 : 1.6268	
		CsCl ₂ J	0.7373 : 1 : 1.1920	1 : 1.3563 : 1.6167	
Jodfreie Reihe	{	CsBr ₃	0.6873 : 1 : 1.0581	1 : 1.4550 : 1.5395	
		CsClBr ₂	0.699 : 1 :	1 : 1.430 :	
		CsCl ₂ Br	0.7186 : 1 : 1.1237	1 : 1.3917 : 1.5638	

$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 \quad d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 \quad e \wedge e, 012 \wedge \bar{1}02.$

CsJ ₃	*68° 37'	*95° 43'	78° 0'
CsBrJ ₂	*69 20	97 34	*79 5
CsBr ₂ J	*71 32	*98 48	78 0
CsClBrJ	*71 44	*99 15	78 15
CsCl ₂ J	72 48	*100 1	*77 54
CsBr ₃	*69 0	*93 14	75 10
CsClBr ₂	*69 56		
CsCl ₂ Br	*71 24	*96 40	76 0

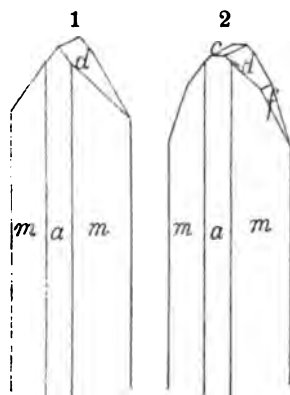
CsJ₃ und CsBr₃ haben fast identische Axenverhältnisse; eigentümlich bleibt es, dafs die „chemisch“ intermediären Glieder, CsBrJ₂ und CsBr₂J, nicht auch „krystallographisch“ intermediär sind.

Eine recht bemerkenswerte Beziehung existiert zwischen den ersten fünf jodhaltigen Verbindungen, welche in der Tabelle nach der Gröfse ihres Molekulargewichtes angeordnet sind. Das Verhältnis zweier Axen bleibt beinahe vollkommen konstant, während die dritte variiert.¹ Genau dieselbe Relation besteht zwischen den drei jodfreien Verbindungen, jedoch ist in dieser Reihe das Verhältnis der beiden konstanten Axen etwas verschieden von dem entsprechenden Verhältnis bei den jodhaltigen Verbindungen.

Stellt man nun alle brom- resp. chlorhaltigen Verbindungen gleichfalls nach der Gröfse des Molekulargewichtes zusammen, so erhält man keine solche symmetrische Reihe von Axenverhältnissen. Dies führt zu dem Schlufs, dafs die beiden in der Tabelle aufgeführten Reihen eine besondere Bedeutung haben, und dafs das Jod

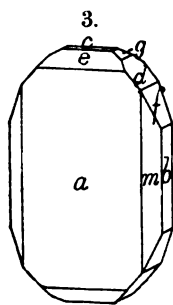
¹ Einige Reihen von organischen Verbindungen mit analogen Axenverhältnissen sind beobachtet worden von GROTH, Ber. 8. 449, und HINTZE, Ber. 6. 593.

mit dem höchsten Atengewicht in der ersten Reihe, ebenso wie das Brom in der zweiten, bei der Konstitution der Verbindungen eine wichtige Rolle spielt. Da einige der letzteren nur ein einziges Halogenatom von höchstem Atengewicht enthalten, so folgt, daß dieses eine Atom stets einen Einfluß auf die Symmetrie der Reihen ausübt. Eine solche besondere Stellung eines Jod- oder Brom-Atoms kann dadurch erklärt werden, daß dasselbe entweder mit dem Cäsium, oder mit einem der anderen Halogenatome fest verbunden ist. Diese Betrachtungen machen es wahrscheinlich, daß die drei Halogenatome im Molekül der Verbindungen nicht die gleiche Stellung einnehmen, daß daher die beschriebenen Trihalogenverbindungen keine Salze des dreiwertigen Cäsiums sind, sondern eine andere Struktur besitzen.



CsJ_3 . — Von diesem Salz wurden aus wässriger, sowie aus alkoholischer Lösung erhaltene Krystalle untersucht. Aus Wasser krystallisiert der Körper mit den Formen a , c , m , d und f . Der Habitus ist, da nadelförmig, verschieden von dem der anderen Glieder der Reihe; er zeigt a und m in der prismatischen Zone mit d als Endfläche, Fig. 1, oder mit c , d und f , Fig. 2. Die Krystallflächen gaben keine gute Reflexion, jedoch stimmten die besten Messungen einer Zahl ausgewählter Krystalle genau mit den

in der Tabelle gegebenen Werten. Die untersuchten Krystalle besaßen eine Länge von 20 bis 30 mm und selten einen Durchmesser über 2 mm. An den Krystallen des Körpers aus Alkohol wurden die Formen a , b , c , m , g , d , f und e beobachtet. Der

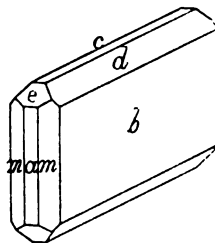


Habitus ergibt sich aus Fig. 3. Die Krystalle lagern sich gern parallel aneinander, wodurch sie Platten mit großer a -Fläche bilden, während die einzelnen Individuen klein sind, mit höchstens einem Durchmesser von 3 mm. Die Krystallflächen reflektierten ausgezeichnet. Die Krystalle selbst sind schwarz, lassen nur an den dünnsten Kanten bräunlichrotes Licht durch und sind für die optische Untersuchung zu undurchsichtig.

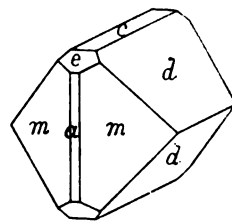
$CsBrJ_2$. — An zwei verschiedenen Proben dieses Salzes wurden die Formen a , b , c , m , d , f und e beobachtet.

Die Krystalle bilden dünne Tafeln, etwas verlängert nach der Richtung der Brachyaxe, Fig. 4. Dieses Salz ist das einzige der fünf von der ersten Reihe (siehe Tabelle), bei welchem der Winkel $e \wedge e$ beträchtlich von 78° abweicht. Die Abweichung beträgt etwas mehr als einen Grad, und doch ist dieselbe, aller Wahrscheinlichkeit nach, nicht etwa einer Unvollkommenheit der Krystalle oder auch einer Ungenauigkeit der Messungen zuzuschreiben, denn von zwei verschiedenen Darstellungen herührende Krystalle gaben, bei guter Reflexion, fast identische Resultate der Messungen. Die Dicke der Krystalle beträgt nur einen Teil eines Millimeters, die Länge (in der Richtung der Brachyaxe) nicht über 10 mm. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Tafeln entschiedenen Pleochroismus. Für Strahlen parallel der c -Axe ist die Farbe dunkelbraun, fast undurchsichtig, während solche parallel der a -Axe schön rötlichbraun erscheinen. Ein ähnlicher, aber weniger scharf hervortretender Pleochroismus liefs sich beobachten bei den übrigen Salzen der Reihe; die Erscheinung konnte jedoch wegen der Schwierigkeit, nach dem Pinakoid orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht genügend untersucht werden. In konvergent polarisiertem Licht sind die Phänomene nicht besonders gut erkennbar; allein an den Tafeln von CsBr_2J trat deutlich eine Bisektrix mit stumpfem Winkel auf, indem das Makropinakoid a als Ebene der optischen Axe sich erwies.

4.

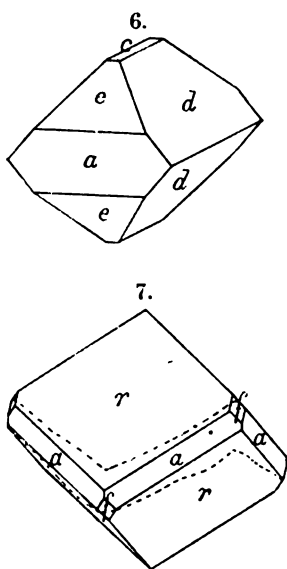


CsBr_2J . — Dieses Salz zeigte die Formen a , c , m , d , f und e . Der Habitus geht aus Fig. 5 hervor. Die Krystalle waren glänzend und gaben ausgezeichnete Reflexbilder. Die zu den Messungen benutzten Individuen hatten ungefähr 3 mm größten Durchmesser.



CsClBrJ . — Beobachtet wurden die Formen b , c , m , d , f und e . Der Habitus ist wie in Fig. 5 aber bedeutend länger, oder prismatisch nach der Brachyaxe. Der Durchmesser der Krystalle beträgt gegen 2 mm ihre Länge 10 mm.

CsCl_2J . — Die Verbindung ist dimorph. An der rhombischen Modification beobachtete man die Formen a , c , m , d , f und e , wobei m und f gewöhnlich fehlen. Fig. 6 zeigt den Habitus der Krystalle, deren Durchmesser ungefähr 2 mm ist.



Die hexagonal-rhomboedrische Varietät krystallisiert in merkwürdig sattelförmigen Blättchen, die nur an den Kanten glänzende Flächen besitzen. Beobachtete Formen sind: $r(1.10\bar{1}1)$, $f(-2.02\bar{2}1)$ u. $a(i-2.11\bar{2}0)$, Fig. 7. Nur der Teil ist vollkommen ausgebildet, welcher zwischen die punktierten Linien eingeschlossen ist, da die oberen und unteren Winkel der Rhomboederflächen durch unregelmäßig gekrümmte Aufwachsungen abgestumpft erscheinen. Bei ihrem Wachstum legen sich die Individuen einer ganzen Reihe von Krystallen mit ähnlicher Orientierung aneinander in der Richtung der Vertikalaxe. Die Blättchen haben einen Durchmesser von ungefähr 6 mm. Den Messungen zu Grunde gelegt wurde:

$r \wedge r$, über a , $10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}\bar{1} = 99^\circ 48'$, was für die Vertikalaxe, $c = 0.96363$ ergibt. Ferner wurden folgende Messungen ausgeführt:

$a \wedge a = 60^\circ 0'$, $60^\circ 1'$, $59^\circ 59'$; berechnet $60^\circ 0'$

$a \wedge f$, $\bar{1}2\bar{1}0 \wedge 02\bar{2}1 = 37^\circ 45'$; berechnet $37^\circ 49'$.

Die anderen jodfreien Verbindungen sind viel unbeständiger, als die eben beschriebenen. Wenn man die Messungen in einem kalten Raum ausführt, so sind die erhaltenen Resultate sehr zufriedenstellend, weil dann die Krystalle genug Oberflächenglanz behalten, um gut zu reflektieren, selbst für den Fall, dass schon teilweise Zersetzung eingetreten ist.

$CsBr_3$. — An diesem Salz wurden die Formen b , m und d beobachtet. Der Habitus ist kurz prismatisch, indem entweder m oder d vorherrschen, während b meistens fehlt. Einzelne Krystalle haben manchmal eine Länge von 10 mm, doch finden sich meistens Gruppen von kleinen Krystallen.

$CsCl_2Br_2$. — Das Salz zeigt nur die Formen m und c . Der Habitus ist kurz, derbprismatisch. Einzelne Krystalle erreichen bisweilen eine Länge von 15 mm.

$CsCl_2Br$. — Die beobachteten Formen sind: c , m und d . Es krystallisiert in derben, über 10 mm langen Prismen mit Endflächen wie in Fig. 1.

Analytische Methoden.

Die zur Analyse benutzten Proben wurden zwischen Papier abgepreßt. Das Trocknen war aber nicht immer vollkommen einwurfsfrei, da auf der einen Seite die Operation möglichst rasch vorgenommen werden mußte, um zu weitgehende Zersetzung zu vermeiden, andererseits die Krystalle die Eigenschaft besitzen, leicht Flüssigkeiten einzuschließen.

Das Cäsium wurde immer bestimmt durch Wägen der beim Erhitzen entstehenden normalen Halogenverbindung. In einigen Fällen, in das denen resultierende normale Halogenid spurenweise durch ein höheres Halogen verunreinigt war, wurde dieses wieder durch das ursprüngliche vor dem Wägen ersetzt. Bei Anwesenheit von zwei Halogenen führte man die Bestimmung derselben in gewohnter Weise aus, indem die Silbersalze gewogen und ihr Gewichtsverlust nach dem Erhitzen im Chlorstrom ermittelt wurden. In den Fällen, wo alle drei Halogene vorhanden waren, arbeitete man nach der außerordentlich empfehlenswerten Methode, welche GOOCH und ENSIGN¹ beschrieben haben.

CsJ_3 .

Diese Verbindung kann dargestellt werden durch Auflösen von einem Viertel der theoretischen Menge an Jod in einer Lösung von einem Teil Cäsiumjodid in zehn Teilen Wasser. Gewöhnlich setzen sich glänzende, dünne Krystalle an. Bei Verwendung einer größeren Menge Jods scheidet sich der Körper meistens in Form krystalliner Blättchen ohne bestimmte Flächen ab; dieselben sind vielleicht eine dimorphe Form des Salzes. Wenn schwacher Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungsmittel benutzt wird, so kann man die theoretische Menge Jod anwenden, und es wird ein schön krystallisierendes Produkt erhalten.

Die folgenden Zahlen zeigen die Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für CsJ_3
	dünne Krystalle	Blättchen	
Cäsium	25.41	23.71	25.88
Jod	72.67	—	74.12

Wenn man Jod in einer warmen wässerigen Lösung von Cäsiumjodid auflöst, oder, wenn man CsJ_3 in warmem Wasser zu lösen versucht, dann bildet sich gegen 73° eine schwere, schwarze Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarrt.

¹ *Amer. Chem. Journ.* 8. 145, (1890).

Dieselbe enthält mehr Jod als CsJ_3 und besteht wahrscheinlich einem höheren Polyjodid. Analysen der Substanz ergaben wechselnde Resultate, jedoch näherten sich die meisten der Formel CsJ_7 , ein Körper von unbekannter Konstitution. Bemerkenswert ist der hohe Schmelzpunkt der Substanz, da CsJ_3 bei 210° und Jod bei 113° schmilzt.

Um die Löslichkeit von CsJ_3 in einer wässrigen Lösung von Jodcäsium zu bestimmen, wurde die Mutterlauge einer bei 20° erfolgten Krystallisation analysiert. Es fanden sich:

CsJ 16.99 Procent.

J (frei) 0.416 Procent oder CsJ_3 0.842 Procent.

Das spezifische Gewicht dieser Mutterlauge war 1.154, sie enthielt 1 ccm 0.0097 g CsJ_3 . Der Körper ist so unlöslich, dass im Fall wir das Jodkalium bei der Bereitung volumetrischer Lösungen durch Jodcäsium ersetzen, bei gewöhnlicher Temperatur eine annähernd $\frac{1}{24}$ Normal-Lösung erhalten könnten.

CsBrJ_2 .

Jod löst sich in einer heißen wässrigen Lösung von Calciumbromid in beträchtlicher Menge auf, aber beim Abkühlen scheidet es sich fact vollständig wieder aus. Es ist deshalb notwendig ein Gemisch von Alkohol und Wasser zur Darstellung dieses Trihalogenids zu verwenden. Eine gute Ausbeute wurde erhalten, als man die Hälfte der theoretischen Menge Jods in einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in zwei Teilen Wasser und einem (Volumen) Teil Alkohol auflöste.

Die folgenden Daten zeigen die Zusammensetzung der Krystalle:

	Gefunden	Berechnet für CsBrJ_2
Cäsium	28.54	28.48
Brom	18.11	17.13
Jod	52.01	54.39

CsBr_3J .

Man erhält den Körper durch Auflösen der theoretischen Menge von Brom und Jod in einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in zehn Teilen Wasser. Ein bedeutender Überschuss an Brom vermindert seine Bildung nicht.

Die Krystalle haben folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für CsBr_3J
Cäsium	31.32	31.67
Brom	37.63	38.09
Jod	29.57	30.24

Die Löslichkeit dieses Körpers in Wasser wurde annähernd bestimmt durch Titration der freien Halogene in der Mutterlauge von einer Krystallisation bei ungefähr 20°. Die gefundene Menge entsprach 4.45 Procent an CsBr₂J.



Wiederholte Versuche, diese Substanz durch Benutzung konzentrierter Lösungen von Chlorcäsium und Jod in Gemischen von Wasser und Alkohol, sowie durch starkes Abkühlen darzustellen, verliefen ohne Resultat.



Die Verbindung entsteht beim Auflösen von ungefähr einem Viertel der theoretischen Menge an Brom und Jod in einer Lösung von einem Teil Chlorcäsium in fünf Teilen Wasser. Wendet man keinen Überschufs von Chlorcäsium an, so enthält das Produkt zu wenig Chlor und zu viel Brom.

Eine Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für CsClBrJ
Cäsium	34.24	35.42
Chlor	9.36	9.45
Brom	19.96	21.30
Jod	32.36	33.83

Durch Anwendung eines grossen Überschusses an Brom erhält man ein unreines Produkt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

	Gefunden
Cäsium	36.11
Chlor	9.36
Brom	27.70
Jod	24.83

Beim Umkrystallisieren des CsClBrJ bildet sich eine Substanz von dunklerer roter Farbe, wobei manchmal etwas Jod sich abscheidet. Folgende, durch Umkrystallisieren entstandene Produkte wurden analysiert:

A. war einmal umkrystallisiert. B. war dreimal krystallisiert worden; bei der letzten Operation wurde etwas Alkohol zugefügt, um Jod in Lösung zu halten. C hatte man fünfmal umkrystallisiert, jedesmal mit dem Zusatz eines grossen Überschusses an Brom.

	A.	B.	C.	Berechnet für CsClBrJ	Berechnet für CsBr ₂ J
Cäsium	32.69	33.22	—	35.42	31.67
Chlor	3.32	5.02	2.70	9.45	0.00
Brom	31.56	28.30	32.50	21.30	38.09
Jod	30.91	31.78	30.99	33.83	30.24

Diese Analysen zeigen, daß die beim Umkrystallisieren sich bildenden Produkte in ihrer Zusammensetzung CsBr_2J sich nähern, daß aber zugleich ein Teil des Chlors hartnäckig festgehalten wird. Der im Falle C angewandte Überschuss an Brom blieb anscheinend ohne Einwirkung, wahrscheinlich weil Cäsium und Jod dabei äquivalenten Mengen vorhanden sind. Deshalb wird auch, wie oben gegebene Analyse beweist, bei Anwendung eines Überschusses an Brom, um das CsClBrJ in Gegenwart von viel Chlorcäsium darzustellen, das resultierende Produkt durch CsClBr_2 verunreinigt.

CsCl_2J .

Der Körper ist dimorph; die Krystallform hängt jedenfalls davon ab, ob in der Lösung, aus der er krystallisiert, ein großer Überschuss an Cäsiumchlorid vorhanden ist oder nicht.

Die rhomboedrische Varietät wird gewöhnlich erhalten durch Hinzufügen von Jod im Verhältnis von einem Atom zu einem Molekül Chlorcäsium, gelöst in ungefähr zehn Teilen Wasser, darauf folgendes Hindurchleiten von Chlor durch die nahezu zum Siedepunkt erhitzte Lösung, bis das Jod eben sich auflöst, und schließlich Abkühlen. Wird ein Überschuss von Chlor angewendet, dann bildet sich CsCl_4J , welches dem von FILHOL¹ entdeckten KCl_4J entspricht. Diese neue Cäsiumverbindung soll in einer später zu veröffentlichsen Abhandlung gemeinsam mit einigen anderen, neuen Körpern dieser Klasse beschrieben werden.

Die rhombische Varietät des CsCl_2J bildet sich bei Anwendung von drei oder viermal mehr Chlorcäsium als die Darstellungsmethode der rhomboedrischen Varietät verlangt, wenn die anderen Versuchsbedingungen die gleichen bleiben.

In zwei getrennt dargestellte Substanzen beider Varietäten wurde analysiert:

	Rhomboedrisch gefunden		Rhombisch gefunden		Berechnet für CsCl_2J
Cäsium	39.20	39.92	38.43	40.00	40.18
Chlor	20.72	21.08	19.78	20.75	21.45
Jod	37.81	38.21	38.97	38.88	38.37

Beim Umkrystallisieren jeder Form dieses Körpers aus heissem Wasser resultiert gewöhnlich die rhomboedrische Varietät, infolge Mangels an einem Überschusse von Chlorcäsium. Es ist jedoch nichts Ungewöhnliches, daß man dabei zuerst, während die Lösung

¹ MICHAELIS, *Anorg. Chem.* **3**, 102; GMELIN-KRAUT, **2**, 1. 82.

sich abkühlt, dünne Nadeln augenscheinlich der rhombischen Varietät erhält, welche später von rhomboedrigen Krystallen umgeben werden.

CsBr₃.

Um diesen Körper darzustellen, wird die Hälfte der berechneten Menge Brom zu einer Lösung von einem Teil Bromcäsium in drei Teilen Wasser hinzugegeben; das Ganze erhitzt man unter starkem Schütteln, bis das flüssige Brom verschwindet, und kühlt dann langsam ab. Die Krystalle gaben bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für CsBr ₃
Cäsium	35.12	35.66
Brom	61.53	64.34

Bei der Bereitung des Körpers entsteht gewöhnlich eine schwere, rötliche Flüssigkeit von einer helleren Farbe als Brom, wenn nämlich beim Erhitzen der Lösung das flüssige Brom verschwindet. Es ist das ohne Zweifel ein höheres Polybromid und entspricht wahrscheinlich der bereits als höheres Polyjodid erwähnten, leicht schmelzbaren Substanz. Seine Zusammensetzung soll weiter untersucht werden.

CsClBr₂.

Die Bildung der Verbindung wurde am Anfang obiger Abhandlung im Zusammenhange mit der Entdeckung dieser neuen Reihe von Salzen erwähnt. Man erhält sie beim Hinzufügen von ungefähr der Hälfte der theoretischen Menge Brom zu einer Lösung von Cäsiumchlorid in ungefähr fünf Teilen Wasser, Erhitzen der Flüssigkeit, bis zum Verschwinden des Broms, und Abkühlen. Die Analysen zweier Produkte werden sogleich erwähnt. Der durch Brom in einer kalten Lösung von Cäsiumchlorid hervorgerufenen „Niederschlag“ ist, in fein verteiltem Zustande fast am unbeständigsten von all diesen Verbindungen und erleidet beträchtliche Zersetzung, selbst wenn das Trocknen so beschleunigt wurde, daß nicht alles Wasser entfernt werden konnte.

	Gefunden		Berechnet für
	Niederschlag	Krystalle	CsClBr ₂
Cäsium	40.62	42.14	40.49
Chlor	12.64	13.24	10.81
Brom	39.61	42.93	48.70
Wasser	6.45	1.72	0.00
	<hr/> 99.32	<hr/> 100.03	<hr/> 100.00

CsCl₂Br.

Zur Darstellung fügt man die berechnete Menge Brom zu eine Lösung von Chlorsäsiium in fünf Teilen Wasser, erwärmt genügend um das gebildete CsClBr₂ gelöst zu halten, und leitet Chlor im Überschuß durch die Flüssigkeit.

	Gefunden	Berechnet für CsCl ₂ Br
Cäsium	46.25	46.83
Chlor	24.15	25.00
Brom	26.05	28.17



Versuche, diese Substanz durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte wässrige Lösung von Chlorcäsium bei starker Kühlung darzustellen, blieben ohne Erfolg. Bemerkenswert ist, daß unter diesen Bedingungen die Verbindung Cl.5H₂O nicht gebildet wird.

Andere Trihalogenverbindungen.

JOHNSONS, KJ₃¹, ist unzweifelhaft analog den Cäsiumverbindungen. Eine Untersuchung dieses und weiterer Trihalogenide des Kaliums, sowie diejenige der entsprechenden Rubidiumverbindungen ist im Gange in unserem Laboratorium, ebenso wie Versuche angestellt werden, ähnliche Verbindungen anderer Metalle darzustellen.

Die Verbindung KJ₂(CN)² und der Körper NH₄J₃, welcher JOHNSON³ als dem KJ₃ sehr ähnlich beschreibt, stehen mit letzterem in engem Zusammenhang.

Ferner ist eine große Anzahl von Trihalogenverbindungen sowohl natürlicher als auch künstlicher organischer Basen beschrieben worden. Es sind dies meistens Trijodide, aber auch Tribromid- und gemischte Trihalogenide, speziell von dem Typus RCl₂J.

Solche organische Verbindungen⁴ sind augenscheinlich analog den oben beschriebenen Cäsiumverbindungen; da sie jedoch nicht

¹ *Chem. soc. Journ.* 1877. 1. 249.

² LANGLOIS, *Ann. Chim. Phys.* [3] 9. 220.

³ *Chem. Soc. Journ.* 1878. 397.

⁴ Siehe auch: WELTZIEN, *Ann. Chem. Pharm.* 91. 33, 99. 1.; MÜLLER, *ibid.* 108. 5; HÜBNER, *ibid.* 210. 36; LADENBURG, *ibid.* 217. 122; ZINCKE und LAWSON, *ibid.* 240. 123; ZINCKE und ARTZBERGER, *ibid.* 249. 366; JÖRGENSEN, *J. pr. Chem.* N. F. 2., 8., 14. und 15; DAFERT, *Monatsh.* 4. 496; DITTMAR, *Ber.* 18. 161; OSTERMAYER, *ibid.* 18. 2298; KAMENSKY, *ibid.* 11. 1600; TILDEN, *Chem. Soc. Journ.* 18. 99; HOOGEWERFF und VAN DORP, *Rec. Trav. chim.* 8. 361.

genügend studiert sind, um einiges Licht auf die Struktur oder die krystallographischen Verhältnisse der Trihalogenide im allgemeinen zu werfen, sollen dieselben hier nicht genauer erwähnt werden.

Theoretische Betrachtungen.

Bis jetzt sind in obiger Abhandlung die einfachsten Formeln gebraucht worden. Die wahrscheinliche Struktur der Verbindungen soll in folgendem diskutiert werden.

Die früher bekannten Trihalogenide hat man gewöhnlich als schwach gebundene Additions-Produkte betrachtet. MENDELEJEV¹ z. B. sagt, die Unbeständigkeit, mit der J_2 gebunden ist an KJ und $N(CH_3)_4J$, ist analog der Unbeständigkeit mancher Krystall-Hydrate, wie $HCl \cdot 2H_2O$. Es muß übrigens darauf aufmerksam gemacht werden, daß einige der Trihalogenide des Cäsiums sehr beständig sind; aber diese Eigenschaft rührt wahrscheinlich her von dem stark positiven Charakter des Metalles, und, da andere Körper der Reihe verhältnismäßig unbeständig sind, hat dieselbe keinen allzugroßen Einfluß auf ihre Struktur.

JOHNSON² verteidigt die Formel K_2J_6 für Kaliumtrijodid mit keinem triftigeren Grund als der Existenz des höheren Quecksilberjodides HgJ_6 .³ Diese Formel braucht nicht weiter besprochen zu werden, denn man könnte dann ebensogut aus HgJ_2 für Jodkalium die Formel K_2J_2 ableiten, und vor allem, wenn die Cäsiumsalze der Formel Cs_2X_6 entsprächen, müßten notwendigerweise auch Körper wie Cs_2Cl_5J , $Cs_2Cl_3J_3$ u. s. w., aufgefunden worden sein, was nicht der Fall ist.

Da die Glieder der Cäsiumreihe krystallographisch isomorph sind, müssen sie die gleiche Struktur besitzen, und es ist, wie soeben bewiesen, ein Multiplum der Formel CsX_3 ausgeschlossen.

Möglicherweise lassen sich die Strukturverhältnisse der Cäsium-Trihalogenide erklären durch Annahme eines dreiwertigen Cäsiums, und folgende Gründe scheinen dafür zu sprechen:

1. Cäsium hat unter den Alkalimetallen das höchste Atomgewicht. Nun ist es eine bekannte Thatsache, daß, ganz allgemein, die Elemente mit höherem Atomgewicht in einer Gruppe das meiste Bestreben zeigen, mit verschiedener Wertigkeit aufzutreten.
2. Cäsium ist gewöhnlich einwertig in seinen Verbindungen; nach

¹ *Grundlagen der Chem.*, 563, Fußnote 63.

² *Chem. Soc. Journ.*, 1878. 183.

³ JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.*, N. F., 2. 357.

der Regel würde daher die nächsthöhere Valenz „drei“ sein. 3. Cäsium ist in derselben Gruppe, wie Gold in MENDELEJEV periodischem System der Elemente, und letzteres Element fungiert bekanntlich sowohl einwertig als dreiwertig.

Andererseits weisen folgende Gründe hin auf die Auffassung der Körper als Doppelsalze:

1. Die Verbindungen JBr , JCl und $BrCl$ sind wohl definierte Substanzen; alle Trihalogenide lassen sich betrachten als molekulare Verbindungen dieser, sowie der Moleküle J_2 und Br_2 mit den normalen Halogeniden. 2. Die Thatsache, daß $CsBr_2J$ beständiger ist, als $CsBrJ_2$, $CsCl_2Br$ beständiger, als $CsClBr_2$, beweist, daß die Beständigkeit der Körper nicht allein von der Flüchtigkeit der in ihnen enthaltenen Halogene abhängt, daß ferner die Halogenatome großen Einfluß aufeinander ausüben, daß schliesslich zwei von ihnen wahrscheinlich miteinander verbunden sind. Die Betrachtung, daß $CsCl_2J$ ein sehr beständiger Körper ist, während $CsClJ_2$ wahrscheinlich garnicht dargestellt werden kann, führt zu demselben Resultat. 3. Ist von GODEFFROY¹ nachgewiesen worden, daß die einfachen Salze des Cäsiums in der Regel leichter löslich sind als die entsprechenden Rubidium- und Kaliumsalze, während bei den Doppelsalzen das Umgekehrte der Fall ist. Versuche, welche zur Zeit in unserem Laboratorium im Gange sind, zeigen, daß bei den Trihalogeniden des Rubidiums und Kaliums, soweit sie untersucht wurden, die Löslichkeit nach Kalium hin wächst, daher die Verbindungen, die Richtigkeit der Regel vorausgesetzt, Doppelsalze sein müssen. 4. Das neue Salz, $CsJ.AgJ$,² unzweifelhaft ein Doppelsalz, steht in naher Beziehung zu den Trihalogeniden in Bezug auf sein Krystallsystem, auf sein Achsenverhältnis (es wurden deren nur zwei bestimmt) und auf seine Spaltbarkeit.³ Das

¹ Ber. 9. 1365.

² Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von AgJ in einer heißen, konzentrierten Lösung von CsJ und Abkühlen. Es bildet Büschel haarähnlicher Krystalle, die selten groß genug zu einer krystallographischen Messung sind.

	Gefunden:	Berechnet für $CsJ.AgJ$
Silber	19.03	21.82
Jod	50.91	51.32
Cäsium	—	26.86

³ $CsJ.AgJ$ krystallisiert monoklin. Es wurde erhalten in langen Nadeln deren Durchmesser $\frac{1}{8}$ mm nicht überstieg, und welche zu klein waren, um scharfe Endflächen zu zeigen. Ein Pinakoid und zwei andere Formen bilden die prismatische Zone, welche dem c (001), g (012) und d (011) der Reihe der

Salz, $\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$,¹ ist gleichfalls dargestellt worden, aber es konnte noch nicht in für die krystallographische Untersuchung passenden Krystallen erhalten werden. Diese Klasse von Verbindungen wird gleichfalls weiter untersucht.

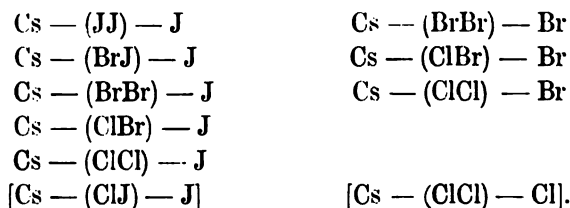
Am meisten Wahrscheinlichkeit von obigen Betrachtungsweisen hat die, welche die Trihalogenide als Doppelsalze auffasst. Ebenso weisen die Schlüsse, welche sich gründen auf die Axenverhältnisse der Krystalle, wie sie im krystallographischen Teil dieser Abhandlung beschrieben wurden, darauf hin, daß die Trihalogenide nicht als Verbindung des dreiwertigen Cäsiums betrachtet werden dürfen, um so mehr, als ein einziges Halogenatom mit dem höchsten Atomgewicht eine wichtige Rolle für ihre Struktur spielt. In Rücksicht auf die mögliche Lage dieses spezifischen Atoms, mag dasselbe als dreiwertiges Atom mit den beiden anderen in der Art, wie es die allgemeinen Formeln $\text{Cs}-\text{J} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{matrix}$ oder $\text{Cs}-\text{Br} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{matrix}$ anzeigen, verbunden sein. Gegen diese Ansicht läßt sich der Einwurf machen, daß das stärkste Halogenatom nicht direkt am Cäsium sitzt. Die Form $\text{Cs}-\text{X} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \parallel \\ \diagdown \text{X} \end{matrix}$ ist für das Salz $\text{CsJ} \cdot \text{AgJ}$ wegen der wahrscheinlich unveränderlichen Einwertigkeit des Silbers kaum zulässig.

Eine andere Betrachtungsweise über die Lage des spezifischen Jod- oder Bromatoms kann gegründet werden auf die Idee, welche so geschickt von REMSEN² verteidigt wurde, daß eine zweiwertige Gruppe von zwei Halogenatomen in Doppelsalzen dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen. Vorausgesetzt, daß ein Halogenatom mit höchstem Atomgewicht an das Cäsium vermittelt der anderen beiden als zweiwertige Gruppe fungierenden Halogenatome gebunden ist, haben die Trihalogenide folgende Formeln:

Trihalogenverbindungen entspricht. Von diesen sind c und g am besten entwickelt, d nur sehr klein. Fünf verschiedene Messungen von $c \wedge g$ gaben zwischen $27^\circ 29'$ und $27^\circ 44'$ variierenden Werte, also durchschnittlich $27^\circ 36'$, entsprechend dem Verhältnis $b : c = 1 : 1.0456$. Die Krystalle besitzen unvollkommene Spaltbarkeit parallel a (100) und wahrscheinlich eine zweite parallel c , aber sie sind zu klein, um dies mit Sicherheit nachweisen zu können. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sie parallele Auslöschung.

¹ BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, [2] 84. 377.

² *Amer. Chem. Journ.* 11. 291.



Diese Formeln bestehen auch unter der Voraussetzung, daß das negativste Halogenatom direkt mit dem Cäsium verbunden ist, daß ferner die Trihalogenide sich in zwei symmetrische Reihen gruppieren, die eine mit einem Jodatome, die andere mit einem Bromatom in spezifischer Lage, welche Gründe diese Formeln sehr plausibel machen.

Die Annahme der soeben diskutierten Formeln der Trihalogenverbindungen des Cäsiums führt bei der Vergleichung ihrer relativen Stabilität zu dem Schluss, daß die bindende Gruppe der beiden Halogenatome den Verbindungen eine größere Beständigkeit verleiht, wenn dieselbe aus zwei gleichen, als wenn sie aus zwei verschiedenen Atomen besteht. Die Gruppen (JJ), (BrBr) und (ClCl) finden sich in den verhältnismäßig stabilen Körpern, während (ClBr) in dem unbeständigsten Körper der „Brom“-Reihe vorkommt, (BrJ) in dem wenigstens beständigen der „Jod“-Reihe, und die Substanz, welche (ClJ) mit sehr schwacher Bindung der Halogene enthalten sollte, nicht dargestellt werden konnte. Eine Ausnahme bildet wahrscheinlich der Körper $\text{Cs} - (\text{ClBr}) - \text{J}$, denn es unterscheidet sich seine Beständigkeit nicht bemerkenswert von der des $\text{Cs} - (\text{ClCl}) - \text{J}$. Dieselbe Wirkungsweise der Identität der bindenden Halogenatome wird wohl auch allen anderen Doppel-Halogenverbindungen zu Grunde liegen, denn es sind nur wenige, die verschiedene Halogene enthalten, bekannt, wobei man allerdings nicht vergessen darf, daß die gemischten Doppel-Halogenide vielleicht nicht genügend untersucht sind. Eine im Gang befindliche Untersuchung der Doppelhalogenide des Cäsiums und Quecksilbers weist auf die allgemeine Gültigkeit der entwickelten Regel hin. Wie auch immer die wahre Struktur der Doppel-Halogenide sein mag, so beruht dieser Einfluss der Identität der Halogene bei der Vereinigung einfacher Salze wahrscheinlich auf demselben allgemeinen Prinzip, nach welchem z. B. zwei Oxyde oder Sulfide sich leichter verbinden als ein Oxyd und Sulfid desselben Elementes, nach welchem Sulfate leichter mit anderen Sulfaten zu neuen Körpern zusammentreten, als sie sich mit Nitraten oder anderen unähnlichen Salzen vereinigen.

Es möge nun die vorstehende Mitteilung als eine vorläufige betrachtet werden, indem ein eingehenderes Studium der Polyhalogen- und Doppelhalogenverbindungen voraussichtlich zu anderen Reihen führen wird, deren chemische und krystallographische Eigenschaften gleich wertvoll sind.

Sheffield Scientific School, Dezember 1891.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse.

Von

G. KRÜSS und H. KRÜSS.

Mit zwei Figuren im Text.

Einleitung.

Die Methoden der Spektrophotometrie, oder quantitativen Spektralanalyse sind in den letzten Jahren mehr als zuvor sowohl zur Entscheidung theoretischer Fragen herangezogen, als auch in der Analyse verwendet worden. Es bietet die quantitative Spektralanalyse noch ein weites Arbeitsfeld auf anorganischem, wie organischem Gebiete dar, und wir hoffen, der analytischen Praxis vielleicht in einigen Dingen durch folgende kleinen Beiträge dienen zu können.

1. Vergleich der verschiedenen Methoden der quantitativen Spektralanalyse.

Eine der vornehmlichsten Bedingungen zur Erzielung guter Resultate bei quantitativ spektralanalytischen Messungen ist das „Arbeiten mit möglichst reinem Spektrum“, d. h. mit möglichst geringen Spaltbreiten. Die Verringerung der Weite des Spaltes ist jedoch dadurch begrenzt, daß die Ränder der Spalte, so sorgfältig sie auch geschliffen sein mögen, naturgemäß nie gleich einer mathematischen Geraden sind; jedoch kann man bei guten derartigen Meßinstrumenten die Spaltbreite bis auf 0.003 bis 0.004 mm verringern, ohne daß die Beobachtung durch auftretende Querstreifung des Spektrums beeinflusst wird. Dem aus der Reinheit des Spektrums entspringenden Vorteile steht die durch die dabei erforderliche geringe Spaltöffnung hervorgerufene Beschränkung der Helligkeit gegenüber; man hat also bei quantitativ spektralanalytischen Arbeiten darauf Bedacht zu nehmen, daß man eine Methode benutzt, welche möglichst viel des auf den Spektralspalt fallenden Lichtes in das Auge des Beobachters gelangen läßt, sowie, daß man überhaupt verhältnismäßig viel Licht durch den Spalt sendet. Letzteres kann man durchführen, unabhängig davon, nach welcher Methode man arbeitet, ob man die spektrophotometrischen Messungen einerseits nach der VIERORDTSchen Methode mit einem symmetrischen Doppelspalt, — oder andererseits nach irgend

einer der polarisationsspektrophotometrischen Verfahren vornimmt. Ein Vergleich zwischen diesen beiden Gattungen von spektrophotometrischen Methoden ergibt, daß die VIEBORDTSche Methode im höheren Grade dem Grundsätze — Arbeiten mit möglichst reinem Spektrum¹ — nachzukommen gestattet, denn bei allen Polarisationsspektrophotometern hat das zur Vergleichung kommende Licht durch Zerlegung der auf den Spalt fallenden Strahlen in ein ordentlich und ein außerordentlich polarisiertes Bündel von vornherein nur die halbe Intensität wie bei der VIEBORDTSchen Methode; außerdem tritt noch der Absorptions- und Reflexionsverlust durch die polarisierenden Mittel hinzu. Hierauf wiesen wir in unserem Buche *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*² hin.

Auf den gleichen Gegenstand kamen vor kurzem EUGEN LELLMANN und HERMANN GROSS³ in ihrer Abhandlung „Über die Affinitätsgrößen der Basen“ zu sprechen. Sie bestimmten die Affinitätsgrößen auf spektrophotometrischem Wege, bedienten sich des inzwischen bedeutend verbesserten HÜFNERSchen Spektrophotometers⁴ und machten hierbei auch interessante Angaben über Helligkeit des Spektrums, beziehungsweise über die benutzten Spaltbreiten. Da uns aus der Mittellung von LELLMANN und GROSS die Stellung der Polarisationsmethoden, inklusive der HÜFNERSchen Verfahren, zu der Doppelspaltmethode nicht ganz zutreffend hervorzugehen scheint, so erlauben wir uns, auf diesen Punkt nochmals einzugehen und die oben aufgestellte Behauptung im folgenden durch Zahlen zu belegen. Zunächst möchten wir jedoch die Gelegenheit nicht unbelegt vorübergehen lassen, um auf einen Irrtum hinzuweisen, der uns bezüglich eines Citates in unserem Buche: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, pag. 87, unterlaufen ist; es steht dort: „HÜFNER spricht von 1 mm Breite des Spaltes“. Bei erneuter Durchsicht der von uns bei Abfassung jenes Kapitels benutzten Hilfsquellen fanden wir, daß jene Äußerung, die sich nur auf das HÜFNERSche Spektrophotometer älterer Konstruktion⁵ beziehen sollte, aus brieflichen Mitteilungen von K. v. VIEBORDT über die HÜFNERSche Methode entnommen war. Wir wurden auf diese nicht ganz zutreffende Angabe durch eine Privatmitteilung des Herrn

¹ d. h. Benutzung geringer Spaltbreite.

² Hamburg, Verlag von Leopold Voss (1891), 86.

³ *Lieb. Ann.* 260. 269.

⁴ *Zeitschr. physik. Chem.* 3, 562.

⁵ *Journ. pr. Chem.* 16, 301.

HÜFNER aufmerksam und sind demselben hierfür sehr zu Dank verpflichtet.¹

Bevor wir die vergleichende Untersuchung im besonderen über die Helligkeit der verschiedenen Arten von Spektrophotometern vornehmen, sei zunächst darauf hingewiesen, daß bei einem und demselben Apparat die geringste Spaltbreite, welche man wählen darf, um noch mit genügender Sicherheit Helligkeitsmessungen im Spektrum auszuführen, außer von der Empfindlichkeit des Auges des Beobachters auch von der Lichtmenge, welche auf den Spalt fällt, abhängig ist. Letztere aber wird bedingt durch die Helligkeit der angewandten Lichtquelle, durch die Entfernung derselben vom Spalte, oder bei Zwischenschaltung einer Linse eventuell auch noch von dem Verhältnis der Öffnung derselben zu ihrer Brennweite, und endlich von dem Lichtverluste in der vor dem Spalt befindlichen Lösung. Eine je hellere Lichtquelle man wählt, je näher man sie dem Spalte bringt, je mehr man die absorbierende Lösung verdünnt,² um so enger kann und muß man den Spalt machen, so daß man im Prinzip selbst bei dem an sich lichtärmsten der im Gebrauch befindlichen Spektrophotometer durch genügende Steigerung der äußeren Helligkeit bis an diejenige Grenze in Bezug auf die Spaltbreite kommen kann, welche durch die Beschaffenheit der Spaltränder gesetzt ist, da bei weiterer Verengung die wenn auch nur minimale Rauheit der Ränder die bekannten störenden horizontalen Streifen im Spektrum verursacht.

In Wirklichkeit erreicht man allerdings diesen äußersten Punkt aus praktischen Gründen nicht. Es geht aus Obigem jedoch hervor, daß man einen objektiven Vergleich der polarisationsspektrophotometrischen Methoden mit der VIERORDTSchen Doppelspaltmethode in Bezug auf Reinheit der Farben des Spektrums und der hiervon abhängenden Genauigkeit der Versuchsergebnisse nur durchführen darf, indem man stets gleiche Intensität des auf den Spalt fallenden Lichtes annimmt. Es läßt sich dann ohne Zweifel schon aus der Konstruktion eines Apparates ein Schluß auf seine relative Helligkeit

¹ Auch die Herren LELLMANN und GROSS (Tübingen) berühren in ihrer citierten Abhandlung unsere Angabe in: »Kolorimetrie« u. s. w. pag. 86 und 87. Wir hatten zuvor schon Herrn Professor HÜFNER (Tübingen) die betreffenden Briefe VIERORDTS zur Einsicht übersandt und unser Bedauern über den unterlaufenen Irrtum im Citat brieflich ausgedrückt.

² Was in Bezug auf die Genauigkeit der analytischen Resultate durchaus nicht wünschenswert ist.

machen.¹ Im folgenden ist demnach das Verhältnis der Helligkeit der verschiedenen Spektrophotometer zu einander veranschlagt, indem die Lichtverluste, welche die Lichtstrahlen in den Polarisationspektrophotometern erleiden, berechnet und mit der bei der VIERORDT'schen Methode zur Wirkung kommenden Intensität des Lichtes ($J = 1$) verglichen sind.

Das HÜFNERSche Spektrophotometer älterer Art² enthält einen Stahlspiegel, einen Spiegel aus schwarzem Glase, welchen die Strahlen unter dem Polarisationswinkel treffen und einen Nicol als Analysator im Beobachtungsfernrohr.

Wenn auch die Lichtmenge, welche an einem Stahlspiegel reflektiert wird, nicht genau bekannt ist, so glauben wir, annehmen zu dürfen, daß sie im günstigsten Falle, gleich derjenigen zu setzen ist, welche ein guter Silberspiegel zurückwirft. Über letzteren finden sich in der Litteratur mehrfach Angaben,³ aus welchen hervorgeht, daß man als Reduktionsfaktor 0.91 annehmen kann. Voraussetzung hierbei ist natürlich, daß der Metallspiegel seine Politur vollkommen behält.

Für den Spiegel aus dunklem Glase sei der Brechungsindex mit $n = 1.52$ angenommen, dann fällt das Licht unter dem Polarisationswinkel $i = 56^{\circ} 39' 30''$ auf, so daß $\tan i = n$ ist. Setzt man die auffallende Lichtmenge = 1, so wird die an der Vorderfläche reflektierte Menge nach dem FRESNELSchen Reflexions-Gesetze $\frac{1}{2} \sin_2(i - \alpha) = 0.078$, wobei α der Brechungswinkel ist und aus der Formel $n \sin \alpha = \sin i$ hervorgeht. In der Masse des Glases wird alles Licht bis auf eine verschwindene Menge absorbiert werden, — das ist ja gerade der Zweck des schwarzen Glases —, so daß durch Reflexion an der hinteren Glasfläche kein weiteres Licht gewonnen wird.

Für das NICOLSche Prisma findet sich die zu unserer Untersuchung erforderliche Zahl durch W. GROSSE ausgerechnet.⁴ Der-

¹ Da es sich nur um einen Vergleich der für die quantitativ-spektralanalytischen Messungen dienenden Vorrichtungen handelt, so sollen die Lichtverluste, hervorgerufen durch die Linsen der Fernrohre, sowie durch die das Spektrum erzeugenden Prismen unberücksichtigt bleiben, so daß in dieser Beziehung bei allen Apparaten die gleiche Konstruktion vorausgesetzt ist. Ferner soll eine gleich gute Beschaffenheit der Spaltränder angenommen, und es sollen die Absorptionsverluste in der Masse der Polarisationsprismen nicht festgestellt werden, da dieselben verhältnismäßig nur klein sind; diese Vernachlässigung kann minimal nur zu Gunsten der Polarisationsmethoden wirken.

² *Journ. pr. Chem.* 16, 301.

³ *C. Zeit. f. Opt. u. Mech.* 3, 28 (1882).

⁴ *Die gebräuchlichen Polarisationsprismen.* Clausthal 1887, pag. 47.

selbe berechnete unter Zugrundelegung der FRESNEL-NEUMANNSCHEI Formeln die Lichtstärke eines solchen Prismas unter Vernachlässigung der Absorption und des sehr geringen Reflexionsverlustes an der Kittschicht. GROSSE fand auf solche Weise, daß ein NICOLSCHES Prisma 0.456 des auffallenden Lichtes durchlasse. Zu erwarten war nur höchstens die Hälfte der einfallenden Lichtmenge, da durch das NICOLSCHES Prisma das Licht in zwei gleich starke, entgegengesetzt zu einander polarisierte Bündel gespalten wird, von denen nur das außerordentlich polarisierte hindurchgeht. Der Reflexionsverlust, welchen die außerordentlichen Strahlen erleiden, wird durch das Zurückbleiben der hindurchgegangenen Lichtmenge unter den Wert 0.5 ausgedrückt, so daß der Faktor für das NICOLSCHES Prisma klarer durch 0.5×0.912 dargestellt wird. Da aber im vorliegenden Falle von dem unter dem Polarisationswinkel reflektierenden Glasspiegel nur in einer Richtung polarisierte Strahlen zurückgeworfen werden, so kommt hier für das Nicol nicht mehr der Faktor 0.5, sondern nur der Faktor 0.912 in Betracht, und zwar selbstverständlich für diejenige Einstellung des Analysators, in welcher das Maximum der Helligkeit vorhanden ist.

Für die ganze Lichtschwächung durch die verschiedenen Elemente des HÜFNERSCHEN Apparates älterer Art ergibt sich demgemäß das Produkt $0.91 \times 0.078 \times 0.912 = 0.06$.

In dem HÜFNERSCHEN Spektrophotometer neuerer Art¹ ist die polarisierende Spiegelvorrichtung vor dem Spalte in vorteilhafter Weise ersetzt durch ein NICOLSCHES Prisma. Für den Durchgang des Lichtes durch dasselbe gilt also der oben schon mitgeteilte Faktor 0.5×0.912 . Da der eine Teil dieses Faktors, nämlich 0.5, sich auf die Totalreflexion des ordentlich polarisierten Lichtes bezieht, so kommt für das zweite NICOLSCHES Prisma, wenn sein Hauptschnitt parallel zu demjenigen des ersten steht, wieder nur mehr der Faktor 0.912 in Anrechnung.

Ferner hat HÜFNER ein Reflexionsprisma eigener Art eingeführt, durch welches bewirkt wird, daß die beiden zur Vergleichung gelangenden Gesichtsfelder in einer möglichst scharfen Linie aneinander grenzen. Der Brechungsindex des Glases ist 1.623, und das Prisma bildet für jedes der beiden hindurchgehenden Strahlenbüschel eine planparallele Platte, bei welcher der Eintrittswinkel $54^{\circ} 14' 30''$, der

¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 3, 562 (1889).

Brechungswinkel 30° ist. Die hindurchgehende Lichtmenge ergibt sich nach den in unserem Buche gegebenen Formeln zu 0.842.

Die Gesamthelligkeit des Spektrophotometers neuerer Art von HÜFNER ist demgemäß $0.5 \times 0.912 \times 0.842 \times 0.912 = 0.35$.

Fast dieselbe Zahl ergibt sich für das Spektrophotometer von CROVA,¹ da auch bei diesem zwei NICOLSche Prismen und ein Reflexionsprisma in Anwendung kommen. Es findet jedoch der Eintritt und der Austritt der Strahlen bei dem Reflexionsprisma unter rechtem Winkel statt, so daß für dieses der Faktor 0.923 in Betracht kommt und der Gesamtfaktor infolgedessen **0.38** wird.

Bei dem von GLAN konstruierten Spektrophotometer² werden durch ein doppeltbrechendes, achromatisiertes Kalkspatprisma die durch den Spalt einfallenden Strahlen in zwei senkrecht zu einander polarisierte Büschel zerlegt. Für die außerordentlichen Strahlen sind die Brechungsexponenten des Kalkspates und des Glases die gleichen, so daß das ganze Prisma wie eine planparallele Platte wirkt und eine durchgehende Lichtmenge von 0.465 ergibt; die ordentlich polarisierten Strahlen erleiden an der Kittfläche und an der Austrittsfläche eine geringe Brechung, so daß die Helligkeit derselben eine etwas geringere, nämlich 0.456 ist; man kann im Mittel für beide 0.46 annehmen. Durch Hinzufügung des NICOLSchen Prismas als Analysator gewinnt man also für die Helligkeit des Instrumentes die Zahl $0.46 \times 0.912 = 0.42$.

Für die Helligkeit der gebräuchlichsten Spektrophotometer hat man hiernach folgende Verhältniszahlen:

VIERORDTS Doppelspaltspektrophotometer	1.00
GLANS Polarisations „ „	0.42
CROVAS „ „ „	0.38
HÜFNERS „ „ „	(neue Art)	0.35
HÜFNERS „ „ „	(alte Art)	0.06

Diese Zahlen zeigen deutlich die von vornherein vorauszusehende Überlegenheit der VIERORDTSchen Doppelspaltmethode über die Polarisationsmethoden in Bezug auf die Gesamthelligkeit des Spektrometers. Man kann bei gegebener, möglichst enger Spaltweite nach VIERORDTS Methode mit bedeutend konzentrierteren Lösungen arbeiten, als nach den anderen Verfahren. Dieses ist sehr wichtig, da man zur Ausführung der optischen Gehaltsbestimmungen die zu analysierenden Lösungen zumeist noch stark verdünnen muß und natur-

¹ *Ann. chim.* [5] **29**, 556 (1883). ² *Pogg. Ann.* **1**, 351, (1877).

gemäß um so genauere Endresultate erhält, je kleiner der Faktor ist, mit dem man die Konzentration der optisch gemessenen Lösung multiplizieren muß, um zur Konzentration der ursprünglich zu analysierenden Lösung zu gelangen.

Es bleibt deshalb auch unsere Bemerkung auf pag. 86 unseres Buches: „*Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*“, welche sich auf die Helligkeit der Polarisationspektrophotometer im allgemeinen bezieht, zu Recht bestehen. Wir sind auch heute noch der Ansicht daß alle Polarisationspektrophotometer eine geringere Helligkeit besitzen und deshalb bei der gleichen auf den Spalt fallenden Lichtmenge eine größere Spaltbreite erfordern, als das VIERORDTSCHES Doppelspaltpektrophotometer.¹

Sicherlich kann man diesem Nachteil abhelfen, indem man den Spalt des Apparates durch entsprechend stärkere Lichtquellen beleuchtet, wozu man am besten das wenig Wärme entwickelnde elektrische Licht nimmt. Da in den allermeisten Laboratorien solches jedoch zur Zeit noch nicht zur Verfügung steht, so ist man auf Petroleum oder Gaslampen der verschiedensten Konstruktionen angewiesen. Hier ist auch bei einer Aufstellung der Lichtquelle in einer Ent-

¹ HÜFNER teilt mit (*Zeitschr. physik. Chem.* 3, 562), daß sein älterer Apparat einer Spaltbreite bis zu 0.5 mm bedürfe, daß dagegen für den neueren lichtstärkeren eine solche von 0.05 mm vollkommen genüge (*l. c.* 3, 567); nach gütiger Privatmitteilung des Herrn HÜFNER kann man sogar bis auf 0.025 mm bei Anwendung von Petroleumlicht und auf 0.012 mm beim Arbeiten mit AUERSCHEN Gaslicht in der Spaltweite heruntergehen. Es stimmt dieses mit den Angaben von LELLMANN und GROSS in ihrer oben citierten Abhandlung (*l. c.*) überein.

Was die VIERORDTSCHES Methode anbetrifft, so fanden wir bei Durchsicht des vorhandenen Zahlenmaterials, daß wir bei unseren bisherigen Messungen im Durchschnitt eine Weite der unteren Spalthälfte von ungefähr 0.03 mm benutzten, jedoch auch noch gute Messungen ausführen konnten, wenn sich eine Spaltverengung bis auf 0.006—0.008 mm ergab. Aus diesen Angaben über Spaltweiten darf noch nicht direkt auf das Verhältnis der Helligkeiten des Spektrums unter gleichen Versuchsbedingungen geschlossen werden. Zu einer derartigen Betrachtung wäre noch die genaue Kenntnis der bei den betreffenden Versuchen auf den Spalt gesandten Lichtmenge erforderlich. Nun ergab eine uns zur Verfügung stehende HÜFNERSCHE Petroleumlampe mit 10 mm-Rundbrenner und Linse eine Helligkeit von 18.5 Hefnerlicht, während die von uns zu dem Universalspektralapparat benutzte Petroleumlampe mit 15 mm-Flachbrenner nur eine Helligkeit von 9 Hefnerlicht zeigte. Sodann kommt die Entfernung der Lichtquelle in Rechnung, HÜFNER schreibt 23 cm vor, wir benutzten eine solche von etwa 15 cm, und endlich hängt die Spaltweite auch davon ab, ob man mit konzentrierteren, oder verdünnteren Lösungen arbeiten will.

fernung von 2—3 Decimetern vom Spalt der Steigerung der Intensität eine Grenze gesetzt, da mit derselben die in die Umgebung, also auch auf die optisch zu bestimmende Flüssigkeit ausgestrahlte Wärme wächst. Die Lichtabsorptionsverhältnisse können sich bei Änderung der Temperatur von z. B. 5° eventuell schon in meßbarer Weise ändern, und es ist im folgenden eine kleine Untersuchung über die Größe dieses Einflusses der Temperatur auf die Lichtabsorption mitgeteilt.

Im allgemeinen empfiehlt es sich also,¹ mit nicht zu heißen Lichtquellen und nach dem lichtstärksten Verfahren zu arbeiten. Dieses ist die VIERORDTSche Methode. Die Polarisationsmethoden haben gegenüber dem VIERORDTSchen Verfahren andererseits den großen Vorteil, daß bei Änderung der Helligkeit in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes diejenige in der anderen Hälfte sich im entgegengesetzten Sinne ändert, dagegen ist der ganze Aufbau der Meßapparate komplizierter, und die Genauigkeit derselben hängt von einer größeren Anzahl von Faktoren ab, als bei der VIERORDTSchen Methode, bei welcher das exakte Funktionieren des aus einem Teil bestehenden Meßapparates, des Doppelspales, jederzeit leicht zu kontrollieren ist. Hinzu kommt schließlich noch der nicht zu unterschätzende Vorteil, welchen die VIERORDTSche Methode für quantitative Analyse dadurch bietet, daß ein Apparat mit Doppelspalt durch einfaches Auswechseln desselben gegen einen einfachen Spalt leicht auch zu allen qualitativen Arbeiten dienstbar zu machen ist (siehe Universalspektralapparat);² die Polarisationsvorrichtungen, welche die Helligkeit des ganzen Apparates bis unter die Hälfte herabsetzen, können nicht so leicht entfernt werden und beschränken dadurch die Anwendung des Instrumentes zumeist auf den speziellen Zweck der quantitativen Analyse.

¹ wenn man die Versuchsanordnung nicht durch Einschaltung von Wärmeisolierschichten unnötig komplizieren und eventuell Gelegenheit zu neuen Versuchsfehlern einführen will.

² G. KRÜSS u. H. KRÜSS: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*. 79.

2. Über den Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben.

(Die in diesem Abschnitte mitgeteilte Untersuchung wurde von Herrn Dr. H. BREMER ausgeführt.)¹

Die Resultate spektralanalytischer Messungen können, wie von mehreren Jahren von G. KRÜSS gezeigt wurde, durch Temperaturschwankungen, welche während eines Versuches eventuell eintreten beeinflusst werden.² Es wurde gezeigt, wie für die Lage der FRAUNHOFERSchen Linien beim Messen derselben mittels des Fadenkreuzes eines Universalspektralapparates³ je nach der Versuchstemperatur wechselnde Werte gefunden werden. Dieses beruht darauf, daß mit Temperaturschwankungen die einzelnen Teile des Meßinstrumentes sich in ungleicher Weise ausdehnen, sowie darauf, daß das Glas, aus welchem das Prisma besteht, bei verschiedenen Temperaturen ein verschiedenes spezifisches Gewicht besitzt, und von dem spezifischen Gewichte des Glases die Dispersion des Prismas abhängig ist. Um richtig messen zu können, ist es also zunächst erforderlich, daß das benutzte Instrument während des Versuches keinen zu großen Temperaturschwankungen unterworfen ist, oder daß nicht bei beträchtlich anderer Temperatur beobachtet wird, an welcher der Apparat eventuell auf Wellenlängen tariert worden ist.

Handelt es sich um die Messung von Absorptionsspektren gefärbter Lösungen, so können die Resultate vielleicht auch noch in anderer Hinsicht durch Temperaturschwankungen während des Versuches beeinflusst werden. Wird durch Erhöhung, oder Erniedrigung der Temperatur einer lichtabsorbierenden Flüssigkeit um einig Grade schon die Lage und Intensität der Absorptionen im Spektrum in meßbarer Weise beeinflusst, so muß man bei qualitativer, wie bei quantitativer Messung von Absorptionsspektren auch stets auf die Temperatur der Absorptionsflüssigkeit Rücksicht nehmen. Nimmt die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten einer Flüssigkeit längere Zeit in Anspruch, so hätte man Obacht zu geben, ob innerhalb der Versuchsdauer die Temperatur der in der Absorptionszelle befindlichen Lösung durch Wärmestrahlung der Lichtquelle um z. B. 5°

¹ Näheres HERMANN BREMER, *Über den Einfluss der Temperatur gefärbte Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben*. Inaugural-Dissertation, Erlangen (1891).

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 2732. ³ *Berichte* 19, 2739.

oder 10°, oder mehr Grade zugenommen hat. Um hierüber eingehenden Aufschluß zu erhalten, unternahm H. BREMER auf Veranlassung von G. KRÜSS die folgende Untersuchung.

Dafs die Farbe von Lösungen von der Temperatur beeinflusst werden kann, ist für eine Reihe von Fällen bekannt. Schon im Jahre 1852 beschrieb SCHOENBEIN¹ die Farbenänderung gefärbter Salzlösungen beim Erwärmen. Er beobachtete, dafs Lösungen von salz- oder salpetersaurem Eisenoxyd, welche bei 20° noch deutlich gefärbt sind, schon bei 0° farblos, dagegen bei 50° viel dunkler gefärbt erscheinen. Ferner wird eine tiefblaue Lösung von Kaliumpermanganat beim Abkühlen auf — 50° hellrot und bei — 100° farblos. Sehr dunkelgefärbte Lösungen von Chromsäure und chromsauren Alkalien erscheinen bei grossen Kältegraden hellgelb.

H. SCHIFF² untersuchte im Jahre 1859 die Lösungen von 40 Salzen und beobachtete, dafs dieselben beim Erhitzen mit wenigen Ausnahmen dunkler gefärbt werden, am wenigsten blaugefärbte Körper.

In neuerer Zeit fand E. WIEDEMANN,¹ dafs die violette Lösung des Jodes in Schwefelkohlenstoff beim starken Abkühlen eine braune Farbe annimmt, und dafs braune Lösungen des Jodes in Fettsäureäthern beim Erwärmen auf ca. 80° violett werden.

Auf spektralanalytischem Wege wurden derartige Farbenveränderungen von Salzlösungen zuerst im Jahre 1857 von GLADSTONE² beobachtet. GLADSTONE untersuchte Lösungen von Eisenchlorid, Nickelchlorür, Nickeljodür, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorür, Kobaltrhodanür und führte die Verschiedenheit der Spektren dieser Salze auf eine Änderung ihrer chemischen Konstitution durch Erwärmen zurück, während er eine solche bei folgenden Salzen, die ebenfalls eine Veränderung zeigen, für ausgeschlossen hält: Goldbromid, Ceriumnitrat (rot), Kaliumdichromat, Ferrocyanalkalium, Ferricyanalkalium, Zweifachchlormolybdän, Platinchlorid, Palladiumchlorid und Mehrfachschwefelalkali. Er beobachtete ferner, dafs die Farbenänderung nur so lange dauert, als die Erwärmung anhält. Um die Resultate dieser Untersuchung zu fixieren, photographierte er die Absorptionsspektren der obengenannten Verbindungen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur, jedoch wurden leider keine Temperaturbestimmungen der untersuchten Lösungen mitgeteilt.

¹ Journ. pr. Chem. 55, 135. ² Lieb. Ann. 110, 230.

Besonders interessant sind die Resultate einiger Versuche von FEUSSNER,³ der die Spektren von Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Kaliumdichromat, Nickelnitrat, Kobaltchlorür und Platinchlorid einer etwas genaueren Beobachtung unterwarf. Bei allen Lösungen zeigte sich nämlich beim Erwärmen auf höhere Temperatur eine Vermehrung des Absorptionsvermögens und zwar bei den Chloriden stärker, als bei anderen Salzen.

Zu gleicher Zeit sah MELDE⁴, daß sich das Spektrum des Karmin, Fuchsin und Anilinblau vom Einfluß der Temperatur unabhängig zeige,⁵ daß dagegen bei chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Eisenchlorid und dinitrophenylsaurem Natron eine Erhöhung der Temperatur eine qualitative Verschiebung der Absorption vom blauen nach dem roten Ende des Spektrums veranlasse.

Ähnliche Untersuchungen wurden einige Jahre später von HOUSTON,⁶ MORTON,⁷ HARTLEY,⁸ RUSSEL,⁹ CARNELLEY,¹⁰ B. WALTER¹¹ und anderen ausgeführt.

Alle bisherigen Untersuchungen über Temperatureinfluß auf Farbe und Absorptionsspektrum von Salzen sind in der Weise angestellt worden, daß die hierbei eintretenden Veränderungen nur ihrer allgemeinen Erscheinung nach geschildert wurden; genaue Messungen liegen bis jetzt kaum vor. Es sollten diese Vorgänge deshalb in exakter Weise gemessen werden, zumal, wie oben angedeutet, nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Spektralanalyse bei wachsender Vervollkommnung mehr und mehr Interesse daran hat, die Fehlerquellen, welche ihre Beobachtungsergebnisse beeinflussen können, kennen zu lernen.

Zu den Messungen wurde ein Universalspektralapparat von KRÜSS¹² mit symmetrischem Doppelspalt verwendet und nur das einfache 60° Prisma benutzt; in dieser Weise wurde ein sehr licht-

¹ *Pogg. Ann.* **277**, 299. ² *Phil. Mag.* [4] **14**.

³ *Zeitschr. Chem.* (1865) **448**. ⁴ *Pogg. Ann.* **126**, 264—285.

⁵ Diese Beobachtungen sind, wie aus unten folgenden Messungen hervorgeht nicht ganz zutreffend.

⁶ *Lond. Soc. Proc.* **22**, 241 und **23**, 372 (1871).

⁷ *Mon. scientif.* [3] **3**, 963 (1873).

⁸ *Lond. Roy. Soc. Proc.* **22**, 214 (1874 und 1875).

⁹ *Lond. Roy. Soc. Proc.* **32** 258—272 (1881).

¹⁰ *Phil. Mag.* [5] **18**, 130 (1884).

¹¹ *Pogg. Ann.* **36**, 530 (1889).

¹² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2736 (1886).

starkes Spektrum erhalten, es traten die Absorptionsstreifen infolge der absichtlich gering gewählten Dispersion möglichst scharf hervor.

Zu den unten aufgeführten Messungen wurden Lösungen solcher gefärbter Verbindungen nicht verwendet, von denen bekannt ist, daß sie durch Erwärmen wesentlich dissoziieren, oder deren Farbe beim Erwärmen schon dem unbewaffneten Auge merklich sich zu verändern scheint.

Um die Lösungen auf die Untersuchungstemperatur zu erwärmen, wurden 100 ccm der Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade möglichst schnell etwas über die gewünschte Temperatur hinaus erhitzt, unter Ersatz des etwa verdampfenden Lösungsmittels. Das inzwischen vorgewärmte Absorptionsgefäß wurde sodann schnell einige Male mit der Lösung ausgespült und gefüllt. Mittels eines fast bis auf die Temperatur der Flüssigkeit angewärmten Thermometers wurde nun beobachtet, bis die Lösung sich auf den gewünschten Punkt abgekühlt hatte, worauf sofort gemessen wurde. Da durch wiederholtes Erhitzen sich häufig Farbstoffe aus ihren Lösungen ausscheiden und oft auch stärkere chemische Zersetzungen bewirkt werden, so wurden die Flüssigkeiten nach einmaligem Erwärmen stets erneuert.

Die Untersuchung der gefärbten Lösungen führte H. BREMER zunächst qualitativ aus, indem mittels des Universalspektralapparates die Lage der Absorptionen im Spektrum bei den verschiedenen Temperaturen untersucht wurde. Besaß eine Lösung im Absorptionsspektrum keinen Streifen, sondern nur einseitige Absorptionen, so wurde auf die Grenze derselben mit dem Fadenkreuz eingestellt und die Lage der Absorptionsgrenze an der Fernrohtrommel abgelesen. Bei Einstellung auf die Absorptionsgrenze wurde der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf den Punkt eingestellt, von dem aus nach der Seite der stärkeren Absorption hin kein deutlicher Farbton mehr wahrnehmbar war. Es wurden stets zehn Einstellungen auf diesen Punkt gemacht und aus denselben das Mittel in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Waren Streifen in dem zu untersuchenden Absorptionsspektrum vorhanden, so wurde auf die Dunkelheitsmaxima dieser Absorptionsbänder unter allmählichem Verdünnen der Lösung in der Art eingestellt, wie schon früher von G. KRÜSS mitgeteilt worden ist.¹ Nur in den Fällen, in welchen es sich um die Messung sehr gut

¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 2, 314.

begrenzter Linien handelte, wurde das Beobachtungsergebnis als Mittel aus weniger als zehn einzelnen Bestimmungen gefunden. Zur Ausführung dieser zunächst qualitativen Versuche wurde bei Bestimmung der Absorptionsmaxima der Streifen, beziehungsweise bei Ermittlung der Absorptionsgrenzen, jeder Körper stets in der gleichen Konzentration seiner Lösung, aber bei verschiedenen Temperaturen, untersucht.

Derartige qualitative Messungen waren erforderlich, um die unten folgenden quantitativen Bestimmungen der Lichtabsorption richtig verfolgen zu können; es ergaben sich zunächst folgende Resultate, die durch Untersuchung von Lösungen anorganischer, wie auch von organischen Verbindungen gewonnen wurden.

Bei Veränderung der Temperatur einer gefärbten Lösung finden in allen Fällen Verschiebungen der Absorptionen im Spektrum statt. Will man in exakter Weise die Lage eines Absorptionsstreifens durch Messung seines Dunkelheitsmaximums bestimmen, so füge man also stets eine Angabe der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, bei. Am vorteilhaftesten ist es, bei mittlerer Zimmertemperatur von 17.5° zu arbeiten und dafür Sorge zu tragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit (bezw. des Zimmers) um nicht mehr als einige Grade von diesem Mittel abweiche. Man kann bei Temperaturschwankungen der zu messenden Flüssigkeit von ungefähr sechs Grad qualitative Messungen der Absorptionsspektren ausführen, deren Resultate noch genügend übereinstimmen. Nicht zulässig ist es, die Lösung eines Farbstoffes, dessen Auflösen man beispielsweise durch Erwärmen unterstützt hat, direkt in heißem Zustande zur Messung zu bringen, ohne auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen.

Diese auf qualitativem Wege, in allen Fällen sicher festgestellte Abhängigkeit der Absorptionsverhältnisse im Spektrum gefärbter Lösungen von der Temperatur muß sicherlich auch auf quantitative spektralanalytische Bestimmungen von deutlichem Einfluß sein. Ein solcher muß schon deshalb sich geltend machen, weil man bei diesen Bestimmungen stets mittelst des Okularspaltes einen ganz bestimmten Streifen aus dem Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres, d. h. aus dem Spektrum, ausschneidet und in dieser Region andere Absorptionsverhältnisse vorfinden muß, wenn durch Veränderung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit die Absorption ihrer Lage nach im Spektrum verschoben wird. In diesem Falle werden sich im abgegrenzten Bezirke verschiedene Teile der Absorptionskurve des betreffenden Körpers bei wechselnden Temperaturverhältnissen befinden.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von				
		20°	40°	60°	70°	80°
Kaliumpermanganat, ¹ 1. Streif.	Wasser	574.9	576.0	576.5	—	576.8
" 2. "	"	550.9	551.5	552.9	—	553.7
" 3. "	"	524.0	526.3	527.0	—	527.6
" 4. "	"	505.8	506.4	507.5	—	508.5
" 5. "	"	486.4	487.1	488.1	—	489.7
Tetraäthylindamin, 1. Streifen	Alkohol	659.4	—	—	657.8	—
" 2. "	"	605.2	—	—	606.4	—
Tetramethylindamin	Chloroform	656.7	—	654.2	—	—
"	Schwefelkohlenstoff	669.6	669.1	—	—	—
Methylenazur HJ	Wasser	643.4	—	—	—	641.8
"	Alkohol	634.2	—	—	630.5	—
"	Chloroform	629.3	—	627.3	—	—
Karmin, 1. Streifen	Wasser	560.9	—	—	—	558.9
" 3. "	"	517.7	—	—	—	515.7
Fuchsin	Alkohol	556.4	—	—	553.6	—
Aurin (+ 1 Trpf. KOH)	Wasser	534.2	536.1	—	—	538.4
Tetrabromosolsäure	"	566.4	568.7	—	—	571.0
"	Alkohol	577.0	—	—	578.1	—
Eosin, 1. Streifen ²	"	536.1	—	—	537.2	—
" 2. "	"	496.6	—	—	498.7	—
Eosinkalium	Wasser	511.4	511.6	512.4	—	514.7
Tetrajodfluorescein, 1. Streifen	Alkohol	542.4	—	—	545.0	—
" 1. "	Chloroform	550.1	—	555.5	—	—
Monomethyltetrabromfluoresceinkalium	Wasser	517.0	—	—	—	519.0
"	Alkohol	529.9	—	—	531.4	—
"	Chloroform	538.2	—	539.3	—	—
Monoäthyltetrabromfluoresceinkalium	Alkohol	536.7	—	—	538.4	—
Salzsaures Thionin, 1. Streifen	Wasser	602.8	—	—	—	601.2

¹ Besaß ein Absorptionsspektrum mehrere Streifen, so wurden dieselben von Rot nach Blau hin mit steigender Nummer bezeichnet.

Die angegebenen Werte sind Wellenlängenangaben, in welche die am Apparat abgelesenen Trommelteile übertragen wurden; die Wellenlängen sind in Millionte Millimetern ausgedrückt.

² Die verwendeten Präparate von Eosin waren nicht absolut rein, genügten jedoch für obige Zwecke.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	in	bei einer Temperatur von				
		20°	40°	60°	70°	80°
Salzsaures Thionin, 1. Streifen	Alkohol	606.9	—	—	604.5	—
„ „ 2. „	„	564.4	—	—	562.7	—
Dimethyldiäthylthionin, HJl. St.	„	659.9	—	—	658.9	—
„ 1. „	Chloroform	658.9	—	657.3	—	—
„ 1. „	Schwefelkohlenstoff	668.5	665.3	—	—	—
Dimethylthionin asym., 1. Streif.	Wasser	644.6	—	—	—	641.4
„ 1. „	Alkohol	634.1	—	—	630.0	—
Tetraäthylthioninchlorid, 1. Strf.	Wasser	676.0	—	—	—	673.9
„ 1. „	Alkohol	662.1	—	—	659.9	—
„ 1. „	Chloroform	664.7	—	660.5	—	—
„ 1. „	Schwefelkohlenstoff	667.4	666.9	—	—	—
Dimethyldiäthylthioninchlorid	Wasser	672.2	—	—	—	671.7
Diäthyl dimethylthioninchlorid asym.....	Chloroform	662.1	—	659.9	—	—
Tetraäthylindamin, 1. Streifen	„	657.3	—	656.8	—	—
„ 1. „	Schwefelkohlenstoff	664.8	663.2	—	—	—
„ 2. „	Wasser	615.3	—	—	—	—
„ 1. „	„	673.9	—	673.4	669.9	669
Uranylsulfat, 1. Streifen.....	„	490.6	490.9	491.5	—	492
„ 2. „.....	„	473.8	474.1	474.3	—	474
Uranyl natriumsulfat, 1. Streifen	„	491.0	491.9	492.7	—	493
„ 2. „	„	474.2	475.3	475.5	—	475
„ 3. „	„	457.1	457.3	457.5	—	457
Uranyl ammoniumsulfat, 1. Strf.	„	491.5	492.5	493.1	—	493
„ 2. „	„	474.4	474.6	474.9	—	476
„ 3. „	„	457.5	457.7	458.1	—	458.5
Uranyl nitrat, 1. Streifen....	„	485.9	486.8	487.0	—	487.2
„ 2. „.....	„	469.6	470.2	470.6	—	470.8
Uranylacetat, 1. Streifen....	„	458.2	458.4	458.9	—	459.2
„ 2. „.....	„	440.4	440.7	441.5	—	442.9

Dafs dieser theoretisch ohne Zweifel vorhandene Einfluss der Temperatur bei quantitativen Bestimmungen auch praktisch zu berücksichtigen ist, geht aus den in den folgenden Tabellen enthaltenen Messungen hervor. Dieselben wurden nach VIERORDTScher Methode

mit einem symmetrischen Doppelspalt ausgeführt, nachdem alle Teile des Universalspektralapparates zuvor sorgfältigst nach dem im Buche: *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, pag. 132—153 von KRÜSS aufgestellten Normen richtig eingestellt waren.

Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Gramm	Zur Messung benutzte Region	Übrigbleib. Lichtstärke		Extinktionskoeffizient	
			wurd. beobachtet, wenn die Lösung eine Temperatur besaß von			
			20°	60°-70°	20°	60°-70°
Kaliumdichromat	0,01	λ 522.7— λ_1 , 513.2	0.840	0.796	0.07573	0.09909
"	"	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.436	0.404	0.36052	0.39362
Methylenblau (HCl)	0,00001	λ 678.9— λ_1 , 656.2	0.316	0.280	0.50032	0.55285
"	"	λ 627.5— λ_1 , 609.5	0.420	0.404	0.37676	0.39362
"	"	λ 583.6— λ_1 , 576.6	0.728	0.692	0.13787	0.15990
"	"	λ 552.6— λ_1 , 540.6	0.832	0.808	0.07988	0.09259
"	"	λ 522.7— λ_1 , 513.2	0.928	0.832	0.03246	0.07988
"	"	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.932	0.866	0.03059	0.06249
"	"	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.955	0.881	0.02000	0.05503
"	"	λ 469.0— λ_1 , 461.5	0.988	0.924	0.00569	0.03433
Methylenblau (ZnCl ₂)	"	λ 678.9— λ_1 , 656.2	0.080	0.060	1.09692	1.22185
"	"	λ 627.5— λ_1 , 609.5	0.292	0.384	0.53462	0.41567
"	"	λ 583.6— λ_1 , 571.6	0.656	0.740	0.18310	0.13077
"	"	λ 552.6— λ_1 , 540.6	0.772	0.830	0.11239	0.08093
"	"	λ 522.7— λ_1 , 513.2	0.808	0.842	0.09259	0.07469
"	"	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.836	0.852	0.07780	0.06957
"	"	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.868	0.906	0.06149	0.04288
"	"	λ 469.0— λ_1 , 461.5	0.904	0.964	0.04384	0.01593
Tetramethylthioninchlor.	"	λ 627.5— λ_1 , 609.3	0.196	0.208	0.70775	0.68194
"	"	λ 583.6— λ_1 , 571.6	0.600	0.644	0.22185	0.19112
"	"	λ 552.6— λ_1 , 540.6	0.800	0.820	0.09691	0.08619
"	"	λ 522.7— λ_1 , 513.2	0.868	0.840	0.06149	0.07573
"	"	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.900	0.796	0.04576	0.09909
"	"	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.928	0.786	0.03246	0.10458
"	"	λ 469.0— λ_1 , 461.5	0.848	0.684	0.07161	0.16495
Karmin (+ 1 Trpf. NH ₃)	0,0001	λ 678.9— λ_1 , 656.2	0.952	0.960	0.02137	0.01773
"	"	λ 627.5— λ_1 , 609.5	0.816	0.824	0.08831	0.08408
"	"	λ 583.6— λ_1 , 571.6	0.212	0.324	0.67367	0.48946
"	"	λ 552.6— λ_1 , 540.6	0.104	0.164	0.98297	0.78516
"	"	λ 522.7— λ_1 , 513.2	0.056	0.060	1.25182	1.22185
"	"	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.100	0.124	1.00000	0.90658
"	"	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.196	0.248	0.70775	0.60555
"	"	λ 469.0— λ_1 , 461.5	0.244	0.316	0.61262	0.50032

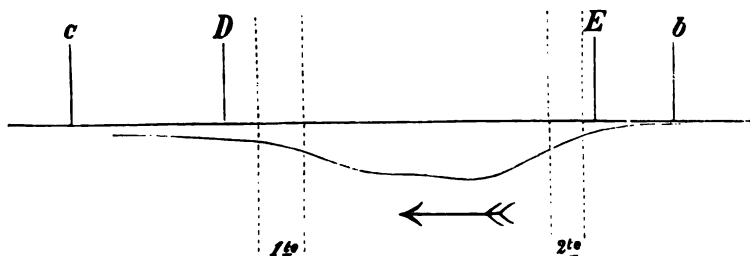
Substanz in Wasser gelöst	Gehalt von 1 ccm der Lösung in Gramm	Zur Messung benutzte Region	Übrigbleib. Lichtstärke		Extinktionskoeffizient	
			wurd. beobachtet, wenn die Lösung eine Temperatur besafs von			
			20°	60°-70°	20°	60°-70°
Fluoresceinalium	0.00001	λ 678.9— λ_1 , 656.2	0.912	0.940	0.04001	0.02688
„	„	λ 627.5— λ_1 , 609.5	0.892	0.908	0.04964	0.04192
„	„	λ 583.6— λ_1 , 571.6	0.826	0.900	0.08302	0.04576
„	„	λ 552.6— λ_1 , 540.6	0.660	0.704	0.18046	0.15243
„	„	λ 522.7— λ_1 , 513.2	0.092	0.124	1.03622	0.90658
Fluoresceinalium	„	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.188	0.204	0.72585	0.69037
„	„	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.352	0.356	0.45346	0.44855
„	„	λ 469.0— λ_1 , 461.5	0.512	0.480	0.29073	0.31876
Eosin (+ 1 Trpf. KOH)	„	λ 678.9— λ_1 , 656.2	0.868	0.884	0.06149	0.05355
„	„	λ 627.5— λ_1 , 609.5	0.872	0.840	0.05949	0.07573
„	„	λ 583.6— λ_1 , 571.6	0.864	0.816	0.06349	0.08831
„	„	λ 552.6— λ_1 , 540.6	0.756	0.668	0.12148	0.17523
„	„	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.060	0.080	1.22185	1.09692
„	„	λ 482.8— λ_1 , 475.0	0.124	0.144	0.90658	0.84164
„	„	λ 469.0— λ_1 , 461.5	0.260	0.276	0.58503	0.55910
Tetrajdfluoresceinal. .	—	λ 552,6— λ_1 , 540.6	0.122	0.101	0.91365	0.99568
„	—	λ 501.6— λ_1 , 493.6	0.113	0.123	0.94693	0.91010
Eosinkalium, gemessen von Dr. Müller	—	λ 508.3— λ_1 , 501.0	0.357	0.390	0.44734	0.40894
„	—	λ 528.3— λ_1 , 521.1	0.270	0.255	0.56864	0.59346
„	—	λ 516.9— λ_1 , 509.8	0.480	—	0.31876	—
„	—	λ 518.0— λ_1 , 510.9	—	0.410	—	0.38722

Mit Absicht wurden grössere Temperaturdifferenzen von ca. 40° gewählt, um zu zeigen, wie zwischen dem Lichtabsorptionsvermögen warmer und kalter Lösungen in der That fast ohne Ausnahme beträchtliche Unterschiede bestehen; obige Zahlen zeigen, dafs in vielen Fällen auch noch der vierte, bis achte Teil der Differenzen zwischen den gemessenen Extinktionskoeffizienten, Differenzen, wie sie Temperaturschwankungen von 5—10° entsprechen, in sicherer Weise mefsbar sind und berücksichtigt werden müssen.

Betrachtet man die bei 20° und die bei 60—70° gefundenen Lichtstärkenwerte genauer, so sieht man, dafs dieselben in einigen Fällen zunehmen, in anderen abnehmen und nur in wenigen Fällen

Alle in der Tabelle für übrigbleibende Lichtstärke angeführten Werte sind Mittelzahlen aus je 10 einzelnen Bestimmungen.

fast konstant bleiben. Dieses verschiedene Verhalten rührt daher, dafs, wie anfangs gezeigt wurde, auch die Lage der Absorptionen im Spektrum sich verschiebt. Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines im Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der Absorptionsflüssigkeit nach Rot, so wird bei Messung der übrigbleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine gröfsere Lichtabsorption sich geltend machen, als bei niederer Temperatur, und es mufs in diesem Falle der gefundene Wert für die übrigbleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.



Beispiele für derartige Fälle sind in oben mitgeteilter Tabelle enthalten; so sei auf die zuletzt aufgeführten Messungen des Tetraiodfluoresceinkaliums und Eosinkaliums hingewiesen. Das Dunkelheitsmaximum von Tetraiodfluoresceinkalium in Wasser liegt zwischen den beiden zu quantitativen Bestimmungen benutzten Regionen, nämlich ca. bei λ 525.0, und wandert beim Erwärmen der Lösung nach Rot. Dementsprechend wächst in der Region λ 501.6 — λ_1 493.6 beim Erwärmen die übrigbleibende Lichtstärke, während in der auf der anderen Seite des Streifens gelegenen Region λ 552.6 — λ_1 540.6 der Wert für die Lichtstärke fällt. Ebenso zeigen beim Eosinkalium die Regionen λ 508.3 — λ_1 501.0 und λ 528.3 — λ_1 521.1 ein entgegengesetztes Verhalten, da das Dunkelheitsmaximum eines Streifens bei λ 515.9 zwischen beiden Regionen liegt.

Außerdem scheint sich die Intensität der Absorption in den Spektren fast aller Körper an und für sich schon beim Erwärmen zu verändern. Dieses kann man in der Weise messen, dafs man die Lage des Okularspaltes im Beobachtungfernrohr allerdings unverändert läfst, jedoch das Fernrohr selbst um gerade so weit und in derselben Richtung verschiebt, als sich die Lage der Absorptionen

qualitativ im Spektrum beim Erwärmen der Flüssigkeit verschiebt. Als Beispiel für diesen Fall dienen die beiden letzten, in obiger Tabelle angeführten Messungen des Eosinkaliums in den Regionen λ 516.9 — λ_1 509.8 und λ 518.0 — λ_1 510.9.

Es geht aus obigen Messungen hervor, daß man mit größerer Sorgfalt, als vielleicht bisher geschehen, nicht nur bei qualitativen, sondern auch bei quantitativen Messungen von Absorptionsspektren auf die Temperatur der lichtabsorbierenden Flüssigkeit zu achten hat. Dieselbe soll sich durch Wärmestrahlung von der Lichtquelle während der Beobachtung nicht viel mehr als 5° erwärmen, eventuell ist eine neue Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Absorptionzelle einzufüllen.

Wenn man nicht elektrisches Licht zur Verfügung hat und davon Abstand nimmt, eine Isolierschicht gegen Wärmestrahlen zwischen Absorptionsgefäß und Lampe einzuschalten, so thut man nach obigen Gesichtspunkten gut, bei gegebener Entfernung des Spaltes von der Lichtquelle, diese nicht zu hell (heiß) zu wählen und zugleich sich desjenigen Verfahrens der Spektrophotometrie zu bedienen, welches das hellste Spektrum liefert; dieses ist die VIERORDTSche Methode.

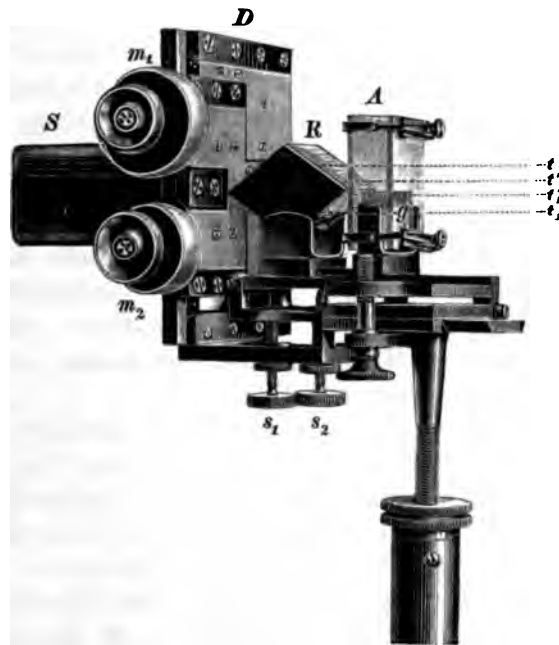
3. Verbesserte Form des Vierordtschen Spektrophotometers.

In letzter Zeit haben wir mit Erfolg eine Verbindung des VIERORDTSchen Doppelspaltes mit dem von HÜFNER bei seinem neueren Spektrophotometer beschriebenen rhombischen Reflexionsprisma benützt. Es ist das besondere Verdienst von W. OSTWALD bei Gelegenheit eines Referates auf die Möglichkeit einer vorteilhaften Kombination dieser beiden Methoden hingewiesen zu haben; wir haben diesen Vorschlag praktisch durchgeführt und möchten in Kürze die Versuchsanordnung schildern. Allerdings wird bei dieser Anordnung des Apparates die Helligkeit des Spektrums durch den Lichtverlust im dem Reflexionskörper im Verhältnis 1 : 0.842 vermindert;¹ man hat aber den unleugbaren Vorteil, die Trennungslinie der beiden Spektren wesentlich zu verschärfen.

In Fig. 2 führen wir die angedeutete Anordnung vor. In derselben ist *D* der am Ende des Spaltröhres *S* befestigte symmetrische

¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 7, 240.

Doppelspalt,¹ dessen beide Hälften durch die Mikrometerschrauben m_1 und m_2 in meßbarer Weise geöffnet werden können. Davor gelagert sieht man den Reflexionskörper R , welcher so befestigt ist, daß die dem Spalt zunächst befindliche horizontale Kante sich in gleicher Höhe, sowie in unmittelbarer Berührung mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet, sowie daß der horizontale Schnitt des Rhombus in der Verlängerung der optischen Axe des Spaltrohres steht. Zur genauen Herbeiführung dieser Stellung dienen die beiden Stellschrauben s_1 und s_2 . Während des Arbeitens ist der Reflexionskörper R zur Abhaltung fremden Lichtes mit einer Kapsel bedeckt, welche in der Figur der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist.



Unmittelbar vor dem Reflexionsprisma steht das Absorptionsgefäß A für die zu untersuchende Lösung mit dem Schulz'schen Glaskörper g auf einem Mikrometerstativ, durch welches es in die richtige Lage zu den übrigen Teilen des Apparates gebracht werden kann.

Die von der Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel durchlaufen das Absorptionsgefäß und das Reflexionsprisma in der bereits von

¹ KRÜSS: *Kolorimetrie* u. s. w., pag. 90.



HÜFNER beschriebenen Weise. Das obere Bündel tt' fällt auf die untere Hälfte des Spaltes, das untere Bündel $t_1 t_1'$ auf die obere, und zwar so, daß die Strahlen t und t_1 in der horizontalen dem Spalt nächsten Kante des Reflexionskörpers aneinander grenzen. Die den untersten und den obersten Teil des Spaltes beleuchtenden Strahlen t' und t_1' lassen dagegen bei ihrem Durchtritte durch das Absorptionsgefäß einen mehrere Millimeter breiten Raum frei, innerhalb dessen die obere Fläche des Glaskörpers g — die Grenze zwischen den beiden verschieden dicken Schichten der Lösung — Platz findet, ohne wie bei der ursprünglichen VIERORDTSchen Einrichtung durch Verbreiterung der Trennungslinie beider Spektren einen störenden Einfluß auszuüben. Durch diese Versuchsanordnung sind auch bei der VIERORDTSchen Methode die beiden übereinander liegenden Hälften des Gesichtsfeldes bei verschiedener Helligkeit durch eine scharfe Trennungslinie voneinander geschieden.

Zu bemerken ist, daß durch Einschaltung des Primas R zwischen Spalt und Absorptionsgefäß das Bild umgekehrt wird und nicht wie bisher die obere, sondern die untere Spalthälfte von dem durch die Flüssigkeit gegangenen Licht beleuchtet wird. Man läßt deshalb bei dieser neuen Anordnung die untere Meßschraube m_2 auf 100^1 ($J = 1$) einstellen und verengt die obere Spalthälfte bis zur Einstellung gleicher Helligkeit. Wie aus der Figur ersichtlich, befindet sich die größere Meßstrommel m_1 mit Nonius jetzt an der oberen Hälfte des Doppelspaltes D .

In einer Beziehung ist bei Benutzung der geschilderten Anordnung einige Vorsicht zu üben. Man sieht aus der Figur, daß diejenigen Lichtstrahlen t und t_1 , welche die hart aneinander grenzenden Teile der beiden Spektren beleuchten, die äußersten Strahlen in dem aus der Lichtquelle kommenden Strahlenbüschel sind, also nicht aus unmittelbar benachbarten Teilen der Flamme, oder des Flammenbildes kommen. Man muß sich also vor Beginn des Versuches überzeugen, daß ohne Einschaltung des Absorptionsgefäßes das obere und das untere Spektrum bei gleicher Spaltbreite auch gleiche Helligkeit haben. Bei dem HÜFNERSchen Polarisationsapparate tritt dieser Umstand nicht so in den Vordergrund; dort ist in das untere Strahlenbüschel t, t_1' ein NICOLSches Prisma eingeschaltet. Um die hierdurch verursachte Lichtschwächung auch

¹ beziehungsweise 91, wenn man mit wässrigen Lösungen arbeitet. Näheres siehe: KRÜSS, *Kolorimetrie*, 153.

auf das obere Strahlenbüschel $t t'$ auszuüben, muß dieses durch einen Rauchglaskeil hindurch treten; letzterer muß wegen der auswählenden Absorption des Rauchglases zur Herbeiführung gleicher Helligkeit in beiden Spektren ohnedies für jede Spektralregion besonders eingestellt werden. In analoger Weise hat man also auch bei der VIERORDTSchen Methode vor Ausführung jeder Versuchsreihe die richtige Aufstellung des Apparates und der Lampe zu prüfen, eventuell letztere vermöge der am Fuß angebrachten Vorrichtung etwas zu heben, oder zu senken.

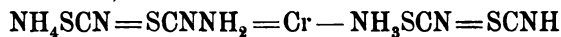
Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen.

Von

OTTO NORDENSKJÖLD.

MORLAND¹ hat erwiesen, daß man bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium eine rote krystallisierende Verbindung erhält, welche ihn zu den ammoniakalischen Chromverbindungen führte, und die seinen Analysen nach die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hatte.

REINECKE² zeigte später, daß die Formel eine andere war. Seiner Ansicht nach ist die Konstitutionsformel $4(\text{SCN})\text{N}_2(\text{CrH}_5)\text{H} \cdot \text{NH}_4$, welche etwa so gedeutet werden kann, daß diese Verbindung das Ammoniumsalz einer Säure ist, die eine Konstitution



besitzt. Durch Behandeln des NH_4 -Salzes mit Alkalien erhielt er die Alkali-Salze dieser Säure, durch Fällen mit Hg-, Cu- und Ag-Salzen entsprechende, in Wasser unlösliche Salze. Die freie Säure endlich glaubte er durch Behandeln des Hg-Salzes mit H_2S erhalten zu haben, hat sie aber nicht analysieren können. Weitere Angaben über diese Verbindungen finden sich in der Litteratur nicht; weil es aber von einigem Interesse schien, das Produkt dieser eigentümlichen Reaktion etwas näher zu studieren, so habe ich eine Untersuchung vorgenommen, deren Resultate ich hier mitteilen will.

Die empirische Zusammensetzung der aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, oder besser $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dargestellten und umkrystallisierten Verbindung ist, wie ich die Angaben REINECKES bestätigt gefunden habe, $\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4$. Die Verbindung tauscht bei Behandlung mit KOH eine NH_4 -Gruppe gegen K aus; die Formel ist also $\text{CrN}_6\text{H}_6\text{C}_4\text{S}_4(\text{NH}_4)$. Daß es sich um Rhodanide handelt, kann man wohl als bewiesen annehmen, da die Verbindung beim Zersetzen mit Alkalien die entsprechenden Alkalirhodanide ergiebt, nicht aber, wie ich gefunden habe, Spuren von Thioharnstoff; man darf also die Formel $\text{CrN}_5\text{H}_6(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ annehmen. Nach dieser Zusammensetzung erschien es schon im voraus wahrscheinlich, daß der Körper eine sogen. ammoniakalische

¹ *Quarterl. Journ. Chem. soc.* **18**, 252; *ref. Chem. Cbl.* (1861), 543.

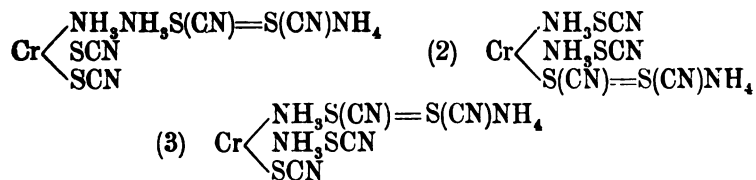
² *Ann. Chem.* **126**, 113.

ndung war, und diese Ansicht hat sich auch allgemein geltend
 eht, obwohl sie nicht in der Abhandlung REINECKES direkt
 prochen wird. So hat CLEVE¹ als wahrscheinlich die Konsti-
 isformel $\text{Cr}_2\text{4H}_3\text{N 6CNS} + 2\text{NH}_4\text{SCN}$ aufgestellt, eine Formel,
 auch, wie ich unten zeigen werde, als richtig angenommen
 en kann.

ie Ansicht, dafs eine ammoniakalische Verbindung vorliegt, findet
 ch in der Bildungsweise keine nähere Stütze, denn man kennt
 , oder nur sehr wenige ammoniakalische Verbindungen, die
 direkte Einwirkung von Ammoniak gebildet werden; hinzu
 it, dafs die Reaktion hier sehr stürmisch ist und bei ziemlich
 Temperatur vor sich geht, was die Möglichkeit von etwas
 ren Umlagerungen denkbar macht. Ich habe deshalb versucht,
 erbindung durch direkte Einwirkung von NH_3 an $\text{Cr}(\text{SCN})_3$ und
 S(CN) zu erhalten, und dies ist mir auch gelungen durch Zusatz
 onzentrierter Ammonflüssigkeit zu einer geschmolzenen Mischung
 eiden Rhodanide. Die Formel der Verbindung ist somit wirk-
 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$.

m völlig die obenerwähnte CLEVESche Formel zu beweisen, habe
 ersucht, durch Behandlung mit einigen Reaktionsmitteln NH_4SCN
 nehmen und die freie Verbindung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3$ darzustellen.

ist mir durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in der
 e gelungen, dafs ich eine wohl krystallisierende Verbindung
 $\text{H}_3)_2(\text{SCN})_2\text{2H}_2\text{O}$ erhalten habe, welche direkt durch Behandlung mit
 S(CN) das ursprüngliche NH_4 -Salz giebt. Und so kann es wohl kein
 fel sein, dafs die Verbindung Chromdiaminrhodanid-Rhodan-
 onium ist und die Formel $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{S(CN)NH}_4$ besitzt
 ür eine solche Verbindung kann man sich folgende 3 Struktur-
 ln denken.



ie letzte unsymmetrische Formel ist wohl von diesen drei die
 renigsten wahrscheinliche. Zwischen den beiden ersten zu ent-
 den, ist dagegen nicht so leicht. Die einzige Eigenschaft, von
 man hierbei ausgehen kann, ist die Stabilität der Verbindung

Lärobok i Kemi. Stockholm (1877), 354.

gegen Mineralsäuren; man kann weder durch Behandlung mit HC noch mit konc. H_2SO_4 ein einziges Rhodanmolekül gegen Cl, oder SO_4 austauschen, und demzufolge betrachte ich die Formel (1) als die wahrscheinlichere, denn diese erklärt völlig die erwähnte Eigenschaft. Es ist jedoch zu bemerken, daß auch die Verbindung $Cr(NH_3)_2(SCN)_3 \cdot 2H_2O$ kein Rhodanmolekül gegen negative Radikale austauscht; die Verbindung wird aber leichter zersetzt, als das NH_4 -Salz. Man muß sich also denken, daß das Rhodan in diesen Verbindungen sehr fest gebunden ist, und in dieser Hinsicht ist die folgende Reaktion von einigem Interesse. Ich habe nämlich durch freiwilliges Verdampfen einer Mischung von NH_3 , NH_4SCN und NH_4Cl mit $CrCl_2$, nach der Methode CRISTENSENS¹ dargestellt, eine Verbindung erhalten, die ich nicht näher untersucht habe, die aber etwa dieselbe empirische Zusammensetzung wie das NH_4SCN -Doppelsalz haben muß, obwohl sie mit diesem nicht identisch ist; Chlor muß also in diesem Falle von Rhodan ausgetrieben worden sein.

Aus dem NH_4 -Salze kann man andere Metallsalze durch Fällen mit den entsprechenden löslichen Salzen darstellen (auch diejenigen Rhodandoppelsalze, die in Wasser leicht löslich sind, sind nämlich in Salzlösungen schwerer löslich). Auch durch Fällen mit Salzen von organischen Basen erhält man entsprechende Salze, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Von diesen ist das Anilinsalz bemerkenswert, weil es bei Behandlung mit Anilin zwei Moleküle von demselben aufnimmt und so Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin, $Cr(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2(SCN)_3 = SCN.H.C_6H_5NH_2$, bildet. Eine entsprechende Verbindung habe ich aus Äthylendiamin, nicht aber aus Piperidin erhalten.

Mit Jod geben die Doppelsalze Additionsverbindungen, die auf ein Molekül Salz ein Atom Jod enthalten.

Als man aus dem Doppelsalze durch Oxydation NH_4SCN weggenommen hatte, konnte man hoffen, das freie Chromodiaminrhodanid zu erhalten. Dieses war aber nicht der Fall, denn die erhaltene Verbindung $Cr(NH_3)_2(SCN)_3 \cdot 2H_2O$ enthält wahrscheinlich die zwei H_2O -Moleküle chemisch gebunden. Es geht dieses nicht nur daraus hervor, daß man nicht ohne Zersetzung die Verbindung von Wasser befreien kann, sondern man kann auch durch Behandlung mit Aminen das eine, oder beide Wassermoleküle gegen diese austauschen. Es ist also wahrscheinlich, daß die Verbindung zu derjenigen Klasse

¹ Journ. prakt. chem., 181. 54.

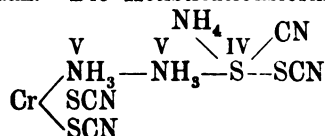
von Körpern zu rechnen ist, für welche JÖRGENSEN den Namen Oxine vorgeschlagen hat, und welche später PALMAER, um die nicht völlige Sicherheit in der Konstitutionsbestimmung anzudeuten, Aquoverbindungen genannt hat. Sie ist also Chromodiamindiaquorhodanid. Wenn man für das NH_4SCN -Doppelsalz die Formel $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{S}(\text{CN}) = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$ annimmt, so ist wohl die wahrscheinlichste Konstitutionsformel des Trirhodanids



Behandelt man das Trirhodanid mit Anilin, so erhält man eine Verbindung, die aller Wahrscheinlichkeit nach Chromodiamindianilidorhodanid, $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{SCN}$, ist. Bei Behandlung mit Piperidin, oder Äthylendiamin kann man dagegen nur das eine Wassermolekül austauschen; bei Pyridin und Methylamin gelingt auch diese Reaktion nicht vollständig.

Die einzige bekannte ammoniakalische Verbindung, die eine dem NH_4SCN -Doppelsalze ähnliche Konstitution besitzt, ist das ERDMANNSCHE Kobalttetraminnitrit-Ammoniumnitrit, dessen Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{ONO}$ geschrieben werden kann. Diese Verbindung ist freilich nicht näher untersucht; man kennt z. B. nicht ihr Verhalten gegen Mineralsäuren und somit nicht die nähere Konstitutionsformel. Aber die Reaktionen und Eigenschaften, welche bekannt sind, speziell die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, sind durchgehend dieselben, wie diejenigen der Chromodiaminrhodanid-doppelsalze, besonders sind hierbei die schwerlöslichen Salze mit organischen Basen hervorzuheben. Man kann daher annehmen, daß diese beiden Reihen von Salzen völlig analoge Konstitution besitzen.

Eine weitere Möglichkeit für die Konstitution der Doppelsalze darf ich jedoch hier nicht unerwähnt lassen. Wie oben gesagt, kann man in dem Chromodiamindiaquorhodanid die beiden Wassermoleküle durch Behandeln mit Anilin gegen zwei Anilinkmoleküle austauschen; und das NH_4SCN -Doppelsalz wird direkt aus derselben Verbindung durch Austausch der Wassermoleküle gegen NH_4SCN gebildet. Man sollte sich also denken können, daß in den Doppelsalzen das Rhodanid in derselben Weise gebunden sei, wie Anilin in den Anilidoverbindungen, d. h. an Stickstoff in Ammoniak und an Schwefel in Rhodan. Die Konstitutionsformel wäre also



Es würden mithin in dieser Gruppe von Metallen keine ammoniakalischen Verbindungen mit nur zwei Molekülen NH_3 existieren, ohne daß die Verbindung eine weitere Ammoniak ersetzende Gruppe enthielte. Zu solchen Gruppen wären dann zu rechnen Amine, H_2O in Aquoverbindungen, Rhodanide in diesen Chromrhodaniddoppelsalzen, Nitrite in ERDMANN'S obenerwähnten Doppelsalzen, und endlich ein, oder mehrere Moleküle HgS in der später zu beschreibenden, von mir dargestellten Verbindung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{HgS}$.

Experimenteller Teil.

I. Die Salze der Chromdiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure und ihre Derivate.

Das Ammoniumsalz — $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4$ — wird nach einer der beiden folgenden Methoden hergestellt:

1. Zu 3 Teilen NH_4SCN , das in einer offenen Schale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird, setzt man nach und nach in kleinen Portionen 1 Teil gepulvertes Ammoniumbichromat. Unter stürmischer Ammoniakentwicklung erhält man dann eine feste rote Masse, die gepulvert und nachher einige Male mit Alkohol ausgekocht wird, um vom Überschusse an NH_4SCN befreit zu werden. Die etwas getrocknete Masse befreit man durch Waschen auf dem Filter mit kaltem Wasser von Chromat und krystallisiert nachher einmal, oder wiederholt aus Wasser, oder auch Alkohol um. Die Ausbeute ist nach dieser Methode ziemlich gut.

2. Man schmilzt zusammen $\text{Cr}(\text{SCN})_3$ und NH_4SCN . Statt $\text{Cr}(\text{SCN})_3$ zu verwenden, kann man auch in schmelzendes Rhodanammonium nicht zu scharf getrocknetes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ einführen. Zu der noch etwas flüssigen Masse setzt man Ammoniakflüssigkeit von etwa 25 % in einigem Überschusse; man erhält dabei eine rote glänzende, aus regulären Krystallen bestehende Masse, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Diese Methode ist eigentlich nur von theoretischem Interesse, obwohl die Ausbeute nicht schlecht ist.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung hat die folgenden Resultate ergeben:

	Ber. für	Gefunden ¹							
	CrN ₇ H ₁₀ C ₄ S ₄	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cr	15.57	15.09	15.01	15.09	15.33	15.54	15.17	15.76	15.63
C	14.27	13.70	14.66	15.15	14.29	—	—	—	14.23
H	2.97	3.48	2.80	3.40	3.59	—	—	—	3.35
N	29.13	—	28.91	—	—	29.04	—	—	30.12
S	38.05	—	37.50	38.26	—	—	—	—	37.99

Das Material für die Analyse I—VI ist nach der Methode 1, für die Analyse VII—VIII nach Methode 2 dargestellt.

Das Salz krystallisiert in kleinen roten, dem regulären Systeme zugehörigen Krystallen, oder auch in großen roten, silberglänzenden Schuppen, die sich jedoch leicht in reguläre Krystalle umwandeln. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol etwas weniger löslich, in Benzol völlig unlöslich. Von kochendem Wasser wird es, wenn es rein ist, sehr langsam zersetzt, und gegen verdünnte Säuren ist es fast ebenso beständig, wie gegen Wasser. Auch gegen konzentrierte Säuren ist es beständiger, als man nach den Angaben REINECKES glauben sollte. So kann man es aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren; die Lösung wird jedoch schon nach sehr kurzem Kochen zersetzt und grün. Ein Chlor enthaltendes Zwischenprodukt habe ich niemals erhalten. Auch mit konz. H₂SO₄ kann man es in der Kälte, oder sogar auf dem Wasserbade behandeln ohne völlige Zersetzung; auch hier habe ich kein ammoniakalisches Sulfat erhalten können. Von Alkalien, selbst Ba(OH)₂, wird das Salz schon in der Kälte, wenn auch etwas langsam, sehr leicht aber beim Erwärmen zersetzt.

Bei Behandlung mit Brom in verdünnter Alkohollösung erhält man Krystalle von wechselndem Habitus; sie bestehen wahrscheinlich zum Teil aus unverändertem NH₄-Salze, zum Teil aus derselben Verbindung — einem ammoniakalischen Trirhodanid —, die man mit H₂O₂ erhält; Brom scheint sie aber nicht zu enthalten. Von Kaliumpermanganat wird das Salz völlig zu Chromat und Sulfat oxydiert. SO₂ und H₂S wirken wahrscheinlich nicht ein. KONO und einige Tropfen HCl geben in einer Lösung des Salzes einen braunen,

¹ In den Analysen ist Cr durch direktes Glühen und Wägen des Cr₂O₃ bestimmt; S durch Oxydation mit KClO₃—Na₂CO₃; N nach DUMASSCHER Methode, und C und H durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom in offener Röhre, zur Kontrolle auch in Bajettröhren.

krystallinischen, sehr leicht löslichen Niederschlag, den ich näher untersucht habe.

Mit Lösungen von Hg-, Ag- und Cu-Salzen oder auch Salzen der organischen Basen giebt das NH_4 -Salz die entsprechenden schwer löslichen, oder unlöslichen Salze. Mit SnCl_2 giebt einen krystallisierenden rotgelben, schwer löslichen Niederschlag mit PtCl_4 einen gelben amorphen, unlöslichen Niederschlag. Aus konzentrierten Lösungen des Salzes fallen auch andere Metallsalze die entsprechenden Salze, so z. B. K-, Ba-, Ca-, Fe- und Bi-Salze.

Einwirkung von Anilin auf das Ammonsalz.

Versetzt man eine Lösung des Salzes mit Anilin, oder kombinirt man es mit Anilin und Wasser, so erhält man eine krystallinische aus prismatischen Nadeln bestehende, in Alkohol mehr als in Wasser lösliche Verbindung, deren Analyse die folgenden Resultate ergeben hat.

	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{SCN})_4\text{NH}_4$	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Gefunden		
Cr	12.21	12.70	12.30	12.67	13
C	27.94	29.09	28.39	29.10	27
H	3.96	3.39	3.85	4.13	4
N	26.08	23.77	25.73	—	25
S	29.81	31.04	30.02	—	29

Die Verbindung kann möglicherweise als nicht völlig rein Anilinsalz betrachtet werden, und hierfür spricht auch der Umstand, daß Ba beim Behandeln des Ba-Salzes mit Anilin von Anilin teilweise substituiert zu werden scheint. Dann aber sollte sich wahrscheinlich, wenigstens zum Teil, die Anilinadditionsverbindung des Anilinsalzes gebildet haben, und auch die Analysen stimmen besser mit einem Additionsprodukt von 1 Mol. Rhodanid und 1 Mol. Anilin als mit der zuerst angeführten Zusammensetzung überein.

Jodid des Ammonsalzes. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4\text{J}$.

Fällt man eine Lösung des NH_4 -Salzes mit einer Alkohollösung von Jod, oder auch mit einer Lösung von Jod in HJ , oder NH_4J , erhält man eine schwer lösliche, gelbe bis braune, in kleinen Hexaedern krystallisierende, jodhaltige Verbindung, welche von anhaftendem Jod durch Waschen mit Benzol befreit wird, die aber nicht umkrystallisiert werden kann, weil sie dann unter Jodabspaltung wenigstens zum Teil zersetzt wird. Diese Unbeständigkeit macht auch die Analyse ziemlich schwierig, und die Jodbestimmung

haben etwas wechselnde Resultate ergeben; es geht jedoch aus denselben zur Genüge hervor, daß die Zusammensetzung die oben angeführte ist.

Analyse:

	Ber. für CrN ₇ H ₁₀ C ₄ S ₄ J	Gefunden	
Cr	11.31	11.80	—
C	10.36	11.14	—
H	2.15	2.60	—
N	21.15	23.75	22.63
S	27.62	—	—
J	27.39	—	—

Das Jod muß an die NH₄SCN-Gruppe gebunden sein, weil das Trirhodanid Cr(NH₃)₂(SCN)₃·2H₂O keine entsprechende Verbindung giebt. Es muß auch erwähnt werden, daß Jod in NH₄SCN- und KSCN-Lösungen ebenso leicht löslich ist, wie in KJ, was vielleicht auf die Bildung einer Verbindung des Jods mit den Rhodaniden hindeutet.

Kaliumsalz. Cr(NH₃)₂(SCN)₃·KSCN.

Verwendet man bei der Darstellung der Rhodanide statt (NH₄)₂Cr₂O₇ Kaliumbichromat, so erhält man nebst dem Ammonsalze auch K-Salz. Am besten stellt man dieses Salz dar, indem man in eine konz. Lösung von überschüssigem KCl eine warme konzentrierte Lösung des NH₄-Salzes hineinfltriert und das ausgeschiedene Produkt umkrystallisiert. Das Salz kann in glänzenden Schuppen erhalten werden; gewöhnlich erhält man es aber in kleinen Hexaedern von etwas hellerer Farbe als das NH₄-Salz. In den Eigenschaften gleicht es dem Ammonsalze; von Alkalien wird es auch in der Kälte unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Die Analyse von bei 100° getrocknetem Salz hat ergeben:

	Berechnet:		Gefunden:		
Cr	14.56	13.98	—	—	—
C	13.44	—	—	14.44	14.60
H	1.68	—	—	2.47	2.55
N	23.52	23.73	—	23.36	—
S	35.88	35.12	35.43	35.60	—
K	10.92	10.65	10.58	—	—

Der Jodid des Salzes. — Cr(NH₃)₂(SCN)₃ = KSCN.J — wird durch Fällen mit in KJ oder KSCN gelöstem Jod erhalten und gleicht völlig der entsprechenden Ammoniumverbindung.

Analyse:

	Ber.	Gef.
Cr	10.82	10.57
K	8.05	7.54
C	9.91	10.91
H	1.24	1.76
N	17.34	18.95
S	26.42	26.07

Das Baryumsalz — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_2(\text{SCN})_2\text{Ba}$ — wird durch Fällen einer warmen konz. Lösung des NH_4 -Salzes mit BaCl_2 als grofse, rote, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Schuppen erhalten.

	Ber.:	Gefunden:	
Ba.	17.72	16.88	16.95 17.11

Auf ähnliche Weise kann man auch das Calciumsalz darstellen.

Das Eisenoxydsalz — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_3(\text{SCN})_3\text{Fe}$ — wird durch Fällen mit FeCl_3 als prachtvoll, goldglänzende Blättchen erhalten, die beim Trocknen schwarz werden. Wird von NH_3 schon in der Kälte zersetzt.

	Ber.	Gef.
Fe	5.54	5.92

Das Quecksilbersalz — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]_2(\text{SCN})_2\text{Hg}$ — wird als hellroter, amorpher, unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung mit einer berechneten Menge von HgCl_2

Analyse:

	Ber.	Gefunden.	
Cr	12.52	12.10	12.13
Hg	23.90	23.36	
C	11.47	11.42	
H	1.44	2.13	
N	20.08	19.41	19.28
S	30.59	31.59	

Das Silbersalz ist dem Hg-Salze ähnlich; einige gute Analysen zu erhalten, ist mir ebenso wie MORLAND und REINECKE nicht gelungen, obwohl ich das NH_4 -Salz mit einer berechneten Menge von AgNO_3 gefällt habe. Das Salz scheint von HCl nicht zersetzt zu werden; am Licht wird es nur sehr langsam geschwärzt.

Das Anilinsalz — $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — ist ein sehr fein krystallinischer Niederschlag, der bei Zusatz von Anilin-chlorhydrat zum NH_4 -Salze erhalten wird. In Wasser wenig, in Alkohol mehr löslich.

	Ber.	Gef.
Cr	12.70	12.97
C	29.09	28.79
H	3.39	3.54

Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin.

Versetzt man das fein gepulverte Anilinsalz mit nicht zu viel Anilin, so erhält man eine Lösung, die beim Zusatz von Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus Alkohol, oder auch aus kochendem Wasser unkrystallisiert werden kann und die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ hat. Die Analyse hat ergeben:

	Ber.	Gef.	
Cr	8.76	9.11	9.20
C	44.12	44.32	43.73
H	4.68	4.80	5.01

Behandelt man das Anilinsalz mit Piperidin, so erhält man keine entsprechende Piperidinverbindung; Anilin wird aber substituiert, und man erhält Piperidinsalz, dessen Analyse unten unter I angeführt ist. Eine der Dianilidoverbindung entsprechende Verbindung habe ich dagegen durch Einwirkung von Äthylendiamin auf NH_4 -Salze erhalten; die Formel ist wahrscheinlich



	Ber.	Gef.
Cr	12.80	13.89
C	20.50	21.58
H	4.64	4.40

Das Piperidinsalz — $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ — wird mit Piperidinchlorhydrat erhalten, gleicht dem NH_4 -Salze, ist aber schwerer löslich sowohl in Wasser, als in Alkohol. Es giebt weder mit Anilin noch mit Piperidin Additionsverbindungen; die Analyse II ist von einem mit Anilin, Analyse III von einem mit Piperidin behandelten Material ausgeführt.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Cr	12.97	13.34	13.37	13.36
C	26.71	27.14	26.85	27.59
H	4.45	4.50	4.56	4.57

Die freie Säure und die Quecksilbersulfidverbindung des Chromodiamintrirhodanides.

REINECKE giebt an, dafs er die diesen Salzen entsprechende freie Säure durch Behandlung des Hg-Salzes mit H_2S erhalten habe,

hat sie aber nicht analysieren können. Ich habe versucht, sie in derselben Weise herzustellen, habe aber dabei gefunden, daß die Reaktion keineswegs so einfach ist. Statt Schwefelquecksilber erhält man nämlich eine rötlich gelbe, amorphe, weder durch Kochen mit Säuren, noch mit Alkalien zersetzbare Verbindung, die selbst nicht nach mehrtägigem Behandeln mit H_2S -Wasser und H_2S ihre Zusammensetzung verändert. Die Analysen zeigen, daß das Molekulargewicht sehr hoch ist; am nächsten stimmen sie mit der Formel $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{HgS})_6$ überein:

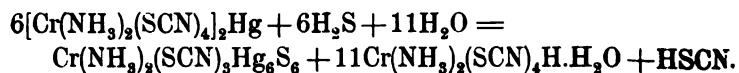
	Berechnet	Gefunden	
Cr	3.17	3.36	2.89
Hg	72.62	—	71.37
C	2.18	2.57	2.41
H	0.36	0.71	0.80
N	4.24	—	4.65
S	17.44	17.87	—

Außer dieser Quecksilberverbindung erhält man bei der Reaktion eine rote, stark saure Lösung, bei deren Verdampfen in der Kälte sich Rhodanwasserstoffsäure verflüchtigt und eine rote Verbindung sich ausscheidet. Diese kann man durch Umkrystallisieren aus Wasser als feine glänzende Blättchen, die schon bei 80° sich zu zersetzen beginnen, erhalten. Die Verbindung hat nicht saure Reaktion; weil sie aber mit KOH eine dem K-Salze völlig ähnliche Verbindung giebt, ist es wohl wahrscheinlich, daß sie Chromdiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure ist. Die Analyse zeigt aber, daß sie noch ein, oder vielleicht zwei Moleküle Wasser enthält, daß also die Konstitution $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\cdot\text{SCNH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ist.

Dieselbe Verbindung kann auch durch Ausfällen des Baryums im Ba-Salz mit einer berechneten Menge von H_2SO_4 und Verdampfen des Filtrates erhalten werden. Die Analyse III ist mit solchem Material ausgeführt.

	Berechnet für $\text{CrN}_6\text{H}_6\text{C}_4\text{S}_4+\text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		I	II	III
Cr	15.53	15.72	16.14	16.06
C	14.22	13.68	13.45	13.82
H	2.67	3.21	3.19	3.72
N	24.89	26.49	—	25.94
S	37.95	—	36.18	—

Die Reaktionsformel bei Einwirkung von H_2S auf Hg-Salze ist wahrscheinlich:



II. Die Trirhodanide und ihre Derivate.

Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Doppelrhodanide.

Chromodiamindiaquorhodanid.

Die oben erwähnten Verbindungen sind, wie gesagt, als Doppelverbindungen zwischen Chromodiaminrhodanid und Rhodaniden aufzufassen. Es ist mir indessen gelungen, aus dem NH_4 -Salze NH_4SCN zu entfernen, und zwar auf folgende Weise:

Ziemlich reines NH_4 -Salz wurde mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht von 3%iger Wasserstoffsperoxydlösung zum Kochen erwärmt; zu der Lösung kann man noch eine geringe Menge HCl setzen. Unter starker HCN -Entwicklung vollzieht sich hierbei eine Oxydation. Man darf die Lösung nicht zu lange, höchstens einige Minuten im Kochen erhalten, sonst erhält man beim Eindampfen nur eine etwas zähe, leicht lösliche Masse. Beim Erkalten scheidet sich immer etwas unveränderte Substanz aus, welche man abfiltriert, und das Filtrat wird dem freiwilligen Verdampfen in der Kälte überlassen. Sollte sich hierbei zu viel unverändertes NH_4 -Salz ausscheiden, so kann man noch einmal mit ein wenig H_2O_2 erwärmen. Man erhält dann ziemlich große purpurfarbige, sechseckige Tafeln, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Auch in Alkohol, nicht aber in Benzol, sind sie löslich.

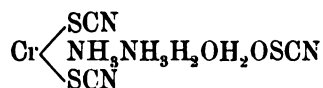
Versucht man die Krystalle zu trocknen, so findet man, daß sie schon bei 50° bis 60° beginnen, an Gewicht langsam abzunehmen, und dieser Gewichtsverlust schreitet bei erhöhter Temperatur fort, ohne daß man jemals konstantes Gewicht erhält. Die Farbe der Verbindung wird nach und nach dunkler, und man kann sehen, daß sie zersetzt wird. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material haben ergeben:

	Berechnet für $\text{CrN}_3\text{H}_{10}\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2$	Gefunden			
Cr	17.67	17.94	16.85	17.17	—
C	12.15	11.83	—	12.30	—
H	3.38	3.68	—	3.72	—
N	23.62	23.84	24.16	24.30	—
S	32.39	—	—	32.23	33.21
O	10.80	—	—	—	—

Das aus K-Salz hergestellte Material war kaliumfrei.

Die Analysen stimmen also auf eine Formel $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
d. h., statt NH_4SCN sind zwei Moleküle H_2O eingetreten. Wie

ich schon früher erwähnt habe, muß man wohl annehmen, daß das Wasser in die Konstitution hineingeht, und daß die Formel der Verbindung ist



d. h., sie ist Chromdiamindiaquorhodanid.

Diese Verbindung ist demnach im Gegensatz zu den Doppelrhodaniden eine wirkliche ammoniakalische Verbindung. Man sollte also erwarten, daß beim Behandeln mit Säuren ein oder mehrere Gruppen von Rhodan sich gegen negative Radikale austauschen lassen. Dieses ist aber nicht der Fall, denn man kann die Verbindung aus ihrer Lösung unverändert mit konzentrierter HCl ausfällen, und auch gegen konz. H_2SO_4 ist sie ziemlich beständig, und ich habe niemals ein mit BaCl_2 fällbares Sulfat erhalten.

Gegen Alkalien ist die Verbindung weniger beständig als die Doppelrhodanide; schon bei Zusatz von einigen Tropfen konzentriertem Alkali wird die Lösung zersetzt, und es schlägt sich grünes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nieder. Mit HgCl_2 giebt der Rhodanid eine dem $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Doppelsalze sehr ähnliche, aber etwas mehrlösliche Verbindung, in deren Konstitution aber Chlor eingeht. Auch mit AgNO_3 erhält man einen rötlichen, mit Cu-Salzen langsam einen gelblichen Niederschlag. Mit konz. Lösungen von KCN und KONO giebt die Verbindung Niederschläge, die aber vom Überschufs des Fällungsmittels sehr leicht zersetzt werden. Mit alkoholischer Jodlösung erhält man keinen Niederschlag.

Erwärmt man ein wenig einer konz. Lösung des Trirhodanides mit NH_4SCN oder KSCN , so erhält man beim Erkalten die ursprünglichen Doppelsalze in ihren leicht erkennbaren Formen wieder. Die Analysen haben ergeben:

beim $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$:

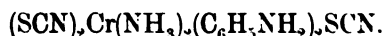
	Berechnet	Gefunden
Cr	15.57	14.50
C	14.27	15.17
H	2.97	3.03
N	29.13	—
S	38.05	38.73

beim $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{K}$:

	Berechnet	Gefunden
K	10.91	10.17
S	35.88	35.15

Einwirkung von Aminen auf Trirhodanide.

Chromodiamindianilidorhodanid.

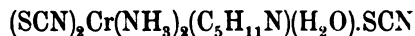


Setzt man zu etwa 1.8 g Anilin eine Lösung von 3 g Trirhodanid in Wasser, so beginnen nach einiger Zeit sich in den Anilintropfen kleine Krystalle abzuscheiden, und nach einigen Stunden ist die ganze Lösung zu einem Brei von feinen hellroten, prismatischen Krystallen erstarrt. Diese werden abfiltriert, ausgepresst und mit ein wenig Benzol gewaschen, um den Überschuss von Anilin zu entfernen. Sie werden von kochendem Wasser unter Abscheidung von Anilin zersetzt; aus Alkohol können sie dagegen unkrystallisiert werden, wenigstens wenn man ein wenig Anilin zusetzt. Von Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, man erhält Anilinchlorhydrat. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material — die Verbindung kann nicht völlig unzersetzt bei 100° getrocknet werden — haben das folgende Resultat ergeben:

	Berechn. für $\text{CrN}_7\text{H}_{30}\text{C}_{15}\text{S}_3$	Berechn. für $\text{CrN}_7\text{H}_{30}\text{C}_{15}\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden Mittel	Gefunden				
Cr	11.74	11.28	11.71	11.57	12.36	—	11.67	11.25
C	40.31	38.76	37.86	37.20	38.02	36.50	38.11	39.48
H	4.48	4.74	4.79	4.49	4.80	5.02	4.93	4.72
N	21.98	21.10	22.10	22.10	—	—	—	—
S	21.50	20.67	22.51	22.83	22.64	23.35	22.45	21.30
O	—	3.44	1.03	—	—	—	—	—

Wie es scheint, sind die Analysen nicht völlig befriedigend; am leichtesten sind die Abweichungen jedoch damit zu erklären, daß der letzte Teil des Wassers vom Anilin nicht völlig substituiert ist, analog wie man sich dieses in den Verbindungen mit Pyridin und Methylanilin denken muß.

Chromodiaminpiperidoaquorhodanid



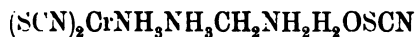
Diese Verbindung kann etwa in derselben Weise wie die Anilidoverbindung dargestellt werden, nur muß man mit Hinsicht auf die stark basischen Eigenschaften des Piperidins, um Zersetzung zu vermeiden, in der Kälte und etwas rasch arbeiten. Man kann auch eine Alkohollösung des Trirhodanides mit Piperidin versetzen und abkühlen; nach einiger Zeit hat sich die Verbindung krystallinisch abgesetzt. Sie wird mit ein wenig Benzol, auch mit einigen Tropfen von Wasser, in dem sie sich etwas leichter löst als die Anilido-

verbindung, gewaschen. In Alkohol leicht lösliche, hellrote, sehr fein krystallinische Verbindung.

Analyse:

	Ber.	Gefunden.	
Cr	14.42	13.86	14.08
C	26.42	26.32	26.45
H	5.22	5.21	5.15
N	23.11	—	23.02
S	26.42	—	26.82
O	4.40	—	—

Chromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid



Ist der Piperidoverbindung ähnlich und wird auf entsprechende Weise dargestellt.

Analyse:

	Ber.	Gef.
Cr	16.99	16.58
C	15.56	15.95
H	3.89	3.98
S	31.13	32.05

Die Versuche, entsprechende Verbindungen aus Methylanilin und Pyridin darzustellen, haben noch kein anderes Resultat ergeben, als daß nur ein Teil des einen H₂O-Moleküles von den Aminen substituiert wird.

Ich habe auch versucht, N₂O mit Methylsulfid zu substituieren; dieses ist mir aber nicht gelungen.

Obwohl die Untersuchungen noch nicht vollendet sind, muß ich hier noch einige Verbindungen erwähnen.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, habe ich durch freiwilliges Eindampfen einer Lösung von CrCl₂, NH₃, NH₄SCN und NH₄Cl kleine purpurrote, prachtvoll dichroitische Krystalle in geringer Menge erhalten, die aus Alkohol oder Wasser, in dem sie aber äußerst löslich sind, umkrystallisiert werden können. Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Produktes hat ergeben:

Cr	14.56
C	14.66
H	3.19
N	27.28
S	37.20
Cl	1.66

Mit HgCl_2 erhält man einen grau violetten Niederschlag. Die Analyse von nicht reinem Material ergab:

Cr	11.44%
C	9.23
H	0.73
Hg	37.17

Ich habe auch versucht, eine von diesen Chromverbindungen entsprechende Kobaltverbindung zu erhalten. Zu diesem Zwecke führte ich in schmelzendes NH_4SCN Kobalhydrat ein und versetzte mit NH_3 . Nach einigem Stehen erhält man eine aus mehreren Verbindungen bestehende Masse, aus der man durch Umkrystallisieren rote, einheitliche Krystalle erhalten kann. Sie sind jedoch der Cr-Verbindung nicht analog; durch Fällung der Lösung mit Salzsäure wird ein Teil des Rhodans gegen Cl ausgetauscht; auch ist der Co-Gehalt höher, als berechnet, aber die nähere Zusammensetzung kenne ich noch nicht.

Als diese Mitteilung in der obigen Form schon fertig vorlag, habe ich eine Abhandlung von ODIN T. CHRISTENSEN empfangen über „Rhodanchromammoniakverbindungen“¹ und will hier, obwohl ich Gelegenheit zum genaueren Studium derselben noch nicht gehabt habe, zu derselben kurz einige Bemerkungen beifügen.

Der Verfasser nimmt a priori an, daß MORLAND und REINECKE verschiedene Verbindungen analysiert haben, und er hat auch durch genaues Einhalten der von den zwei Verfassern gegebenen Vorschriften die beiden Verbindungen isolieren können, die MORLANDSche jedoch nicht in reinem Zustande. Seine Analysen von dieser Verbindung stimmen indessen nicht mit denjenigen von MORLAND, sondern deuten seiner Ansicht nach auf eine Formel



Diese von ihm ausgesprochene Ansicht giebt mir Veranlassung, die Resultate meiner ersten Versuche über die Einwirkung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf NH_4SCN etwas näher zu beschreiben.

Laugt man die gewonnene Reaktionsmasse mehrmals mit Wasser aus, bis sie sich größtenteils gelöst hat, so erhält man beim Erkalten eine Krystallmasse, die aus regulären Krystallen, Schuppen und prismatischen Nadeln besteht. Beim Umkrystallisieren verschwinden die Krystalle, und man erhält nur Prismen und Schuppen, die schwer

¹ *Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Ser. 6, 7, 5 (1891).*

zu trennen sind. Analyse I ist von unter dem Mikroskop reine Prismen, III von reinen Schuppen und II von einer Mischung der beiden ausgeführt.

	Ber. für CHRISTENSENS Formel	von mir gefunden		
		I	II	III
Cr	14.15	14.80	15.77	14.42
C	12.96	16.36	16.10	16.18
H	4.32	3.91	3.12	3.29
N	34.02	31.89	31.95	32.51
S	34.56	34.16	33.70	34.94

Wie es scheint, weichen meine Resultate bedeutend von den durch CHRISTENSENS Formel geforderten ab. Ich weiß nicht, ob die von mir untersuchte Substanz Kalium enthielt, aber ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß eine nach dieser, oder nach der von CH. beschriebenen Methode dargestellte Substanz mehr oder weniger Kalium enthalten muß; daß ich keinen Verlust in der Analyse gefunden habe, beruht wohl darauf, daß Cr durch direktes Glühen bestimmt ist und also in diesem Falle zu hoch wird. -- Die Existenz der von CH. angenommenen Verbindung will ich aber nicht bestreiten; die Existenz des Chromdiamindianilidorhodanid-Rhodanilins macht sie ja sehr wahrscheinlich.

Aus dem REINECKESchen Salz hat CH. eine ganze Reihe von Salzen, zum Teil Metallsalze und Salze von ammoniakalischen Kobaltverbindungen, zum Teil Salze mit organischen stickstoffhaltigen Basen hergestellt. Von den meinigen unterscheiden sich seine Resultate darin, daß er in dem nur im Exsiccator getrockneten Ammonsalze noch ein Mol. Wasser gefunden hat; übrigens schreibt er die Formel $\text{Cr}2\text{NH}_3(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ analog, wie ich sie geschrieben habe. Was die Konstitution der Verbindung betrifft, hat er auf Grund der Analogie der Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung mit Chlorotetraminchromchlorid eine Ansicht ausgesprochen, die fast dieselbe ist wie diejenige, welche ich in der Einleitung aufgestellt habe. Er nimmt nämlich an, daß dem Salz-molekül NH_4SCN ein Mol. NH_3 entspricht, und daneben, daß das andere NH_3 -Molekül durch H_2O ersetzt ist, stellt also als wahrscheinlich die Formel $\text{Cr}[2\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{SCN})(\text{OH}_2)](\text{SCN})_3$ auf. Seine Formel unterscheidet sich von der meinen darin, daß ich von dem Wassermoleküle absehe und annehme, daß NH_4SCN den beiden Wassermolekülen in Chromdiamindiaquorhodanid entspreche. Diese Ansicht halte ich auch jetzt für die wahrscheinlichste. Denn erstens weiß ich nicht, wie man nach der von CH. aufgestellten Hypothese die Kon-

stitution der beiden von ihm hergestellten Salze mit Methylamin und Äthylamin erklären soll, von welchem das erste Wasser enthält, das zweite nicht, und weiter ist es wohl als im Widerstreit mit den jetzigen Ansichten anzusehen, daß ein so lose gebundenes Wassermolekül in die Konstitution eingeht. Auch ich habe gefunden, daß das Ammonsalz beim Trocknen bei 100° etwas Wasser verliert, aber da die Substanz etwas hygroskopisch ist, hielt ich dieses Wasser für nur unwesentlich. Meinesteils glaube ich indessen, daß es zwischen Konstitutions- und Krystall-Wasser keine scharfe Grenze giebt, und daß ebenso, wie man z. B. in den ammoniakalischen Nickel- und Kupferverbindungen dieselbe Bindungsweise des Ammoniaks annimmt, wie in den Cr- und Pt-Verbindungen, man auch in manchen Fällen in Bezug auf das Krystallwasser annehmen kann, daß es in derselben Weise gebunden ist, wie H₂O in den Aquoverbindungen. Andererseits ist es ja möglich, daß man für viele andere Doppelsalze eine gleiche Bindungsweise annehmen kann, wie es nach CHRISTENSENS und meinen Untersuchungen in diesen Doppelrhodaniden der Fall ist, und daß man auf diesem Wege eine nähere Kenntnis der molekularen Verbindungen erlangen kann.

Indessen machen wohl das von CHRISTENSEN vorausgesagte Wassermolekül der freien Säure und die Existenz der „Additions“-verbindung des NH₄-Salzes mit Anilin es möglich, daß das Wassermolekül zur Konstitution des Salzes in etwas näherem Verhältnis steht.

Upsala, Universitätslaboratorium Dez. 1891.

Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.¹

Mit einer Abbildung im Text.

Gelegentlich einer quantitativen Analyse der Kreuznacher Mutterlauge, welche der eine von uns im vergangenen Winter ausführte trat an uns recht fühlbar die Notwendigkeit heran, eine möglichst einfache direkte Trennung des Jods von den beiden anderen Halogenen aufzusuchen, da eine indirekte Bestimmung desselben nach einer der bekannten Methoden bei dem nur sehr geringen Jodgehalt der erwähnten Laugen zu unsichere Resultate lieferte²

Kurze Zeit vor dieser Untersuchung hatte GOOCH (*Ber. chem. Ges.* [23], Bd. 3, 436, 703, 704 und 777) eine neue indirekte Trennungsmethode des Jods von Brom und Chlor angegeben, die wir zunächst für unseren Zweck durch Anbringung geeigneter Modifikationen in eine direkte umzuwandeln uns bemühten. Das Verfahren von GOOCH ist im Prinzip das folgende: Durch Zusatz von Natriumnitrit zu der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung der Salze der drei Halogene macht derselbe das Jod als solches frei und jagt es sodann durch Kochen in die Luft, worauf er die rückständigen Brom- und Chlorverbindungen mit Silbernitrat versetzt und das ausgefallte Gemisch vom Brom- und Chlorsilber wägt. Durch eine zweite Fällung einer besonderen abgewogenen Menge der ursprünglichen Substanz mit Silberlösung erhält man andererseits ein bestimmtes Gemenge von Jod-, Brom- und Chlor-Silber und kann jetzt aus der ermittelten Differenz das vorhandene Jod berechnen.

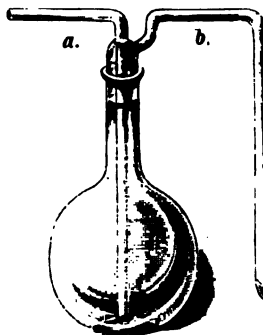
Hiernach war unsere zunächst liegende Aufgabe, das nach dem GOOCH'schen Verfahren freigemachte Jod in geeigneter Weise anzufangen, um es so für sich direkt bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke ließen wir uns einen Glaskolben mit einem besonderen, nur aus Glasteilen bestehenden Destillier-Aufsatz³ herstellen

¹ Hierzu ist nach Schluß dieses Heftes noch eine „nachträgliche Mitteilung“ von P. JANNASCH und K. ASCHOFF eingelaufen, in Bezug auf welche auf Heft dieser Zeitschrift verwiesen sei. G. K.

² Über die Anwendbarkeit der Palladiumnitrat-Methode für den vorliegenden Fall konnten wir noch keine Versuche anstellen (cf. am Schluß).

³ Denselben liefert die Firma C. DESAGA in Heidelberg.

wie ihn die beigegebene Zeichnung deutlich veranschaulicht. Dieser Kolben war ziemlich starkwandig und hatte gegen zwei Liter Inhalt. Man beachte besonders, daß das rechtwinklig durch den Hohlglasstöpsel geführte Glasrohr a bis nahe auf den Boden des Gefäßes reicht, und daß ferner das Eintauchrohr b zuerst in stumpfwinkliger Richtung zu dem Innenrohr angesetzt ist, um dadurch jedem Überspritzen von seiten der lebhaft siedenden Flüssigkeit wirksam vorzubeugen.



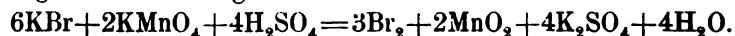
In diesen Kolben wurde eine grössere Menge der Mutterlauge gebracht (500—1500 ccm), mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert¹ und dann durch das Rohr a salpetrige Säure in den Kolben eingeleitet, bis der Luftraum desselben sich mit gelbroten Dämpfen zu füllen begann. Das zweite Rohr des Kolbens tauchte in einen Erlenmeyer ein, in welchem sich eine Lösung von 5 g chemisch reinem Natronhydrat in 100 ccm Wasser und 20 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung befand. Eine derartige Mischung wurde aus folgenden Gründen gewählt: Bringt man nämlich Jod in Natronlauge, so bildet sich bekanntlich neben Natriumjodid auch Natriumjodat, welches letztere eine nachherige Fällung des Jods durch Silberlösung beeinträchtigt. Ist aber gleichzeitig neben Natron Wasserstoffsuperoxyd zugegen, so wirkt dieses im Momente des Entstehens der Jodsäureverbindung unter Sauerstoff-Entwicklung und Wasserbildung reduzierend auf dieselbe ein, so daß also nur Natriumjodid entstehen kann. Nunmehr leiteten wir Wasserdämpfe, welche in einem Metallkesselchen entwickelt wurden, durch das Rohr a in den Kolben ein, um alles ausgeschiedene Jod im Dampfstrom in die gut abzukühlende Vorlage zu treiben. Nach einer Viertelstunde wurde die Dampfleitung unterbrochen, der Inhalt der Vorlage quantitativ in eine Porzellanschale gebracht und diese, wohlbedeckt, zuerst eine Weile auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Hierauf fügten wir Silberlösung hinzu und säuerten schliesslich das Ganze mit Salpetersäure an.

Die schwach getrübe Flüssigkeit klärte sich auf dem Wasserbade unter Bildung gelber Flocken von Jodsilber, welche wir abfiltrierten

¹ Schwefelsäure war wegen des sehr bedeutenden Calciumchloridgehaltes der Mutterlauge nicht anwendbar.

und wogen. Die in dieser Weise vorgenommene Bestimmung ergab einen Gehalt von 0.0009 % Jodmagnesium¹ in der Kreuznacher Mutterlauge. Da dieser Wert mit dem von älteren Analytikern unter Aufwand vieler Mühe festgestellten Jodgehalt der Kreuznacher Mutterlauge sehr gut übereinstimmte, so war dadurch zugleich ein maßgebender Beweis geliefert über die große Genauigkeit, womit man sogar recht geringe Jodmengen neben den anderen Halogenen nach unserem Destillationsverfahren ohne besondere Schwierigkeiten auf dem Wege direkter Wägung zu bestimmen im stande ist.

Im Hinblick auf das obige günstige Ergebnis unternahmen wir nun eine Reihe von Versuchen in der Absicht, für die Isolierung und quantitative Wägung des Broms eine ähnliche, gleich gute Grundlage zu gewinnen. Wir dachten hierbei in erster Reihe an die bekannte Reaktion der Bromide mit Kaliumpermanganat, welche in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck findet:



• Wie leicht zu sehen ist, wird unter denselben Verhältnissen aus Chloriden auch das Chlor frei, und es galt daher, diejenigen Bedingungen ausfindig zu machen, welche gerade diese letztere Form der Umsetzung verhindern. Es gelang uns sehr bald, in der Essigsäure die hierzu geeignete Verbindung zu erkennen, denn eine mit Essigsäure und etwas Natriumacetat versetzte Kochsalzlösung entwickelte mit Kaliumpermanganat nicht die Spur Chlor, während bei einer essigsauren Natriumbromidlösung eine energische Einwirkung stattfand. Essigsäure war auch die einzige Säure, welche allen an sie gestellten Anforderungen genügen konnte, da sie weder reduzierende Eigenschaften, wie die Ameisensäure z. B., besitzt, noch in stark verdünnter Lösung mit Brom Substitutionsprodukte bildet, was bei ihren Homologen und den zweibasischen Säuren, Weinsäure etc., der Fall ist. Die ersten in der angedeuteten Richtung quantitativ angestellten Proben ergaben sehr befriedigende Resultate. Wir sahen, daß die Lösungen nicht zu verdünnt sein dürfen, da sonst die Einwirkung nur langsam und unvollständig vor sich geht; ebenso war ein längeres, anhaltendes Einleiten eines Dampfstromes erforderlich, um sämtliches freie Brom aus der Flüssigkeit auszutreiben.

Zahlreiche Versuche führten uns schliesslich zu dem folgenden Verfahren, die drei Halogene Chlor, Brom und Jod voneinander zu trennen und quantitativ zu wägen.

¹ Auf 100 Teile berechnet. Brom und Chlor bestimmten wir damals nach den üblichen indirekten Methoden.

Die Lösung, welche abgewogene Mengen von Kochsalz, Kaliumbromid und Kaliumjodid (ca. 0.3 g von jedem Salz) enthielt, wurde zunächst in den früher beschriebenen Destillierkolben gebracht,¹ mit Wasser auf ein Volum von ungefähr 750 ccm verdünnt und durch Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert, welche Verdünnung nach Гооцн erforderlich ist, um eine gleichzeitige Verflüchtigung von etwas Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu vermeiden.

Darauf schütteten wir zu der kalten Flüssigkeit eine Lösung von 1 g Natriumnitrit² in 10 ccm Wasser, worauf man den Kolben sofort schliessen muß. Der Inhalt desselben färbt sich durch ausgeschiedenes Jod auf der Stelle rotbraun. Nunmehr wird das Ableitungsrohr des Kolbens in einen möglichst tiefen Glaszylinder von ca. 500 ccm Inhalt eingeführt, der eine Mischung von 50 ccm reiner Natronlauge und 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthält und mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes geschlossen ist; durch die zweite Durchbohrung des Korkes geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes zweites Glasrohr, welches mit dem längeren Schenkel in einen Kolben eintaucht, worin sich ebenfalls die nötige Menge Wasserstoffsuperoxyd-Natronlauge befindet, um darin mechanisch mit übergerissene Jodspuren zurückzuhalten. Durch Einstellen in kaltes Wasser wird der Cylinder kalt gehalten.³ Jetzt leiteten wir durch das Rohr a einen Wasserdampfstrom in den Kolben ein. Der Inhalt desselben erwärmt sich rasch, und es erfüllen violette Joddämpfe den leeren Raum, welche sich zum Teil in dem noch kalten Ableitungsrohr in Krystallen kondensieren und später in der Vorlage unter starker Sauerstoffentwicklung zur Absorption gelangen. Ist der Inhalt des Kolbens einmal ins Sieden geraten, so entfärbt er sich verhältnismässig schnell, so dafs nach Verlauf einer Viertelstunde totale Farblosigkeit eintritt als ein Zeichen der vollständigen Austreibung des Jods. Jetzt muß der Cylinder vorsichtig entfernt und dabei das Eintauch-Ende der Röhre gut abgespritzt werden, dann erst darf man den Dampfstrom unterbrechen, da sonst ein Zurücksteigen des Vorlageninhaltes in den Kolben sich ungemein leicht ereignen kann. Der Inhalt der beiden Vorlagen wird nun quantitativ in eine Porzellanschale gebracht

¹ Wir bedienen uns jetzt eines kleineren, etwa litergrofsen Kolbens.

² Es darf nicht vergessen werden, alle Reagentien vor ihrem Gebrauch auf einen Chlorgehalt sorgfältigst zu prüfen.

³ Man benutzt zweckmässig als Kühlgefäfs ein grofses, starkwandiges Becherglas, um den ganzen Vorgang ungehindert beobachten zu können.

und dieselbe bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt nach weiterem Zusatz von 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zur möglichst vollständigen Oxydation geringer Mengen von Natriumnitrit. Nach Verlauf einiger Stunden wird unter Umrühren zu der alkalischen Flüssigkeit Silberlösung hinzugefügt. Das zuerst vorwiegend niedergeschlagene braune Silberoxyd verschwindet beim Umrühren wieder unter Silberjodidbildung, und man fährt daher mit dem Zusatze von Silbernitrat so lange fort, bis die dunkle Farbe des Niederschlags nicht mehr in Gelb übergeht, was die vollständige Verwandlung des Natriumjodids in Silberjodid anzeigt. Die erhaltene Fällung säuert man mit Salpetersäure an und erwärmt sie einige Stunden auf dem Wasserbade, bis sich das Jodsilber gut abgesetzt hat, worauf man heiß abfiltriert, trocknet, verascht, schmilzt und wägt. Ein Erkalten lassen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da sich unter Umständen eine Kleinigkeit Silbernitrit dem Niederschlage beimischt, welches sich durch nachträgliches Auswaschen nur schwer wieder entfernen läßt.

Jetzt schritten wir zur Trennung des in dem Kolbeninhalte befindlichen Broms und Chlors. Zu diesem Ende wurde zuerst die saure Lösung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um ein Verflüchtigen von Brom- und Chlorwasserstoffsäure bei dem nunmehr folgenden Eindampfen zu verhüten. Wenn die Flüssigkeit bis auf ca. 50 ccm konzentriert ist, wird sie wieder in den Kolben zurückgegeben und nach dem Erkalten mit 60 ccm verdünnter Essigsäure (1:3 Wasser), sowie mit einer konzentrierten Lösung von 1—1.5 Kaliumpermanganat versetzt. Hierauf brachten wir die bereits beschriebenen Vorlagen mit dem Reaktionskolben in Verbindung und leiteten einen Dampfstrom durch die Gefäße. Es zeigt sich sehr bald eine mehr und mehr zunehmende Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat, und gelbrote Bromdämpfe steigen in reichlicher Menge auf. Der Dampfstrom bei dem Hinübertreiben derselben darf nicht zu lebhaft genommen werden, um sich eine vollständige Absorption des Broms durch die vorgelegte Natronlauge zu erzielen. Die Destillation dauert im ganzen $\frac{3}{4}$ Stunde, worauf der Apparat auseinandergenommen wird, um den Inhalt der Vorlagen in eine Porzellanschale zu entleeren und darin eine Zeitlang zu erwärmen (cf. weiter oben). Schliesslich nahmen wir die Fällung des Broms mit einer Mischung von Silberlösung und Salpetersäure (10prozentige Silberlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure), die sich hierzu vorzüglich bewährte, vor

stellten die Fällung 1 bis 2 Stunden auf ein Wasserbad, filtrierten das Bromsilber noch heiß ab (cf. weiter oben bei Jod) und wogen es.

Es erübrigte jetzt nur noch, das im Destillationsrückstande verbliebene Chlor zu ermitteln. Zu diesem Zwecke mußte zuerst durch Zusatz von Natronlauge und etwas Alkohol das bei der Reaktion nicht in Aktion getretene Kaliumpermanganat reduziert werden, was durch kurzes Erwärmen der Mischung rasch von statten geht, worauf wir die ausgeschiedene Manganverbindung auf einem geräumigen Filter abfiltrierten und mit nur lauwarmem Wasser auswuschen, da bei Anwendung von kochendem Wasser der feinkörnige Niederschlag etwas trübe durchläuft. Das klare Filtrat wird schliesslich mit Salpetersäure angesäuert und das vorhandene Chlor mit Silberlösung gefällt.

Analytische Resultate.

I. Analyse.

Angewandt:		Gefunden:	
KJ = 0.2910 g	= 31.03%	AgJ = 0.4116 g	= 0.2907 g KJ = 30.99%
KBr = 0.3773 „	= 40.22 „	AgBr = 0.5862 „	= 0.3715 „ KBr = 39.61 „
NaCl = 0.2697 „	= 28.75 „	AgCl = 0.6638 „	= 0.2706 „ NaCl = 28.85 „
<hr/>		<hr/>	
0.9380	= 100.00%	0.9328	= 99.45%

II. Analyse.

KJ = 0.4587 g	= 52.71%	AgJ = 0.6460 g	= 0.4564 g KJ = 52.45%
KBr = 0.2055 „	= 23.61 „	AgBr = 0.3176 „	= 0.2011 „ KBr = 23.11 „
NaCl = 0.2060 „	= 23.68 „	AgCl = 0.5093 „	= 0.2076 „ NaCl = 23.86 „
<hr/>		<hr/>	
0.8702	= 100.00%	0.8651	= 99.42%

Ein vergleichender Blick auf die erzielten Resultate liefert, was das Jod und Chlor betrifft, die vollgültigsten Beweise der Brauchbarkeit unserer Methode; dagegen deutet der Verlust von 0.5 bis 0.6% an Brom auf eine kleine Fehlerquelle hin. Wir vermuten letztere in der Verwendung der gewöhnlichen, käuflichen Essigsäure, auf deren Verunreinigungen an Capronsäure, Furfurol etc. das Brom offenbar einwirkt, und hoffen daher, durch Benutzung einer über Kaliumpermanganat destillierten Säure diese noch bestehende geringfügige Ungenauigkeit beseitigen zu können.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die Ausfällung des Jods als Palladiumjodür in Verbindung zu unserem Bromisierungsverfahren näher zu studieren. Auch gelang uns bereits eine quantitative Fällungs-Trennung von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkohol und bestimmter Mengen von Ammonsulfat, wobei Jod vollständig gefällt wird, während alles Chlor in der Lösung bleibt. Wir behalten uns genauere Mitteilungen hierüber vor.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.¹

I. Mitteilung.

Einleitung.

Neuere Untersuchungen über das Atomgewicht des Kupfers hat zu einem Wert für das Äquivalent dieses Metalles geführt, der sich von dem aus früheren Bestimmungen abgeleiteten Werte abweicht. Während des Winters 1886/87 wurde eine Reihe von Versuchen in diesem Laboratorium angestellt über den Ersatz von Silberlösungen von Silbernitrat durch metallisches Kupfer;² und folgenden Winter wurde diese Untersuchung ergänzt durch ähnliche Versuchsreihen, welche Material von verschiedenem Ursprung umfaßten.³ Das übereinstimmende Resultat aller dieser Versuche ergab ein beträchtlich höheres Atomgewicht als das, welches man früher annahm. Aber obwohl die neue Methode in jeder Hinsicht zuverlässig zu sein schien, mußte man dennoch an dem älteren Wert festhalten, bis sicherere Beweise ihm gegenübergestellt werden konnten. Demgemäß wurde eine neue Bestimmungsmethode gewählt, und es wurden zwei verschiedenen, aber in den Resultaten übereinstimmenden Versuchsreihen, welche auf diesem Wege erhalten waren, sprachlich sich für den höheren Wert. Damit war die Sachlage völlig verändert: zwei verschiedene, für sich stimmende Reihen waren vorhanden, und die Übereinstimmung mußte in einem Falle notwendigerweise dem Zufall zu verdanken sein. In einem solchen Falle kann man Gewißheit nur durch eine eingehende und einleuchtende Hebung der Widersprüche in dem vorliegenden Beweismaterial erreichen. Eine sorgfältige Prüfung der möglichen Fehlerquellen, die sich auf alle neueren Bestimmungen erstreckt, fehlte, um die Wahrscheinlichkeit eines konstanten Fehlers zu erweisen, welcher größer ist, als zwei oder drei Einheiten in der zweiten Dezimalstelle. Deshalb schien eine ausführliche Untersuchung der älteren Arbeiten geboten und eine solche Revision bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

² *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences*, 22. 342.

³ Ebenda 23. 177. *Z. anal. Chem.* 23. 392.

Zum Zwecke bequemer Übersicht ist eine kurze und vollständige Aufzählung der früheren Bestimmungen im folgenden aufgeführt. In Anbetracht der gegenwärtigen Unsicherheit über das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff ist als Maß, nach welchem die Zahlen in der folgenden Tabelle berechnet sind, $O=16$ gewählt; dieses Verhältnis ist in der ganzen vorliegenden Abhandlung beibehalten.

Atomgewicht des Kupfers.

$O = 16.000.$

BERZELIUS, 1828, aus CuO	Cu = 63.29
(<i>Pogg. Ann.</i> 8. 182.)	
ERDMANN und MARCHAND, 1844, aus CuO	Cu = 63.47
(<i>Journ. pr. Chem.</i> 31. 391.)	
DUMAS, 1859, aus CuO und Cu_2S (?)	Cu = 63.50
(<i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 55. 129, 198.)	
MILLON und COMAILLE, 1863, aus CuO	Cu = 63.12
(<i>Compt. rend.</i> 57. 147. <i>Ztschr. analyt. Chem.</i> 2. 474.)	
HAMPE, 1874, aus CuO	Cu = 63.34
" " aus $CuSO_4$	Cu = 63.32
(<i>Ztschr. analyt. Chem.</i> 18. 352; 16. 458.)	
BAUBIGNY, 1883, aus $CuSO_4$	Cu = 63.47
(<i>Compt. rend.</i> 97. 854, 906.)	
SHAW, 1886, durch Elektrolyse	Cu = 63.48
" " " " korrigiert	Cu = 63.51
(<i>Phil. Mag.</i> [5] 28. 138.)	
RICHARDS, 1887, 1888, durch Ersetzung von Silber... Cu = 63.60	
(<i>Proc. of the Am. Academ. of Arts and Sciences.</i> 22. 342; 28. 177.)	
RICHARDS, 1890, aus Kupferbromid (zwei Reihen).... Cu = 63.61	
(<i>ibidem</i> 25. 195.)	

Der niedrige Wert, den HAMPE erhielt, wurde bisher allgemein angewandt wegen der Sorgfalt, welche er bei seinen Analysen beobachtete, und wegen der Übereinstimmung seiner Resultate. Deshalb soll die folgende Untersuchung so gut wie ganz beschränkt bleiben auf die zwei Verbindungen, welche die Grundlage von HAMPES Arbeiten bildeten.

Die folgenden Werte für die Atomgewichte verschiedener Elemente, welche in der vorliegenden Untersuchung vorkommen, werden in der ganzen Abhandlung den Berechnungen zu Grunde gelegt:

Sauerstoff = 16.000	Wasserstoff = 1.008
Baryum = 137.10	Silber = 107.930
Brom = 79.955	Natrium = 23.053
Kohlenstoff = 12.002	Schwefel = 32.060

Wage und Gewichte.

Die Wage, welche bei den unten beschriebenen Arbeiten benutzt wurde, war mit besonderer Sorgfalt von HEINRICH TROEMNER in Philadelphia gefertigt und war lediglich für den Zweck der vorliegenden Untersuchung angeschafft. Der Wagebalken und die Schalen sind aus Aluminium hergestellt, und alles sonstige Metallwerk ist mit Gold beschlagen. Durch Hebung des Schwerpunktes kann man den Zeiger mit grosser Konstanz um etwa acht Teilstriche der Skala für $\frac{1}{10}$ Milligramm ausschlagen lassen; aber da dieser Grad von Empfindlichkeit weit gröfser ist, als das Mafs der Genauigkeit, die man sogar bei Atomgewichtsbestimmungen erreichen kann, wurde die Wage für gewöhnlich so gerichtet, dafs der Zeiger unzehn Teilstriche für ein Milligramm ausschlug. Eine mäfsige Steigerung in der Belastung änderte diesen Ausschlag nur unbedeutend. Die Wage war in einem kleinen, mit Vorhängen ausgeschlagenen Schrank eingeschlossen und wurde so viel wie möglich vor Temperaturänderungen geschützt. Die Luft im Gehäuse wurde vermittelst Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet, und grofse Schalen mit der ersteren Substanz waren in dem äufseren Schrank aufgestellt.

Die Normalgewichte sind schon früher¹ beschrieben worden. Sie waren sorgfältig mit Waschleder geputzt und von neuem vor dieser Untersuchung verglichen worden. Die geringen Korrekturen, welche im allgemeinen kaum von den früher gefundenen Werten abwichen, wurden bei jeder Wägung in Rechnung gebracht.

Eine doppelte Reitervorrichtung auf der Wage machte die Art des Wägens genau und einfach; und ich bediente mich, aufser in der ersten Versuchsreihe über Kupfersulfat, stets des folgenden Verfahrens. Ein für allemal wurde der zu wägende Tiegel sorgfältig mit einer bestimmten Anzahl gewöhnlich vergoldeter Gewichte tariert und die Schwingungen des Zeigers notiert. Nach dem Fortnehmen des Tiegels wurden Normalgewichte auf die linke Schale gesetzt, bis ebenderselbe Gleichgewichtszustand erreicht war. Nun wurde der Tiegel noch einmal für diese Gewichte aufgesetzt, und irgendwelche unbedeutende Änderung des Nullpunktes machte sich natürlich sofort bemerklich. In den seltenen Fällen, in welchen ein derartiger geringer Unterschied auftrat, wurden die Gewichte und der Tiegel abwechselnd durcheinander ersetzt, bis Gleichheit erreicht war.

¹ *Proc. Am. Acad. of Arts a. Sc.* 25. 196.

Handelte es sich um hygroskopische Körper, so wurden die vorher festgestellten Gewichte zuerst auf jede Wagschale gesetzt, dann wurde der Tiegel schnell aus dem Exsiccator genommen und für die Normalgewichte aufgesetzt, und endlich wurden die letzteren wieder an seine Stelle gesetzt.

Es wurde darauf geachtet, daß alle Exsiccatoren in dem Schrank mit der Wage drei oder vier Stunden vor der Wägung verblieben, und die Gegenstände wurden oft an verschiedenen Tagen gewogen, um Gewisheit der Gewichtskonstanz festzustellen. In jedem Falle wurde Barometerstand und Temperatur abgelesen, und jede Berichtigung, veranlaßt durch Änderung des relativen Auftriebes, welche mehr als ein Fünfzigstel eines Milligrammes betrug, wurde für das Resultat in Rechnung gezogen. Bei großen Gefäßen wurde ein unveränderlicher geringer Gewichtsverlust, der bisweilen etwa ein zwanzigstel Milligramm erreichte, notiert, nachdem das Gefäß eine Zeitlang auf der Wagschale verblieben war. Der Verlust kann verursacht gewesen sein durch den Ersatz der vollkommen trockenen Luft im Exsiccator durch die weniger vollkommen getrocknete Atmosphäre des Wagekastens. Mögliche Fehler aus dieser Ursache wurden vermieden durch Einhaltung einheitlicher Bedingungen, die man den einzelnen Körpern, welche man gerade in Händen hatte, anpaßte.

Alle Wägungen wurden natürlich auf den leeren Raum reduziert unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der Körper und der angewandten Gewichtstücke¹. Durch die große Freundlichkeit des Herrn Professor MENDENHALL in Washington waren zwei Zehn-Gramm-Gewichtstücke des Laboratoriums (eines von Messing und eines von Platin) so sorgfältig wie möglich mit den Normal-Gewichtsstücken des Washingtoner Bureaus für Gewichte und Masse verglichen worden. Fünf Vergleichen des Sartorius-Zehngramm-gewichtes mit diesen ergab die folgenden Werte für das Gewicht desselben im leeren Raum:

1891				g	
Februar	4.	durch Vergleich	mit dem	Messinggewicht	10.00025
März	4.	"	"	Platingewicht	10.00025
März	14.	"	"	"	10.00026
Juni	12.	"	"	"	10.00026
Juni	12.	"	"	"	10.00024
Mittel					10.00025

¹ Proc. Amer. Acad. Arts a. Sc. 25. 196. Spez. Gew. von Messing = 8.3.

Die dritte und fünfte dieser Vergleichen war angestellt. während sich die Wage im Zustande der größten Empfindlichkeit befand, während die übrigen genau in der gewöhnlich gebrauchten Weise ausgeführt waren. Es soll nicht behauptet werden, daß alle die folgenden Wägungen nur so geringe wahrscheinliche Fehler haben, wie diese. Aber dennoch sind die Ergebnisse ein ausgezeichnetes Maß für die Leistungsfähigkeit der Wage, besonders da die Beobachtungen angestellt wurden bei äußerst wechselnder Temperatur und Druck. Der gefundene Unterschied, der sich in gleichem Verhältnis auf alle Wägungen erstreckt, ist für die folgenden Zahlen außer acht gelassen: aber jedes unten angegebene Gewicht kann überhaupt auf das Washingtoner Normalgewicht umgerechnet werden durch Multiplikation mit dem Faktor 1.000025.

I. Analyse von Kupfersulfat.

Die einzigen veröffentlichten Analysen von Kupfersulfat, welche die Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers zum Zwecke hatten, sind die oben erwähnten. HAMPE hat sehr genau zwei außerordentlich übereinstimmende elektrolytische Bestimmungen des Kupfers beschrieben, welches in dem sogenannten wasserfreien Salz enthalten war. Die größte Sorgfalt war angewandt worden, um geringe Spuren metallischer Verunreinigungen aus dem Präparate zu entfernen, welches bei 250° C. getrocknet worden war; aber augenscheinlich war nicht darauf Rücksicht genommen, daß für den beabsichtigten Zweck die Zurückhaltung einer Spur von Wasser durch das Salz eine viel wichtigere mögliche Fehlerquelle war, als irgend eine andere. BAUBIGNY'S Analysen sind weniger ausführlich beschrieben, so daß es weniger leicht ist, ihren Wert zu beurteilen. Für seine Versuche war eine andere Methode, die Umwandlung von Kupfersulfat ins Oxyd durch Hitze, gewählt worden. Das Ergebnis war sehr abweichend von dem, welches HAMPE erhielt, aber wohl genauer, weil es mit einer weniger bedeutenden Kombination von konstanten Fehlern behaftet war.

Die völlige Vereinbarung aller dieser Resultate, nicht nur mit einander, sondern auch mit den neueren Analysen, machte die vollständige Analyse und Synthese von Kupfersulfat nötig. Eine ziemlich detaillierte Beschreibung der verschiedenen Operationen wird unten gegeben. Manche der weniger wichtigen Umstände sind übergangen in Anbetracht der schon allzu großen Anhäufung von Material, und manche Beziehungen zwischen den Zahlen kann man noch heraus-

finden, wenn man sich dafür interessiert. Ich will hoffen, daß das Streben der heutigen überbürdeten Litteratur, jede unnötige Erweiterung zu ersparen, die Deutlichkeit dieser Beschreibung nicht beeinträchtigt haben möge. Die ersten drei Versuchsreihen über die Analyse von Kupfersulfat bestanden aus einem Studium über die Wirkung der fortschreitenden Reinigung, und die erste der drei verdient vielleicht kaum einen Platz in einer Abhandlung über Atomgewichte. Wenn es jedoch nicht anders bemerkt ist, so sind die Angaben vollständig mitgeteilt.

Über das für die Analysen benutzte Material.

Kupfersulfat: Die in den ersten Versuchsreihen benutzte Substanz war zum Teil aus ganz reinem Kupfer dargestellt, das von der früheren Untersuchung über Kupferbromid noch vorhanden war, teils stammte es aus anderen Quellen. Es war vollkommen neutral und recht rein. Für die zweite und dritte Reihe wurden 400 g des sogenannten „chemisch reinen“ Kupfersulfats des Handels in einer großen Menge Wasser gelöst und die Lösung zweimal nacheinander mit einer ganz geringen Menge von verdünnter Kalilauge behandelt; die Mischung wurde ab und an geschüttelt und jedesmal etwa eine Woche stehen gelassen, bevor die klare überstehende Flüssigkeit dekantiert ward. Ein viertel Gramm Bromammon wurde zu dieser Flüssigkeit hinzugefügt und die Lösung nach zweiwöchentlichem Stehen sorgfältig filtriert, in einer Porzellschale zu einem sehr geringen Volum eingedampft und wieder von dem ausgeschiedenen basischen Salz abfiltriert. Die fein verteilten Krystalle, welche man aus dieser Lösung durch Schütteln und Abkühlen mit Eis erhielt, wurden auf einem „reverse filter“¹ getrocknet, wieder in heißem Wasser gelöst und wiederholt in Platingefäßen umkrystallisiert. Die ersten drei Mutterlaugen wurden fortgegossen, aber alle späteren wurden vereinigt. Nach drei weiteren Umkrystallisationen wurde die in diesen Mutterlaugen enthaltene Substanz in kaltem Wasser gelöst und zur Krystallisation durch langsame Verdunstung in reiner Luft hingestellt. Das so gewonnene Präparat wurde in der zweiten Analysenreihe benutzt.

Die Krystalle, die durch acht aufeinander folgende Krystallisationen in Platingefäßen erhalten waren, wurden in kaltem Wasser gelöst, und das Salz langsam über Schwefelsäure im Vakuum um-

¹ *Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sc.* 12. 124.

krystallisiert. Die so gewonnene Substanz wurde in Wasser gelöst, das in einer Platinretorte destilliert worden war; nach sechstägigem Stehen wurde die vollkommen klare Lösung wiederum im Vakuum zur Krystallisation gebracht. Diese Krystalle wurden in einer Platinschale über teilweise entwässertem Kupfersulfat getrocknet und für die dritte Versuchsreihe benutzt. Die Neutralität eines jeden dieser Präparate wurde so gut wie möglich festgestellt durch Methylorenz nach einer früher beschriebenen Methode.¹

Natriumkarbonat: Da Natriumkarbonat eine der Hauptbase für die Bestimmung der Schwefelsäure bildete, war seine Darstellung in reinem Zustande ein Gegenstand von grosser Wichtigkeit. Aus dem „chemisch reinen“ Material des Handels kann man durch fünf Umkrystallisationen leicht ein Präparat darstellen, welches keine Färbung mit Schwefelammonium giebt und ebensowenig nach der Neutralisation mit Rhodankalium.² Natriumsulfat und -chlorid sind sogar noch leichter zu entfernen, als Spuren von Eisen.

Drei gesonderte Präparate von Natriumkarbonat wurden im Laufe der Arbeit benutzt. Für die ersten Reihen von verhältnismässig rohen Versuchen wurde die Lösung des gewöhnlichen „chemisch reinen“ Materials, welches fast stets eine merkliche Menge von feiner verteilter fester Substanz enthält, nach dem Filtrieren zweimal in einer Platinschale umkrystallisiert. Es wurde in der Folge vorteilhaft gefunden, einem Verstopfen des Filters durch zwei oder drei vorläufige Umkrystallisationen vorzubeugen, während deren Verlauf die meiste der festen Substanz in der Mutterlauge verbleibt.

Die zweite Probe von Natriumkarbonat war sechsmal nach der Filtration umkrystallisiert. Die Schalen, Stab und „reverse Filter“ waren alle von Platin, und man benutzte Wasser, welches in einer Platinretorte destilliert worden war.

Neben all diesen Vorsichtsmaassregeln wurden noch verschiedene mehr bei der Darstellung der reinsten Probe von Natriumkarbonat angewandt, die für die dritten Reihen bestimmt war. Das benutzte Wasser war viermal destilliert worden: zuerst allein, dann über Kaliumpermanganat, ferner über saurem Kaliumsulfat und endlich in einem Platinkolben ohne Hinzufügung eines fremden Stoffes. All

¹ *Proc. Amer. Acad. Arts. a. Sc.* 25. 201.

² STAS scheint ein- oder zweimal mehr Schwierigkeit zur Erreichung dieses Resultates gehabt zu haben. Sonst scheint seine Erfahrung mit der oben beschriebenen übereingestimmt zu haben. Vgl. ARONSTEIN'S Übersetzung (1867) 112, 270, sowie 275.

Vorsicht wurde angewandt, um Staub und Säuredämpfe auszuschließen, und das Natriumkarbonat wurde zehnmal nach dem Filtrieren umkristallisiert. Das auf diese Weise gewonnene Salz liefert eine vollkommen geruchlose warme konzentrierte Lösung. Die zweite und dritte Probe ergaben im wesentlichen identische Resultate. Jedes der drei Präparate war rein schneeweiß, geschmolzen wie ungeschmolzen; jedes lieferte mit Wasser eine vollkommen klare und farblose Lösung; und sogar auch das erste gab nicht die geringste Reaktion auf Salz- oder Schwefelsäure.

Andererseits sind, wie schon STAS hervorgehoben hat, die sorgfältigsten Vorsichtsmaßregeln ungenügend, um Natriumkarbonat völlig von Spuren von Kieselsäure und einem Metalloxyd zu befreien, das wahrscheinlich Thonerde ist. Die erstere Verunreinigung wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Die Thonerde und Kieselsäure wurden zusammen in neuen Portionen des Salzes bestimmt durch genaue Neutralisation mit Salz- oder Schwefelsäure, Verglühen des Verdampfungsrückstandes und Wägen des unlöslichen Rückstandes. Phenolphthalein wurde zur Bestimmung des Neutralisationspunktes benutzt; die zugegebenen unlöslichen Basen mußten also ausgefällt sein. Es ist unnötig, zu sagen, daß diese Operationen in Platin, gefäßen ausgeführt wurden. Unter Auslassung von zwei Bestimmungen, die durch bekannte Verunreinigungen verdorben waren, wechselte das Gewicht des erhaltenen Gesamtückstandes zwischen 0.15 und 0.41 Milligramm, während das Gewicht des angewandten kohlensauren Natrons zwischen 1.02 und 3.06 g schwankte. Das Mittel von zwanzig Bestimmungen ergab, daß etwa 13 Teile Verunreinigung in 100000 Teilen des Salzes vorhanden waren. Kieselsäure bildete etwa 40% dieser Verunreinigung. Das dritte Präparat unterschied sich im wesentlichen nicht von dem zweiten in diesen Mittelwerten. Infolge der geringen Löslichkeit von Kieselsäure in Chlornatrium-Lösungen¹ mag die gefundene Menge an dieser Verunreinigung ein bisschen zu gering sein, aber für den vorliegenden Zweck ist eine Korrektur unwichtig. Die einzelnen Filter, welche bei diesem Teile der Untersuchung benutzt wurden, hinterließen nach dem Verglühen eine Asche von 0.00004 g.

Da die Kieselsäure und die Thonerde wahrscheinlich als Natrium-Silikat und Aluminat in dem ursprünglichen Karbonat vorhanden

¹ STAS, ARONSTEIN'S Übersetzung 279. An dieser Stelle ist die Korrektur für Chlornatrium in Rechnung gezogen, nicht aber für das daraus gebildete Nitrat.

sind und betrachtet werden können als molekularer Ersatz Kohlendioxyd, so ist es klar, daß die anzubringende Korrektur nicht gleich dem ganzen Gewichte des Rückstandes sein wird. Nach dieser Voraussetzung beträgt die Korrektur, wenn Phenolphthalein als Indikator angewandt wurde, etwa das halbe Gewicht der Verunreinigung, oder etwa 0.007% vom Gewichte des kohlensauren Natrons. Gegen Methylorange verhält sich Aluminiumhydroxid alkalisch; in diesem Falle also streben die Fehler, die aus zwei Verunreinigungen stammen, sich gegenseitig auszugleichen, und die Korrektur kann unterlassen werden. Die Gegenwart einer kleinen Menge Thonerde erklärt so die geringe Differenz, die sich zwischen den mit diesen beiden Indikatoren erhaltenen Resultaten beobachtet wurde.

Das kristallisierte Natriumkarbonat wurde über reiner gekochter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und allmählich bis zur dunklen Rotglut in einem doppelten Tiegel über einer BERZELIUS'schen Spirituslampe erhitzt. Diese letztere wurde angewandt in der Absicht die mögliche Einführung von Verunreinigung aus Leuchtgas zu vermeiden. Man fand, daß das Salz zu vollkommen konstantem Gewicht bei irgend einer Temperatur zwischen dunkler Rotglut und seinem Schmelzpunkte erhitzt werden konnte. Das leichte Pulver sinkt und „sintert zusammen“ bei niederer Rotglut, und dann bleibt das Gewicht desselben im wesentlichen unverändert, bis die Substanz schmilzt. Man beobachtete nicht, daß das ungeschmolzene Salz merklich an Gewicht zunahm, während es eine Stunde lang der Luft im Wagekasten ausgesetzt war; andererseits war das geschmolzene Salz, das natürlich nie als Grundlage einer Bestimmung benutzt wurde, deutlich hygroskopisch.

Säuren: Die chemisch reine Salz- und Salpetersäure wurden jede dreimal nacheinander in einem Platinkolben destilliert. Große Mengen, in offenen Schalen verdampft, hinterließen unwägbare und kaum sichtbare Rückstände. Die geringfügige Menge der Rückstände war so gut ein Beweis für die Reinheit der Luft, wie die der Säuren. Keine der beiden Säuren gab eine Reaktion mit Eisen, und die Salpetersäure enthielt auch im Anfang der Operation kein Chlor.

Da der Platinkolben sehr groß war, hielt ich es für geeignet die Schwefelsäure aus einer kleinen Hartglasretorte zu destillieren, welche durch einen Ringbrenner erhitzt wurde, unmittelbar bevor

man jene gebrauchte. Nach drei solchen Destillationen erhielt man ein Präparat, welches nach der Verdampfung irgend einer Quantität, welche in der Arbeit benutzt ist, keinen wägbaren Rückstand hinterliefs.

Alle Schwefelsäure, die zum Trocknen benutzt ward, war mit Ammonsulfat gekocht.

Um die Atmosphäre des Laboratoriums ganz rein zu erhalten, wurden während des größten Theils der Zeit weder flüchtige Säuren noch Ammoniak in das Zimmer gebracht, das für die Untersuchung reserviert war, und alle disponiblen Vorsichtsmafsregeln wurden gegen Staub getroffen.

Indikatoren: Wie wohl bekannt, sind die Salze der meisten Schwermetalle sauer gegen Phenolphthalein und neutral gegen Methylorange. Die wichtigste Folgerung dieser Beziehung ist schon betont worden. Wenn der erstere Indikator benutzt wurde, ward die schwach angesäuerte Lösung natürlich zuerst durch lange fortgesetztes Erhitzen auf dem Wasserbade von Kohlendioxyd befreit, und der Endpunkt wurde bestimmt durch reines kaustisches Kali. Es ist eine erwähnenswerte Thatsache, dafs Methylorange in sehr konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat unbrauchbar ist, indem der Farbenwechsel allein bei der Verdünnung sichtbar wird. Dieser Indikator ist naturgemäfs weniger brauchbar bei Gegenwart einer stark gefärbten Substanz, wie von Kupfersalz. Er ist weniger empfindlich mit Kupfersulfat als mit Kupferbromid. In solchen Fällen wie diese kann kolorimetrische Vergleichung allein genaue Resultate liefern; aber selbst hier mufs die Wirkung einer persönlichen Beeinflussung mehr oder weniger bemerklich sein.

Da die Menge jedes Indikators, die in irgend einem Falle benutzt wurde, nicht mehr als $\frac{1}{40}$ Milligramm betrug, konnte sie die späteren Operationen mit der Lösung nicht ernstlich beeinflusst haben.

Wasser: Das destillierte Wasser, welches heifs aus dem verzinnten Kondensator eines Dampf-Trockenofens genommen war, enthielt kein durch NESSLERS Reagens nachweisbares Ammoniak, und für die ersten rohen Versuche wurde dieses Wasser ohne weitere Behandlung benutzt. Nachdem es einmal in einem Platinkolben destilliert worden war, schien es sehr rein zu sein. Die ersten Portionen des Destillates wurden fortgegossen, obwohl kein Ammoniak in ihnen gefunden wurde. Das Wasser hinterliefs absolut

keine Spur eines Rückstandes nach dem Verdampfen, sogar nach langem Stehen. Dieses zweimal destillierte Wasser wurde in der zweiten Versuchsreihe benutzt.

Für die dritte Reihe war alles benutzte Wasser, selbst geringere Operationen, viermal destilliert; zunächst allein, dann über alkalischem Kaliumpermanganat, hierauf über saurem Kaliumsulfat, und endlich noch einmal allein in dem Platinkolben. Da die Eigenschaften in keiner seiner Eigenschaften sich von dem zweiten Präparat unterschieden, waren die letzten Reinigungen wahrscheinlich unnötig und bei der späteren Arbeit wurde Wasser benutzt, das nur zweimal destilliert worden war.

Der Wert der vorliegenden Arbeit ist durch die unbeschränkte Beisteuer von Platingefäßen bedeutend erhöht worden, welche die Freundlichkeit des Herrn Professor COOKE dem Verfasser zur Verfügung stellte. Wegen des großen Umfanges einiger der Retorten und Kolben war es unmöglich, diese Gefäße vom Eisen nach der Methode von STAS zu befreien. Demgemäß wurden sie abwechselnd mit starker Salz- und Salpetersäure digeriert, bis reine Säure, welche vier Tage in ihnen verblieben war, nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade keine Reaktion auf Eisen lieferte.

Kleinere Gefäße wurden in der gewöhnlichen Weise vom Eisen befreit durch Behandlung mit Salmiakdämpfen bei Rotglut sowie auch mit geschmolzenem saurem Kaliumsulfat. Sie wurden gewöhnlich während des Erhitzens durch einen äußeren Tiegel geschützt, von dem sie durch eine Spirale von Platindraht getrennt waren. Tiegel, welche zwanzig Gramm wogen, zeigten selten eine Gewichtsänderung von mehr als $\frac{1}{20}$ Milligramm vor und nach jeder Operation, außer wenn sie mit Kupferoxyd unter Bedingungen gegliedert wurden, welche später auseinandergesetzt werden.

Beschreibung der Analysen.

Erste Reihe.

Es ist augenscheinlich, daß der allerwahrscheinlichste konstante Fehler in HAMPE'S Arbeit in der großen Hygroskopizität von Kupfersulfat lag, welches bei 250° getrocknet war. Ein mögliches Mittel zur Aufdeckung solches Fehlers lag in der Benutzung des kristallisierten Salzes als Ausgangspunkt. Dieses Salz wurde deshalb gepulvert, bis zu konstantem Gewicht über einer Mischung von kristallisiertem und teilweise entwässertem Kupfersulfat getrocknet und durch Elektrolyse in der gewöhnlichen Weise analysiert.

Obwohl das krystallinische Pulver eingeschlossenes Wasser enthalten haben mußte, war die Menge Kupfer, die in mannigfachen Proben von verschiedenem Material gefunden wurde, weit größer als die nach dem alten Atomgewicht berechnete Menge und näherte sich dicht der theoretischen Quantität, berechnet nach dem neuen Gewicht.

Im dritten Versuche wurde das Gewicht des Wassers, welches das Salz beim Erhitzen bis zu konstantem Gewicht in der von HAMPE¹ beschriebenen Weise verlor, ebenfalls bestimmt, und diese Menge erwies sich als nahezu $\frac{3}{10}\%$ geringer, als sie nach irgend einer der Voraussetzungen hätte sein sollen. Da grössere Krystalle von Kupfersulfat, welche der Luft über der schon erwähnten Trockenmischung ausgesetzt waren, nichts von ihrem Glanze verloren, und da das Salz unter diesen Bedingungen ein vollkommen konstantes Gewicht erreicht, schien es höchst wahrscheinlich, daß das auftretende Defizit an Krystallwasser von einer Einschließung in dem sogenannten wasserfreien Salz herrührte und nicht von irgendwelcher vorhergegangenen Verwitterung der Krystalle.

Die während der Elektrolyse² erzeugte Schwefelsäure wurde in jedem Falle aufbewahrt und annähernd bestimmt vermittelt des ersten Präparates von Natriumkarbonat, ebenso später durch Eindampfen der Lösung von Natriumsulfat. Da die Ausführung mehr oder weniger unvollkommen und die Substanzen und das Wasser nicht ganz rein waren, hielt ich es für unnötig, diese einigermaßen groben Angaben hier ausführlich auszuführen, aber der Beweis, den sie lieferten, deutete auf einen Punkt hin. Der Procentgehalt an Säure entsprach nicht den sonstigen Procentgehalten; mit anderen Worten, über $\frac{1}{10}$ Procent der Substanz war nicht bestimmt worden.

	Gefunden	Berechnet Cu = 63.60	Berechnet Cu = 63.33
Prozentgehalt an Wasser	35.958	36.0695	36.109
„ „ Kupfer	25.455	25.4665	25.385
„ „ SO ₄	38.46+	38.464	38.506
Summa	99.87	100.000	100.000

¹ *Loc. cit.*

² In diesem Zusammenhange mag erwähnt werden, daß HART und CROASDALE ganz unabhängig die so gebildete Schwefelsäure als Grundlage für eine alkalimetrische Analyse benutzt haben, *Chem. News* 68. 93 (1891). Der Gedanke scheint wirklich gut zu sein.

Man sieht, es handelt sich nicht um minimale Mengen, sondern um einen bedeutenden Fehler, wie schon die gewöhnlichste Analyse zeigt. Die Ursache des Defizits wurde schon vermutet, aber es fehlt noch der Beweis.

Das Verhältnis von Kupfer zur Schwefelsäure, oder richtige von Kupfer einerseits zum Natriumkarbonat, andererseits zum Natriumsulfat liefert eine neue doppelte Grundlage für die Beurteilung des Atomgewichtes des Kupfers. Diese Grundlage ist gänzlich unabhängig von dem stets ungewissen Gewicht des Kupfersulfats und der nicht vorwurfsfreien Schlussfolgerung aus der Differenz. Die Resultate stimmen mit dem neuen Atomgewichte überein, aber die ausführliche Erörterung über diese Frage des Themas soll aufgeschoben werden, bis besser entscheidende Daten gegeben sind. Es interessiert mich, festzustellen, daß diese verhältnismäßig rohen Versuche nur um ein oder zwei Einheiten in der zweiten Dezimalstelle von dem Resultat abweichen, das die weit sorgfältigeren Versuche ergaben die jetzt beschrieben werden sollen.

Analyse von Kupfersulfat.

Erste Reihe: Daten und Resultate.

Gewichte, auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Gewicht von Kupfersulfat (krystallisiert)	Gefundenes Gewicht von Cu SO_4	Gefundenes Kupfer	Wasserverlust bei 250% in Prozenten	Prozente Kupfer
1	2.8815	—	0.7337	—	25.462
2	2.7152	—	0.6911	—	25.452
3	3.4639	2.2184	0.8817	35.958	25.454
			Mittel:	35.958	25.455

Zweite Reihe.

Obwohl es nach den früheren Versuchen schien, daß das Defizit in der Summe der analytischen Resultate durch die Voraussetzung erklärt werden konnte, daß das sogenannte wasserfreie Kupfersulfat noch Wasser enthielt, so war es doch möglich, daß wenigstens ein Teil dieses Defizits von einem Versuchsfehler herrühren konnte. Es handelte sich deshalb zunächst darum, von neuem von einem besser gereinigten Material auszugehen. Ferner war es wichtig, daß ein entscheidender Beweis für die oben erwähnte Voraussetzung gebracht wurde, als eine indirekte Folgerung. Die deutlichste Vorstellung von den verschiedenen Vorgängen kann man sich ver-

mutlich durch eine detaillierte Darlegung eines der Versuche machen, und demgemäfs ist eine solche Darlegung im folgenden gegeben.

Versuch 4. Das Kupfersulfat,¹ welches vorsichtig in einem Achatmörser pulverisiert und bis zu konstantem Gewicht über der schon beschriebenen Trockenmischung getrocknet worden war, wurde allmählich in einem Platintiegel mit einem sehr dicht schließenden Deckel bis auf 255° erhitzt.

	Gramm
Gewicht des Tiegels + CuSO ₄ .5H ₂ O	= 23.36188
„ „ „ allein	= 20.30300
„ vom Kupfersulfat in Luft	= 3.05888
Korrektur fürs Vakuum (spez. Gew. = 2.274)	= 0.00118
Korrigiertes Gewicht CuSO ₄ .5H ₂ O im Vakuum	= 3.06006
Tiegelgewicht + CuSO ₄ , 3 Stunden lang bei 255° getrocknet	= 22.26243
„ „ „ 2 Stunden länger getrocknet ..	= 22.26233

Der Tiegel und Inhalt nahmen auf der Wagschale an Gewicht um nur ein zehntel Milligramm in je vier Minuten zu, und deshalb ist die letzte Wägung ohne Zweifel hinreichend genau. Wenn das Gewicht so konstant geworden war, wurden 20 Tropfen starker reiner Schwefelsäure zu dem weissen Pulver hinzugefügt, und das Ganze wurde drei und eine halbe Stunde lang in einem passenden Luftbad, das aus einem Satz von Porzellantiegeln bestand, auf eine Temperatur von 365° gebracht. Ein Luftthermometer diente zur Messung der Temperatur.

	Gramm
Gewicht von Tiegel und Inhalt	= 22.25905
Desgleichen, nach abermaligem fünfständigen Erhitzen mit weiteren sechs Tropfen H ₂ SO ₄	= 22.25900
Gewicht des bei 365° getrockneten Kupfersulfats in Luft	= 1.95600
Gewicht des Kupfersulfats im Vakuum (spez. Gew. = 3.61) ²	= 1.95637
Gewichtsverlust zwischen 255° und 365°	= 0.00333

Der Tiegel mit Inhalt nahm sogar weniger schnell als vorher an Gewicht zu.

Dieser Versuch zeigt, dafs das sogenannte wasserfreie Kupfersulfat von HAMPE etwa siebenzehn Hundertstel Procent seines Gewichtes verliert, wenn es der Temperatur des Siedepunktes des Quecksilbers ausgesetzt wird; es ist das ein Verlust, nahezu so grofs wie das Defizit, welches wir zu erklären suchen. Das zurückbleibende Salz läfst sich leicht in Wasser lösen, ohne besonders

¹ Vgl. Seite 155 dieser Abhandlung.

² Es ist dies das Mittel der Resultate von HAMPE und KARSTEN.

große Vorsicht zu erfordern. Es liefert eine vollkommen Lösung, die sich gegen Methylorange neutral verhält und selbst unbestimmt langem Stehen kein basisches Salz ausfallen läßt.] Thatsachen allein beweisen, daß die Gewichtsabnahme nicht einem Säureverlust herrührte, doch ist ein weit entscheidender Beweis dieses Punktes später gegeben.

Zur Elektrolyse wurde die klare Lösung von 1.95637 g Kupfer-sulfat in einen großen Platintiegel gebracht. Dieser Tiegel zuvor inwendig mit reinem Kupfer überzogen, mit Wasser-Alkohol gewaschen und bei 103° getrocknet worden. Der Tiegel wurde auf ein Platindreieck innerhalb eines großen Becherglases und ward durch ein Uhrglas bedeckt, in das die positive Elektrode eingeschmolzen war. Die Drähte, welche den Strom in das Becherglas leiteten, waren von Platin. Der ganze Apparat war mit einem großen Uhrglas bedeckt, welches Verunreinigungen wirksam abfing. Verschiedene Male vor Schließung des elektrischen Stromes wurden die Tropfen, welche dem inneren Uhrglas anhängen, in den Tiegel mit Hilfe einer besonders für diesen Zweck passenden Vorrichtung zurückgespült. Nach Unterhaltung eines schwachen Stromes¹ während 120 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, und jede Spur der Säure in dem Tiegel wurde so schnell, als es mit peinlicher Sorgfalt vereinbar war, in eine große Platinflasche gespült. Der Tiegel wurde dann mit reinem Alkohol gewaschen, bei 103° getrocknet und endlich gewogen.

Tiegel + Cu vor der Elektrolyse (B = 767; t = 20°)	Gru = 36.15
„ + später hinzugekommenem Cu (B = 750; t = 20°)	= 36.90
Scheinbares Gewicht des Kupfers	= 0.75
Korrektur für Änderung von Temperatur und Druck = +	0.00
„ für den leeren Raum	= — 0.00
Wahres Gewicht des Kupfers im Vakuum	= 0.75
	Proc
Procentgehalt an Kupfer in CuSO ₄ · 5H ₂ O	= 25
„ „ „ „ CuSO ₄ , bei 255° getrocknet	= 39
„ „ „ „ „ „ 250° „ (HAMPE)	= 39
„ „ „ „ „ „ 365° „	= 39

Ein weiterer Kommentar ist hier unnötig.

Die früheren Versuche hatten schon annähernd das Äquivalenzverhältnis von Natriumkarbonat zum Kupfer ergeben. Demge-

¹ *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sc.* 25, 202.

wurde ein ganz bischen weniger als die Menge Natriumkarbonat, welche den obigen Daten entsprach, sorgfältig von der zweiten Probe dieser Substanz abgewogen, und das Salz bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht.¹

	Gramm
Gewicht des Tiegels + Na ₂ CO ₃	= 21.60095
" " " allein	= 20.30260
" " Natriumkarbonats in Luft	= 1.29835
" " " im Vakuum (sp. G. = 2.466) =	1.29880

Das Natriumkarbonat wurde in Wasser gelöst und in die sehr verdünnte Lösung der Schwefelsäure, welche durch die Elektrolyse gebildet worden war, hineingegossen. Der Tiegeldeckel sowohl wie der Tiegel selbst wurden sehr sorgfältig mit Wasser abgespült. Infolge der grossen Verdünnung der Lösung wurde das Kohlendioxyd nicht plötzlich in Freiheit gesetzt, aber es wurde durch sechs- oder achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade leicht verjagt. Während dieses Vorganges war der Platinkolben natürlich passend bedeckt, indem ein Gooch-Tiegel sich als am geeignetsten für diesen Zweck erwiesen hatte.

Als die Gasentwicklung längst aufgehört hatte, wurde die Lösung vollständig in eine grosse Platinschale gespült und auf dem Wasserbade bis zu einem Volum von etwa 50 ccm eingeengt. Der ganz geringe Überschuss an Säure wurde dann vermittelst Natronlauge titriert, während Methylorange als Indikator diente, und man fand als zur Neutralisation nötig 0.09 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normallösung. Der wahrscheinliche Irrtum im Endpunkt war nicht gröfser als ein Tropfen oder ein Zehntausendstel des in Betracht kommenden Natriumkarbonats.

	Gramm
Abgewogenes Natriumkarbonat	= 1.2988
Titriertes " "	= 0.0005
Angewandtes " " (im Vakuum) =	1.2993
Abgewogenes Kupfersulfat (CuSO ₄ .5H ₂ O) =	3.06006
Gefundenes Kupfer in " " =	0.77886
Procente SO ₄ in CuSO ₄ .5H ₂ O =	38.439
Atomgewicht des Kupfers:	

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu} = 106.108 : 63.606.$$

Beim Umfüllen des Natriumsulfats aus der Abdampfschale in den geräumigen Platintiegel, in welchem es gewogen werden sollte, war

¹ Vgl. Beschreibung des Natriumkarbonats, S. 156 dieser Abhandlung.

die Vorsicht, mit vorher vollkommen ausgekochtem Wasser abzuspülen, durchaus notwendig, um der Möglichkeit eines späteren mechanischen Verlustes während des Verdampfens vorzubeugen. Auch im besten Falle ist das Einengen einer Lösung in einen offenen Tiegel über dem Wasserbade eine unbefriedigende Operation und demgemäß wurde für die dritte Versuchsreihe eine neue Methode ersonnen. Das Natriumsulfat gab das Wasser nur sehr langsam ab; doch verdampfte dieses zum Schlusse so vollkommen, daß nach dem Bedecken nur ein kaum hörbares Verknistern beim Erhitzen des Tiegels zur Rotglut auftrat. Das rein weiße schwefelsaure Natrium wurde zum Schlusse bei heller Rotglut geschmolzen. Während dieses letzteren Vorganges wurde das Salz bisweilen durch eine leicht gelbliche Färbung gefärbt, welche wahrscheinlich von einer Spur Eisen aus den Platingefäßen herrührte aber die reinsten Proben blieben völlig farblos. Das Salz verlor während des Schmelzens nur ein oder zwei Zehntel Milligramm. Ein Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung wurde durch die Lösung des rückständigen Salzes nicht entfärbt, ein Beweis daß keine Reduktion stattgefunden hatte. Eine sehr geringe Menge an unlöslichem Rückstand, bestehend aus der scheinbar unvermeidlichen Verunreinigung im Natriumkarbonat zusammen mit etwas Eisen oder Kupfer, welches zugegen sein konnte, wurde in jedem Falle bestimmt; und die Menge wurde von dem Gewicht des Natriumsulfates abgezogen. Außerdem ist es natürlich nötig, die Menge Salz in Abzug zu bringen, welche der Säure entspricht, die bei Vor- und Rücktitrieren bei der Bestimmung des Endpunktes der acidimetrischen Reaktion hinzugefügt war. Dieser Endpunkt war bestimmt worden aus dem Mittel einer Reihe von Ablesungen. In folgenden sind die Daten des besprochenen Versuches aufgeführt.

	Gramm:
Gewicht des Tiegels + Na ₂ SO ₄ (etc.)	= 18.6704
" " " allein	= 16.9259
Unkorrigiertes Gewicht von Na ₂ SO ₄	= 1.7444
Abziehendes Gewicht des durch Titration hinzugefügten Salzes	= 0.0035
Abziehendes Gewicht des unlöslichen Rückstandes	= 0.0005
Korrigiertes Gewicht von Na ₂ SO ₄ in Luft	= 1.7405
Korrektion für den leeren Raum (spez. Gew. = 2.631) = +0.0005	<u> </u>
Gewicht von Na ₂ SO ₄ im Vakuum	= 1.7411

Procente SO_4 in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 38.445
" " " " " oben gefunden = 38.439
Atomgewicht des Kupfers (wenn $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.166$ nach der
Tabelle ist):

Gewicht Na_2SO_4 : Gewicht $\text{Cu} = 142.166 : 63.595$.

Kupfer wurde in der Lösung des schwefelsauren Natriums nicht gefunden, und nur eine minimale Spur in dem unlöslichen Rückstande.

Der Zweck des zweiten Versuches der Reihe war, festzustellen, ob die Methode der Wägung von Kupfersulfat in einem festschliessend bedeckten Tiegel eine genaue war. Die Bestimmung wurde in jeder Hinsicht der von HAMPE angewandten Art des Verfahrens angepaßt, indem ein fest zugestöpseltes Wägerohr zum Aufbewahren des Salzes benutzt wurde. Das Ergebnis bestätigte hinreichend den vorigen Versuch. Für spätere Versuche wurde demgemäss ein Tiegel benutzt, da das Verjagen von Schwefelsäuredämpfen bei hohen Wärmegraden weit besser in einem solchen Gefässe ausführbar ist; ein Unglücksfall verhinderte die genaue Bestimmung der Säure.

Für den dritten Versuch wurde eine weit gröfsere Menge von Substanz benutzt, während die Methode im wesentlichen die gleiche wie beim ersten Versuche war. Der grofse Tiegel von 150 ccm Innenraum, der für die Elektrolyse benutzt war, wurde nicht vorher mit Kupfer überzogen. Der Endpunkt der acidimetrischen Bestimmung wurde mit beiden Indikatoren, Phenolphthalein und Methylorange festgestellt, da der Farbenwechsel mit dem letzteren in Gegenwart einer so grofsen Menge an gelöster Substanz ziemlich ungenau ist. Die gefundene Menge von unlöslichem Rückstand im Natriumkarbonat betrug nur 0.0003 g; er enthielt keine Spur von Kupfer. Die Resultate zeigten, dafs wenig durch Benutzung gröfserer Substanzmengen zu gewinnen war, da die unvermeidlichen Fehler bei quantitativem Arbeiten nahezu im Verhältnis der Mengen an Material wuchsen. Mechanische Fehler sind heutzutage unwesentlich im Vergleich mit den konstanten, welche so manche Analysen begleiten. Es ist einleuchtend, dafs ein weit genaueres Resultat aus vier Zehntel Gramm eines wirklich wasserfreien Kupfersulfats erhalten werden konnte, als aus 400 g einer Substanz, die noch nahezu zwei Zehntel Procent an Wasser zurückhielt.

Unter Einrechnung der geringen Wassermenge, welche das Kupfersulfat zwischen 255° und 365° verlor, liefert die procentische Zusammensetzung des krystallisierten Salzes, wie sie die zweite

Analysenreihe ergibt, ein weit zufriedenstellenderes Gesamtergebnis als vorher:

Wasserverlust bei 255°	= 35.960
Fernerer Wasserverlust bei 365°	= 0.108
Kupfer	= 25.450
Schwefelsäure-Radikal	= 38.436
Summe:	= 99.954

Obwohl bedeutend vervollkommenet, läßt die Analyse noch viel zu wünschen übrig. Sogar in Materialien, welche unter den beschriebenen Vorsichtsmafsregeln dargestellt worden, waren offenbar noch Spuren von Verunreinigungen vorhanden. Im letzten Versuch, zu dem eine grofse Substanzmenge verwandt war, zeigten sich einige wenige minimale Flecken, welche Arsen gewesen sein können, auf der blanken Oberfläche des elektrolytischen Kupfers, und Spuren einer bräunlichen Färbung wurden am positiven Pole bemerkt. Diese beiden Verunreinigungen waren so unendlich gering an Menge, dafs man billigerweise nicht erwarten konnte, sie hätten das Endresultat ernstlich beeinflusst. Aber der Gedanke, dafs sie an einem Teile des noch bestehenden Defizits schuld sein könnten, gab den Anlaf zur Ausführung einer noch sorgfältigeren Versuchsreihe. Die Daten und Ergebnisse der zweiten Reihe sind beigefügt:

Analyse von Kupfersulfat. — Zweite Reihe: Daten.
Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandtes	Angew.	Gefunden.	Gefunden.	Verbrauchtes		Gefunden. Natrium- sulfat
	CuSO ₄ .5H ₂ O	CuSO ₄ (260°)	CuSO ₄ (360°)	metallisch. Kupfer	Methyl- orange	Phenol- phthalein	
	g	g	g	g	g	g	g
4	3.06006	1.9597	1.95637	0.77886	1.2993	—	1.7411
5	2.81840	1.8048	—	0.71740	—	—	—
6	7.50490	4.8064	4.79826	1.90973	3.1859	3.1865	4.2679

Zweite Reihe: Resultate.

Nummer des Versuchs	Wasser- verlust bei 260°	Weiterer Verlust bei 360°	Gesamt- procente an Wasser (360°)	Procente Kupfer	Procente an SO ₄ durch Na ₂ CO ₃ (Mittel)	Procente an SO ₄ durch Na ₂ SO ₄
4	35.959	0.109	36.068	25.452	38.439	38.444
5	35.964	—	—	25.454	—	—
6	35.957	0.108	36.065	25.446	38.435	38.424
Mittel	35.960	0.108	36.067	25.450	38.437	38.434

Dritte Reihe.

Nur durch schrittweise Annäherung kann wirklich genaues quantitatives Arbeiten erreicht werden, und die ersten Versuchsreihen waren absolut notwendig zur Einübung und als Vorarbeiten für die vorliegenden Versuche. Diese Reihe hatte als Zweck nicht nur eine Untersuchung über die Wirkung gesteigerter Reinigung der Materialien, sondern sie sollten auch einen entscheidenden Beweis bringen, daß die Menge der im Kupfersulfat enthaltenen Säure unbeeinflusst durch die Vorgänge war, welche die Entwässerung des Salzes begleiten. Zu diesem Zwecke wurde die erste Probe nicht vollkommen entwässert, die zweite wurde nur auf 250° erhitzt, und die dritte wurde der vollen Hitze von 365° nach Hinzufügung von Schwefelsäure ausgesetzt. Da der in diesen Proben gefundene Procentgehalt an Säure sich innerhalb einer mäßigen Fehlergränze nicht unterschied, so ist der Beweis befriedigend.

Die neu hinzugekommenen Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Darstellung der Materialien beobachtet wurden, sind schon an geeigneten Stellen erwähnt worden. Außerdem wurden noch manche Verbesserungen in der Hantierung angewandt, zu zahlreich, um ausführlich beschrieben zu werden. Zum Beispiel wurde Phosphorperoxyd als Trockenmittel im Exsiccator benützt, und unmittelbar nach dem Hineinsetzen eines heißen Tiegels wurde die Luft mit einer guten Luftpumpe ausgesogen und durch eine Reihe von Trockenröhren wieder eingelassen. Diese Methode beugte natürlich durchaus der Absorption von Feuchtigkeit durch den Inhalt des Tiegels während des Erkaltes vor.

Beim neunten Versuch wurde ferner die Lösung des vollkommen neutralen Natriumsulfats in einen kleinen Kolben gespült, auf 103° erhitzt und vermittelst eines Stromes von reiner trockener Luft verdampft. Hierauf wurde das Sulfat in dem Kolben gelinde geglüht und gewogen und später in einem Platintiegel geschmolzen. Während dieser Vorgänge verlor das Kölbchen 0.00010 g, und das Natriumsulfat verlor 0.0003 g beim Schmelzen. Mit Ausnahme des kleinen Kolbens waren alle Apparate von Platin. Das im zweiten Versuch gebildete Natriumsulfat und das im dritten verbrauchte kohlen saure Natrium wurden nicht bestimmt.

Der letzte Versuch der Reihe besaß nicht den gleichen Grad von Genauigkeit wie die anderen. Er ist nur hier mit eingeschlossen, weil dasselbe Präparat von Kupfersulfat bei seiner Ausführung benutzt wurde.

Die Bestimmung der Schwefelsäure durch noch eine andere Methode war der Gegenstand dieses Versuchs. Schwefelsaures Baryum wurde aus einer kochenden Lösung von Kupfersulfat, die stark mit Salzsäure angesäuert war, ausgefällt. Nach dem Wägen wurde der vollkommen weiße Niederschlag wie gewöhnlich mit reinem Natriumkarbonat geschmolzen und die resultierende Schmelze vollkommen mit kochendem Wasser und verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgelaugt. In dem Filtrat wurde das Chlor, welches ursprünglich als im Sulfat eingeschlossenes Baryumchlorid vorhanden gewesen war, in der üblichen Weise bestimmt. Spuren von Baryumsulfat und Chlorsilber müssen im Waschwasser gelöst gewesen sein, aber diese Fehler streben, sich gegenseitig auszugleichen, und deshalb wurde keine Korrektion für sie angebracht. Zum Schlusse wurde das Gewicht des Chlorbaryums, welches aus der gefundenen Chlormenge berechnet war, von dem Gewicht des Baryumsulfates abgezogen; und aus dem so erhaltenen korrigierten Gewicht wurde der Procentgehalt an Schwefelsäure im Kupfersulfat berechnet. Die erstaunliche Übereinstimmung dieses Versuches mit den übrigen mag nichts weiter sein als ein Zufall. Jedenfalls machen die Ungewissheit des Atomgewichtes vom Baryum wie auch die sehr unbefriedigende Beschaffenheit des Baryumsulfates eine Wiederholung des Versuches für den vorliegenden Zweck ziemlich wertlos; aber die Methode scheint von Wert zu sein und wird den Gegenstand einer späteren Untersuchung in diesem Laboratorium bilden. Es ist wohlbekannt, daß schwefelsaures Baryum große Neigung hat, allerlei Salze einzuschließen, aber nur wenige Forscher scheinen berücksichtigt zu haben, daß die Einschließung der meisten Metallsulfate dahin wirkt, die erhaltene Menge des Niederschlages zu vermindern. Diese Thatsache wurde von Professor JANNASCH und dem Verfasser¹ im Jahre 1889 neu geprüft und könnte vielleicht auch von Einfluss sein auf einen Meinungswechsel zwischen OSTWALD² und KRÜSS³. Der Einschluss von Chlorbaryum vermehrt natürlich die Menge des Niederschlages, wenn Schwefelsäure bestimmt werden soll, und vermindert sie, wenn Baryum zu bestimmen ist. Mit Sorgfalt läßt sich dieser letzte Fehler auf einen sehr geringen Betrag reduzieren, aber es ist zweifelhaft, ob er immer völlig vermieden worden ist. Nur eine

¹ *Journ. pr. Chem.* **39**. 321 (1889).

² *Lehrb. Allg. Chem.* **1**. 53.

³ *Annalen.* **262**. 40.

Spur von Kupfer wurde in dem beim oben beschriebenen Versuch erhaltenen Niederschlage gefunden, ein Beweis, daß Kupferchlorid nicht in irgendwie wesentlicher Menge eingeschlossen wird.

Ungeachtet der Thatsache, daß die wichtigen Analysen der dritten Reihe weit sorgfältiger ausgeführt waren, als die der zweiten, war das Resultat nicht befriedigender, als vorher. Es war deshalb offenbar, daß ein Punkt erreicht war, über den hinaus eine weitere Reinigung unnötig war, und daß die Ursache des Widerspruches zu suchen war, nicht in zufälliger oder veränderlicher Verunreinigung, sondern vielleicht eher in irgend einer Eigentümlichkeit, welche auch dem reinsten Kupfersulfat zukommt.

Analyse von Kupfersulfat. — Dritte Reihe: Daten.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ angewandt	Gefundenes CuSO_4	Gefundenes metallisches Cu	Na_2CO_3 , gefunden durch Methylorange	Na_2CO_3 , gefunden durch Phenolphthalein	Gefundenes Natriumsulfat
	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm
7	2.88307	— (bei 260°)	0.73380	1.2242	1.22435	1.63994
8	3.62913	2.32373 (b. 370°±)	0.92344	1.5407	1.54080	—
9	5.81352	3.71680	1.47926	—	—	3.30658
	Angewandtes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Gef. Baryumsulfat (unkorr.)	Gefundenes Chlorsilber	Berechnetes Chlorbaryum	Korrigiertes Baryumsulfat
	Gramm		Gramm	Gramm	Gramm	Gramm
10	3.1902		2.9967	0.0284	0.0206	2.9761

Dritte Reihe: Resultate.

Nummer des Versuchs	Wasser- verlust bei 260°	Wasser- verlust bei 370°±	Gefundenes Kupfer	SO_4 , gefunden aus Na_2CO_3 (Mittel)	SO_4 , gefunden aus Na_2SO_4
7	—	—	25.452	38.443	38.433
8	35.970	—	25.446	38.435	—
9	—	36.067	25.445	—	38.431
10					Aus Baryumsulfat 38.434
Mittel	35.970	36.067	25.448	38.439	38.433

Procentische Zusammensetzung des Kupfersulfats.

	Zweite Reihe	Dritte Reihe	Theoretisch	
			Cu = 63.60	Cu = 63.33
Wasser	36.068	36.067	36.0695	36.109
Kupfer	25.450	25.448	25.4665	25.385
SO ₄	38.436	38.436	38.464	38.506
	99.954	99.951	100.000	100.000

Über die Ursache des Defizits in der Analyse.

Es war durch kein Mittel leicht, der Ursache des Verschwindens von weniger als ein Zweitausendstel des Materials bis zu seiner wahren Quelle nachzuspüren.

Die bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den Procentgehalten an Wasser, die in den ersten drei Spalten der Zahlen unmittelbar oben angegeben sind, liefs natürlich die Möglichkeit eines Verlustes an Kupfer und Schwefelsäure während der Elektrolyse wahrscheinlich erscheinen; und es wurde eine wichtige Aufgabe, diesen Punkt zu untersuchen.

Demgenäfs wurden abgewogene Mengen einer verdünnten Lösung von reiner Schwefelsäure mit gewogenen Mengen von Natriumkarbonat titriert.

Andere Mengen derselben Lösung, welche abwechselnd mit den vorhergehenden abgewogen waren, wurden nun auf dem Wasserbade mit geringen Mengen von Kupfernitrat nach wiederholtem Zusatz von Wasser verdampft. Das Kupfersulfat, das sich durch diese Behandlungsweise gebildet hatte, wurde völlig durch Elektrolyse zersetzt, und die zurückbleibende Schwefelsäure wurde genau in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Der Vergleich der Säurelösung vor und nach der Elektrolyse ist im stande, auf einmal zu zeigen, ob irgend welche Schwefelsäure mechanisch oder chemisch während des Processes verloren gegangen war. Wenn irgend welche Salpetersäure im zweiten Falle durch die Schwefelsäure zurückgehalten gewesen wäre, so hätte sie einer Zersetzung während der Elektrolyse nicht entgehen können.

Folgendes sind die Resultate:

Stärke der Schwefelsäure vor der Elektrolyse.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandte Lösung	Verbrauchtes Na_2CO_3	Na_2CO_3 für 10.000 g Lösung
	Gramm	Gramm	Gramm
11	5.5932	1.0175	1.81917
12	11.4175	2.0768	1.81896
		Mittel	1.81906

Stärke der Schwefelsäure nach der Elektrolyse.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Angewandte Lösung	Verbrauchtes Na_2CO_3	Na_2CO_3 für 10.000 g Lösung
	Gramm	Gramm	Gramm
13	16.8214	3.0592	1.81865
14	5.5612	1.0115	1.81886
		Mittel	1.81876
Unterschied zwischen den Mitteln			0.0003

Beobachtete Ungenauigkeiten bewirkten, daß die ersten Versuche einer jeden der zwei Gruppen zu hoch, beziehungsweise zu niedrig ausfielen; man sieht, daß die zweiten Versuche nahezu identische Resultate lieferten. In Anbetracht des vermehrten Umfüllens und Handhabens, das bei der zweiten Gruppe nötig war, scheint die Schlusfolgerung berechtigt zu sein, daß wenig oder gar keine Schwefelsäure während der Elektrolyse verloren ging.

Zum Zwecke, gleiche Verhältnisse in Hinsicht auf das Kupfer klar zu legen, wurde eine ähnliche Methode angewandt. Gewogene Mengen von elektrolytischem Kupfer wurden in reiner Salpetersäure in einem Kolben gelöst, der mit Kugelhöhen zur Kondensation der verspritzenden Tröpfchen versehen war. Dann wurde das Kupfernitrat mit einem Überschuss von Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft, und das Kupfersulfat wurde wie gewöhnlich elektrolytisch zersetzt.

Elektrolyse des Kupfers.

Nummer des Versuchs	Abgewogenes Kupfer	Gefundenes Kupfer	Verlust an Metall
	Gramm	Gramm	Gramm
15	1.24156	1.24139	0.00017
16	1.00613	1.00600	0.00013

Hier wurde die Operation weit sorgsamer durchgeführt, als bei einer einfachen Elektrolyse, so daß es schwer zu entscheiden ist, wobei der geringe Verlust stattfand. Bei einem anderen Versuche (No. 17) wurden Kupfer sowohl wie Schwefelsäure vorher und nachher gewogen, aber die experimentellen Operationen waren derart doppelt verwickelt, daß die Bestimmung nur von recht zweifelhaftem Werte war. Das Resultat war übrigens nicht wesentlich von den anderen verschieden. Die bezeichnenden unter den Daten sind an einer anderen Stelle gebracht.¹

Im Laufe dieser Versuche wurde gefunden, daß eine zusammenhängende und glänzende Kupferhaut gefahrlos durch Dekantation gewaschen werden kann, wenn Schwefelsäure allein zugegen ist. In der That war diese Methode während der meisten der vorhergehenden Bestimmungen angewendet, um vollständiges Ansammeln der Säure zu sichern, und nur in einem Falle (Versuch 7) wurde etwa ein Zwanzigstel Milligramm an Kupfer in dem Filtrate gefunden. In diesem Falle wurde die Menge zu der größeren Quantität hinzugerechnet, und die Summe ist in der Tabelle angeführt. Ferrocyankalium diente als Reagens zu den kolorimetrischen Proben.

Unter Hinzufügung des Verlustes an Kupfer und Säure, wie er oben zum Nachweis eines wirklichen Verlustes während der Elektrolyse gefunden wurde, würde die Zusammensetzung des Kupfersulfats sein:

	Unkorrigiert	Korrigiert
Wasser	36.067	36.067
Kupfer	25.449	25.452
SO ₄	38.435	38.442
	99.951	99.961

¹ S. S. 181.

Das heisst so viel, dafs der unzweifelhaft zu hoch berechnete Wert für diese Korrektion sich nur auf ein Fünftel des Defizits belaufen würde, für das man eine Erklärung sucht. Die Korrektion ist zum wenigsten sehr zweifelhaft, und sie ist bei der schliesslichen Schlufsfolgerung über das Atomgewicht nicht in Rechnung gebracht. Ihre Berechnung würde keinen wesentlichen Unterschied im Endresultat hervorrufen, würde aber wohl die einzelnen Abweichungen weit weniger deutlich hervortreten lassen.

Die einzig mögliche Auslegung des Defizits lag nun in der Annahme, dafs Kupfersulfat noch bei 360° eine flüchtige Verunreinigung zurückhält. Eine solche Menge irgend eines nicht flüchtigen Fremdkörpers würde das Gewicht des Natriumsulfats, das man am Schlusse der Analyse findet, um etwa acht Hundertstel eines Procentes erhöht haben, eine viel zu grofse Menge, um einer Auffindung zu entgehen. Ausserdem wurde schon gezeigt, dafs eine solche Fehlerquelle unwahrscheinlich ist.

Nachdem es experimentell bewiesen war, dafs Kupfersulfat nicht die Tendenz hat, schwefelsaures Ammon bei 370° zurückzuhalten, wurde die Voraussetzung des Einschlusses einer geringen Wassermenge der letzte Anhaltspunkt. Auf den ersten Blick erscheint es unwahrscheinlich, dafs irgend ein Körper merkliche Mengen von Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure zurückgehalten haben könne, wenn er so heftig erhitzt worden ist. Doch es mufs daran erinnert werden, dafs bei dieser Temperatur die Säure dissoziiert ist, und Wasser thatsächlich in den Dämpfen vorhanden ist. Ich hoffte, dafs Schwefeltrioxyd wirksamer als entwässerndes Mittel sein würde, aber ein einziger Versuch (No. 18) bewies, dafs Kupfersulfat sogar bei 300° mehr Affinität zum Wasser besafs, als das Schwefeltrioxyd. 2.3787 g (im leeren Raum) Kupfersulfat verloren 0.8554 g an Gewicht beim Erhitzen auf etwa 300° in einer Glasröhre in einem Strom von trockener Luft. Nach fortgesetzter Anwendung von Hitze in einer Atmosphäre, welche mit Schwefelsäure-Anhydrid aus Nordhäuser Säure beladen war, konnte man keine wesentliche Gewichtsänderung bemerken. Der Apparat war ziemlich kompliziert, um Kautschuk-Verbindungen zu vermeiden, jedoch ist eine Beschreibung desselben überflüssig. Der Gesamtverlust betrug 35.962 Procent des angewandten Gewichtes.

Einige Versuche bewiesen, dafs Kupfersulfat zwischen 360° und 400° nicht wesentlich an Gewicht verliert. Zum Beispiel (No. 19 oder 23) wogen 1.28563 g der bei ersterer Temperatur getrockneten

Substanz 1.28558 g nach zehnstündigem Erhitzen auf 400°. Bei der Temperatur der dunklen Rotglut zersetzt sich das Salz langsam.

Wenn der Gewichtsverlust während der Zersetzung sich mit dem Defizit an Schwefelsäure im Rückstande vergleichen liefse, so ist es klar, daß ein indirektes Mittel vorhanden war, einen möglichen gleichzeitigen Wasserverlust zu entdecken. Ein solch umständlicher Weg schien der einzige zu sein, der für den vorliegenden Zweck offen lag.

In der Versuchsreihe, die in der untenigen Tabelle zusammengestellt ist, wurde reines Kupfersulfat in der gewöhnlichen Weise auf 250° erhitzt und dann nach Hinzufügung von Schwefelsäure auf 400°, bis das Salz gewichtskonstant wurde. Dann wurde die Hitze auf dunkle Rotglut gesteigert, und nach dem Erkalten wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Nach dem Lösen des Rückstandes im Wasser setzte sich natürlich eine geringe Menge basischen Salzes ab. Da das Filtrat augenscheinlich ganz neutral war, so ist es klar, daß die Menge von Schwefelsäure, welche genau nötig war diesen Niederschlag zu lösen, gerade dem abgetriebenen Anhydrid entsprechen mußte.

Nach dem Stehen während einer beträchtlichen Zeit wurde das basische Salz sorgfältig abfiltriert, und eine gemessene Menge eine $\frac{1}{20}$ Normalsäure wurde zu seiner Lösung angewandt. Der beim Glühen benutzte Tiegel wurde ebenfalls mit einer abgemessenen Menge Säure gewaschen. Die klaren Lösungen wurden vereinigt, und der Überschuss an Säure durch Natronlauge und Methylorange bestimmt. Da der Gewichtsverlust beim Glühen merklich größer war, als die Menge von Anhydrid, welche der zur Lösung des basischen Salzes nötigen Menge Schwefelsäure entsprach, mußte irgend etwas außer Schwefeltrioxyd durch die Hitze verjagt worden sein.

Die letzte Spalte der Tabelle enthält den Unterschied zwischen dem Gewichtsverlust des Kupfersulfats und der Menge Schwefelsäureanhydrid, welche zur Lösung des basischen Salzes verbraucht wurde, ausgedrückt in Procenten der ursprünglichen krystallisierten Verbindung. Die Differenz stellt wahrscheinlich eine geringe Menge Wasser dar, welches sogar bei 400° zurückgehalten wurde. Die Resultate zeigten eine sehr bemerkliche Abweichung und erschienen auf den ersten Blick ziemlich unbefriedigend. Die ersten zwei Versuche stimmten gut miteinander überein und waren augenscheinlich sehr vertrauenswert. Andererseits war im dritten Versuch die Menge des basischen Salzes so groß, daß es der Genauigkeit des Resultats

bedeutend Eintrag thut. Im Versuch 23 war der Gewichtsverlust nach dem Glühen so sehr beträchtlich, indem er etwa drei Procent des Schwefelsäureanhydrids betrug, dafs der Versuch aufser acht gelassen wurde. Nach einem solchen Misserfolg war es begreiflich, dafs die nächste Probe nicht genug erhitzt worden war. Das Resultat ist daher wahrscheinlich zu niedrig. Der letzte Versuch wurde sorgfältiger reguliert und ist zuverlässiger. In diesem Falle wurde das Kupfersulfat während einer Stunde auf eine sehr dunkle Rotglut erhitzt.

Wirkung der Hitze auf Kupfersulfat.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

Nummer des Versuchs	Gewicht von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gewicht von CuSO_4 (260°)	Gewicht von CuSO_4 (400°)	Gewicht nach dem Erhitzen zu dunkler Rotglut	Verlust zwischen 400° und Rotglut	Für basisches Salz verbrauchte $\frac{1}{30}$ Normal- H_2SO_4		Zuvor unerk. Procente von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
						unkorrigiert	korrigiert ¹	
	g	g	g	g	mg	ccm	ccm	
20	—	1.5822	1.57945	1.57325	6.2	2.65	2.55 ¹	0.044
21	2.71828	1.7413	1.73836	1.73130	7.06	2.95	2.85 ¹	0.050
22	4.7325	—	3.0258	2.9928	33.0	16.36	[15.86?] ¹	[0.0307]
23	2.01084	1.2880	1.2856	1.2504	35.2	—	—	—
24	7.211	—	4.6075	4.6055	2.0	0.33	0.32 ¹	0.019
25	3.979	—	2.5443	2.5403	4.0	0.93	0.90 ¹	0.055
Gesamtmittel								0.040
Mittel ohne 22								0.042

Die Filtrate von Niederschlägen des basischen Salzes liefen auch bei langem Stehen keine weitere feste Substanz fallen. Das von der letzten Bestimmung wurde sehr deutlich durch Hinzufügung eines Milligramms Schwefelsäure sauer gegen Methylorange gemacht, trotz der Schwierigkeit bei Erkennung des Farbenwechsels in Gegenwart des blauen Kupfersulfats. Diese Reaktionen zeigen an, dafs das Filtrat vollkommen normal war.

Um die Genauigkeit der Methode noch entscheidender zu beweisen, wurde der folgende Weg eingeschlagen. Zu neutralen Lösungen von Kupfersulfat — sie waren dargestellt entweder aus den reinsten Krystallen, oder durch langes Stehen von „chemisch reinem“ Material nach Neutralisation der Spur von Säure in demselben — wurden geringe abgemessene Mengen einer Normal-Natronlauge

¹ S. S. 178, Versuche 26—37.

hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltriert und in Normalschwefelsäure gelöst, genau als wenn er durch Verjagung der Säure durch Hitze erhalten worden wäre.

Prüfung der Methode.

Fällung und Lösung von basischem Kupfersulfat.

Nummer des Versuchs	Konzentration der Lösung	Zeit zwischen Fällen und Filtrieren	Verbrauchte $\frac{1}{100}$ Normal-NaOH	Verbrauchte $\frac{1}{100}$ Normal- H_2SO_4	Faktor = $\frac{\text{ccm NaOH}}{\text{ccm } H_2SO_4}$
26	Stark	10 Minuten	3.00	2.85	1.05
27	Stark	90 "	3.00	2.94	1.02
28	Mittel	15 Stunden	3.00	3.14	0.95
29	Verdünnt	1 Stunde	6.00	6.24	0.96
30	"	90 Minuten	6.00	6.27	0.95
31	"	" "	3.00	3.12	0.96
32	"	" "	3.00	3.14	0.95
33	"	" "	3.00	3.03	0.99
Mittel aus den Versuchen 28—33					0.96

Es ist daher erwiesen, daß das basische Salz aus verdünnten Lösungen in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig gefällt wird. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen wurde kein Defizit beobachtet, dessen Wert sich dem in Versuch 25 angegebenen Befund genähert hätte. Eine andere Versuchsreihe (Versuche 34—37) welche mit sehr verdünnten Lösungen, ohne zu filtrieren, angestellt wurde, ergab Werte für den Faktor, welche je 0.97, 0.98, 0.95 und 0.98 betragen; das Mittel ist 0.97, nicht wesentlich abweichend von dem oben gefundenen. Der erstere Wert für den Faktor wurde zur Korrektur der Resultate aus den Versuchen 20—25 benutzt. Die angewandte Korrektur ist außerordentlich gering außer in Versuch 27, wo die Berechnung des vollen Wertes für den Faktor eine viel zu hohe Größe ist von zweifelhaftem Werte. Deshalb ist es besser diesen Versuch bei Berechnung des endgültigen Mittels auszuschließen.

Eine einzige Möglichkeit ist bei diesen Kontrollversuchen nicht berücksichtigt worden, nämlich die Bildung einer Kuproverbindung und ihr Gelöstsein in dem Kuprisalz. Die Bildung eines Kuprosalzes durch mäßiges Glühen von Kupfersulfat an der Luft ist sehr unwahrscheinlich; aber aus Besorgnis, daß eine solche Reaktion

stattgefunden habe, wurde die Lösung des Kupfersulfats jedesmal dem Einfluß der Luft 12 bis 24 Stunden vor dem Filtrieren ausgesetzt. Die Thatsache, daß die Einwirkung der Luft während einer langen Zeit nach dem Filtrieren keine weitere Bildung eines Niederschlages hervorrief, ist ein genügender Beweis dafür, daß kein Kuprosalz in der Lösung vorhanden war, selbst wenn es bei der ersten Einwirkung gebildet worden ist.

Das Ergebnis aller dieser mehr oder weniger indirekten Versuche deutet auf die Schlußfolgerung hin, daß Kupfersulfat etwa 0.12 Procent seines Krystallwassers zurückhält, selbst wenn es auf 400° C. erhitzt worden ist. Diese letzte Spur von Wasser wird nur bei einer Temperatur abgegeben, bei welcher das Kupfersulfat selbst sich zu zersetzen anfängt. Es muß zugegeben werden, daß der Beweis für diesen Anhaltspunkt nicht absolut sicher ist, aber es herrscht kein Zweifel für seine große Wahrscheinlichkeit. Bei einer solchen Frage wie diese ist es schwer zu entscheiden, wie entscheidendere Resultate hätten beigebracht werden können.

Procentische Gesamt-Zusammensetzung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

	Prozent
Wasserverlust bei 360°—400°.....	= 36.067
„ zwischen 400° und Rotglut =	0.042
Kupfer, Mittel.....	= 25.449
SO ₄	= 38.436
Summe =	99.994

Wenn die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche vermutlich während der Elektrolyse verloren gegangen sind, hinzugerechnet werden, wird die Summe 100.004.

Ein jedes dieser Summenresultate ist nun genau innerhalb der Fehlergrenzen gewöhnlicher Analysen. Aber man wird sehen, daß der Gesamt-Procentgehalt an Krystallwasser, wie die Analysen ihn ergaben, bedeutend zu hoch ist im Vergleich zu der Schwefelsäure, welche unser einzig sicherer Anhaltspunkt zur Vergleichung ist. Dieser Überschufs an Wasser mußte in den ursprünglichen Krystallen eingeschlossen gewesen sein, welche nicht besonders fein pulverisiert waren. Demgemäß wurden zwei Proben des reinsten Kupfersulfats sehr viel sorgfältiger pulverisiert, und ihr Gewichtsverlust bei 400° wurde nun zu 36.057 Procent (Mittel von Versuch 21 und 23) anstatt 36.067 befunden. Herr H. M. RICHARDS bestimmte freundlicherweise das Maß verschiedener Durchmesser in den

beiden Pulvern und fand, daß die Teilchen in dem gröberen Pulve sich auf nahezu $\frac{1}{10}$ Millimeter Durchmesser beliefen, während die des feineren weniger als $\frac{1}{100}$ betragen. Da bei der außerordentlich langsamen Art und Weise, die man zur Vermeidung von Wärmeerzeugung durch Reibung anwandte, mehr als halbstündiges fortwährendes Pulvern nötig gewesen war, um eine geringe Menge Substanz in den feineren Zustand überzuführen, so beschloß ich die Versuche, ein von eingeschlossenem Wasser freies Kupfersulfat zu erhalten, aufzugeben.

Es muß daran erinnert werden, daß das Salz sehr langsam durch Verdunstung der Lösung auskristallisiert war und natürlich jede Gelegenheit gehabt hatte, Spuren der Mutterlauge einzuschließen. Krystallisationen aus heißen Lösungen konnten nicht verwandt werden wegen der Möglichkeit der Bildung von basischem Salz.¹ Aber selbst wenn die wirkliche Menge des Krystallwassers hätte bestimmt werden können, würde es nur wenig wirklichen Nutzen für die Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers gehabt haben, wegen der Unsicherheit über sein Molekulargewicht. Ich hoffe, daß eine Untersuchung über die quantitativen Verhältnisse des Wassers in anderen Verbindungen während des laufenden Jahres in diesem Laboratorium fortgesetzt werden kann.

Das Atomgewicht des Schwefels.

Es war ersichtlich, daß das Verhältnis zwischen den Gewichten von Natriumkarbonat und Natriumsulfat, welches sich aus jeder Analyse des Kupfersulfats ergibt, eine wertvolle Kontrolle bildet für die Reinheit der ersteren Substanz. Wenn wir umgekehrt die Reinheit eines jeden der Körper und das Molekulargewicht eines derselben als bekannt voraussetzen, so erhalten wir Daten für die Schlussfolgerung auf das Molekulargewicht des anderen. Da der Schwefel das wahrscheinlich am wenigsten zuverlässig bestimmte der in Betracht kommenden Elemente ist, so können die Zahlen im Vorteil zu Schlussfolgerungen in Bezug auf sein Atomgewicht verwendet werden.

¹ HAMPE, loc. cit.

Molekulargewicht des schwefelsauren Natriums.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	Säurequelle	Ange- wandtes Na_2CO_3	Indi- kator	Gefundenes Na_2SO_4	Molekulargewicht von Na_2SO_4 , wenn $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.168$ ist
		Gramm		Gramm	
4	Elektrolyse	1.29930	M. O.	1.74113	142.189
6	„	3.18620	Mittel	4.26790	142.131
11	Destillation	1.01750	M. O.	1.36330	142.169
12	„	2.07680	M. O.	2.78260	142.169
7	Elektrolyse	1.22427	Mittel	1.63994	142.133
17	Destillation	1.77953	Phth.	2.38465	142.189
17	Elektrolyse	2.04412	Phth.	2.73920	142.189
38	Destillation	3.06140	Phth.	4.10220	142.180
Mittleres Molekulargewicht von Na_2SO_4 :					142.169
Mittel ohne Versuch 4, 6 und 7, welche weniger zuverlässig als die anderen sind:					142.181

Die erste Spalte dieser Tabelle giebt die ursprüngliche Nummer des Versuchs an. Die Daten aus Versuch 17 und 38 sind zum ersten Male gegeben. Die zweite Spalte nennt die Säurequelle. Die dritte Spalte bringt die Gewichte des angewandten Natriumkarbonats, während in der vierten die bei Bestimmung dieser Gewichte angewandten Indikatoren verzeichnet sind, wo die Abkürzungen Methylorange, Phenolphthalein oder das Mittel aus beiden bedeuten. Die beiden letzten Spalten enthalten die einzelnen Gewichte des Natriumsulfates in Gramm und dessen Molekulargewicht. Da die Hälfte der Resultate vermittelt Methylorange erhalten waren, ist es unnötig, das Ergebnis in Anbetracht der Spur von Verunreinigung im Natriumkarbonat abzuändern.

Wenn man die Menge $\text{Na}_2\text{O}_4 = 110,106$ von den Mitteln abzieht, erhält man zwei Werte für das Atomgewicht des Schwefels.

Aus dem ersten Mittel S = 32.063

„ „ zweiten „ S = 32.075

Gewöhnlich angenommener Wert S = 32.06

Eine bedeutende Änderung im vorausgesetzten Atomgewicht des Natriums würde selbstverständlich nur einen sehr geringen Unterschied im Resultat hervorrufen, während eine Veränderung von nur $\frac{1}{1000}$ seines Wertes im Atomgewicht des Kohlenstoffes das Atomgewicht des Schwefels um über $\frac{1}{20}$ Procent verändert. Obwohl es

beiden Pulvern und fand, daß die Teilchen in dem gröberem Pulv sich auf nahezu $\frac{1}{10}$ Millimeter Durchmesser beliefen, während d des feineren weniger als $\frac{1}{100}$ betragen. Da bei der außerordentli langsamen Art und Weise, die man zur Vermeidung von Wärn erzeugung durch Reibung anwandte, mehr als halbstündiges fo währendes Pulvern nötig gewesen war, um eine geringe Men Substanz in den feineren Zustand überzuführen, so beschloß i die Versuche, ein von eingeschlossenem Wasser freies Kupfersul zu erhalten, aufzugeben.

Es muß daran erinnert werden, daß das Salz sehr langsam dur Verdunstung der Lösung auskrystallisiert war und natürlich je Gelegenheit gehabt hatte, Spuren der Mutterlauge einzuschließ Krystallisationen aus heißen Lösungen konnten nicht verwandt werd wegen der Möglichkeit der Bildung von basischem Salz.¹ Aber selb wenn die wirkliche Menge des Krystallwassers hätte bestimmt werd können, würde es nur wenig wirklichen Nutzen für die Bestimmu des Atomgewichtes des Kupfers gehabt haben, wegen der Unsicherh über sein Molekulargewicht. Ich hoffe, daß eine Untersuchung ü die quantitativen Verhältnisse des Wassers in anderen Verbindung während des laufenden Jahres in diesem Laboratorium fortgeset werden kann.

Das Atomgewicht des Schwefels.

Es war ersichtlich, daß das Verhältnis zwischen den Gewicht von Natriumkarbonat und Natriumsulfat, welches sich aus jed Analyse des Kupfersulfats ergibt, eine wertvolle Kontrolle bild für die Reinheit der ersteren Substanz. Wenn wir umgekehrt d Reinheit eines jeden der Körper und das Molekulargewicht eines d selben als bekannt voraussetzen, so erhalten wir Daten für d Schlusfolgerung auf das Molekulargewicht des anderen. Da d Schwefel das wahrscheinlich am wenigsten zuverlässig bestimmte d in Betracht kommenden Elemente ist, so können die Zahlen n Vorteil zu Schlusfolgerungen in Bezug auf sein Atomgewicht verwan werden.

¹ HAMPB, loc. cit.

Molekulargewicht des schwefelsauren Natriums.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	Säurequelle	Angewandtes Na_2CO_3	Indikator	Gefundenes Na_2SO_4	Molekulargewicht von Na_2SO_4 , wenn $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.168$ ist
		Gramm		Gramm	
4	Elektrolyse	1.29930	M. O.	1.74113	142.189
6	„	3.18620	Mittel	4.26790	142.131
11	Destillation	1.01750	M. O.	1.36330	142.169
12	„	2.07680	M. O.	2.78260	142.169
7	Elektrolyse	1.22427	Mittel	1.63994	142.133
17	Destillation	1.77953	Phth.	2.38465	142.189
17	Elektrolyse	2.04412	Phth.	2.73920	142.189
38	Destillation	3.06140	Phth.	4.10220	142.180
Mittleres Molekulargewicht von Na_2SO_4 :					142.169
Mittel ohne Versuch 4, 6 und 7, welche weniger zuverlässig als die anderen sind:					142.181

Die erste Spalte dieser Tabelle giebt die ursprüngliche Nummer des Versuchs an. Die Daten aus Versuch 17 und 38 sind zum ersten Male gegeben. Die zweite Spalte nennt die Säurequelle. Die dritte Spalte bringt die Gewichte des angewandten Natriumkarbonats, während in der vierten die bei Bestimmung dieser Gewichte angewandten Indikatoren verzeichnet sind, wo die Abkürzungen Methylorange, Phenolphthalein oder das Mittel aus beiden bedeuten. Die beiden letzten Spalten enthalten die einzelnen Gewichte des Natriumsulfates in Gramm und dessen Molekulargewicht. Da die Hälfte der Resultate vermittelt Methylorange erhalten waren, ist es unnötig, das Ergebnis in Anbetracht der Spur von Verunreinigung im Natriumkarbonat abzuändern.

Wenn man die Menge $\text{Na}_2\text{O}_4 = 110,106$ von den Mitteln abzieht, erhält man zwei Werte für das Atomgewicht des Schwefels.

Aus dem ersten Mittel S = 32.063

„ „ zweiten „ S = 32.075

Gewöhnlich angenommener Wert S = 32.06

Eine bedeutende Änderung im vorausgesetzten Atomgewicht des Natriums würde selbstverständlich nur einen sehr geringen Unterschied im Resultat hervorrufen, während eine Veränderung von nur $\frac{1}{1000}$ seines Wertes im Atomgewicht des Kohlenstoffes das Atomgewicht des Schwefels um über $\frac{1}{20}$ Procent verändert. Obwohl es

sicher ist, daß die Resultate kaum im stande sind, die gegenwärtige Unsicherheit über das Atomgewicht des Schwefels zu entscheiden, ist das Ergebnis der Zusammenstellung dessenungeachtet eine interessante Kontrolle für die im vorstehenden beschriebene Arbeit.

Die eben erwähnte Kontrolle beweist wohl, daß das Natriumkarbonat die normale Menge an Kohlensäure enthielt, beweist aber nicht die Abwesenheit einer ganz geringen Menge einer neutralen Verunreinigung im Salze. Solche Verunreinigung würde nur geringen Einfluß auf das Verhältnis der Gewichte der zwei Verbindungen ausüben. Es ist richtig, daß dieser Einfluß dahin wirken würde, das gefundene Atomgewicht des Schwefels zu verringern und nicht zu erhöhen; aber es wurde für vorteilhaft gehalten, eine Vergleichung des Natriumkarbonats mit einem Salze zu versuchen, welches ein sehr verschiedenes Äquivalentgewicht besitzt, um mehr Licht auf diesen Punkt zu werfen. Demgemäß wurde das Material, das untersucht werden sollte, mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln in Natriumbromid übergeführt. Im Versuch 39 lieferten 1.2198 g (im leeren Raum) kohlen-saures Natrium 2.3685 g (im leeren Raum) des Bromides; oder $2\text{NaBr} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 206.022 : 106.103$. Diesem Anscheine nach war das Resultat sehr befriedigend, aber die große Hygroskopizität des Bromnatriums und verschiedene andere Komplikationen brachten eine ausgedehnte Möglichkeit an Fehlern mit sich; deshalb wurde der Versuch nicht wiederholt. Um von Wert zu sein, müßte eine solche Bestimmung zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden; und dafür fehlte bei dieser Untersuchung die Zeit.

Das Atomgewicht des Kupfers.

Die Berechnung des Atomgewichtes des Kupfers aus der Menge an Metall, enthalten im Kupfersulfat, welches bei 250° — 270° getrocknet worden war, ergiebt den Wert 63.35. Dieses Resultat kommt dem von HAMPE (63.32) genügend nahe, um die Gleichartigkeit des angewandten Materials zu erweisen. Doch es wurde bewiesen, daß dieses Kupfersulfat noch eine verhältnismäßig bedeutende Wassermenge enthält; diese Thatsache macht die sorgfältigen Analysen aus dem Jahre 1874 wertlos. Die Wirkung der Korrektur ist im folgenden Abschnitt besprochen.

Außer dieser Methode der Schlußfolgerung „aus der Differenz“ liefern die gegebenen Daten zwölf andere Beziehungen zur Berechnung des Atomgewichtes des Kupfers. Sechs dieser Beziehungen

sind wertlos wegen des bekannten Fehlers im Krystallwasser; nämlich $5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$; — $\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$; — $5\text{H}_2\text{O} : \text{CuSO}_4$; — $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; — und $\text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Drei dieser letzteren Beziehungen ergeben Werte, welche viel zu niedrig sind, und die drei anderen liefern Werte, welche weit zu hoch sind, als man naturgemäfs erwartet hätte. Das Mittel ist merkwürdigerweise dem wahren Wert nahe, aber verdient nicht weiter berücksichtigt zu werden. Nach Ausmerzung dieser Resultate wegen des bekannten konstanten Fehlers, welcher sie entwertet, bleiben noch sieben Beziehungen übrig, welche den unsicheren Gehalt an Krystallwasser nicht berühren.

I. Aus der Schlussfolgerung, welche sich auf die auf Seite 179 angeführten Resultate stützt, ersieht man, dafs wasserfreies Kupfersulfat sicherlich mehr als 39.807 Procent an Kupfer enthält, sehr wahrscheinlicherweise etwa 39.832 Procent. Die erstere Zahl ergibt 63.53 als das Atomgewicht des Kupfers, und dieser Wert mufs als der niedrigste mögliche Grenzwert betrachtet werden. Die zweite, weit vertrauenerweckendere Zahl, welche das vom Kupfersulfat bei 400° zurückgehaltene Wasser in Rechnung zieht, liefert die Proportion:

$$(\text{CuSO}_4 - \text{Cu}) : \text{Cu} = (100.000 - 39.832) : 39.832 = 96.06 : \mathbf{63.593}.$$

II. Durch die Versuche 4, 6, 7 und 8 wurde gefunden, dafs 7.2501 g Natriumkarbonat 4.34583 g Kupfer entsprachen, wenn man Methylorange als Indikator anwendet; und aus Versuch 6, 7 und 8 folgert, dafs 5.95165 g Natriumkarbonat 3.56697 g Kupfer bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator entsprechen. Es wurde bewiesen, dafs die Verunreinigungen des kohlensauren Natrons die letztere Menge des Salzes wahrscheinlich um etwa 0.007 Procent zu hoch sein liefsen; darnach würde das wahre Gewicht 5.95123 gewesen sein. Die Korrektion ist so gering, dafs sie zuvor nicht berechnet wurde.

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu} &= 7.25010 : 4.34583 = 106.108 : 63.603 \\ &= 5.95123 : 3.56697 = 106.108 : 63.597 \\ &\text{Mittel} = \underline{\underline{63.600}} \end{aligned}$$

Das höchste Einzelresultat betrug bei Auslassung jeglicher Korrektion 63.604, das niedrigste 63.592.

III. Aus Versuch 4, 6, 7 und 9 ist ersichtlich, daß 10.95552 g schwefelsaures Natrium 4.90165 g elektrolytischem Kupfer äquivalent sind. Daraus folgt:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Cu} = 10.9555 : 4.90165 = 142.166 : 63.607$$

Maximalwert 63.614

Minimalwert 63.595

Die letzte Bestimmung (Versuch 9) verdient bei weitem das höchste Vertrauen; der aus ihr gefolgerte Wert ist 63.600.

IV. Aus Versuch 4 und 6 geht hervor, daß 4.4855 g Natriumkarbonat (Mittel) 6.75463 g Kupfersulfat gleichwertig sind, welches bei 360° getrocknet worden war. Aber es ist ziemlich sicher, daß dieses Kupfersulfat noch $\frac{66}{100000}$ seines Gewichtes an Wasser enthält. Bei Anwendung der angemessenen Korrektur erhalten wir:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4 = 4.4855 : (6.7546 - 0.0044 = 6.7502)$$

$$= 106.108 : 159.681$$

Maximalwert 159.703

Minimalwert 159.673

Bei Abzug von $\text{SO}_4 = 96.060$ erhält man als Mittelwert $\text{Cu} = \mathbf{63.621}$.

V. Auf dieselbe Weise ersieht man aus Versuch 4, 6 und 9, daß 9.31558 g Natriumsulfat $10.4715 - 0.0069 = 10.4646$ g von wirklich wasserfreiem Kupfersulfat entsprechen. Daraus folgt:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 = 9.3156 : 10.4646 = 142.166 : 159.701$$

Maximalwert 159.73

Minimalwert 159.65

Aus dem Mittel ergibt sich $\text{Cu} = \mathbf{63.641}$. Dieses Resultat enthält einen sehr beträchtlichen wahrscheinlichen Fehler, sowohl im chemischen, wie im mathematischen Sinne.

VI und VII. Nur ein Versuch wurde mit Baryumsulfat angestellt, doch ist das Resultat zum Zwecke der Vollständigkeit hinzugefügt. Aus No. 10 folgt, wie man sieht, daß 100 Teilen krystallisiertem Kupfersulfat 93.289 Teile schwefelsaures Baryum entsprechen. Aber dieselbe Menge des gleichen Präparates des Salzes enthielt, wie gezeigt wurde, 25.448 Teile Kupfer und 36.109 Teile Wasser. (Siehe Seite 171 und 179). Aus diesen Daten folgt:

$$\text{VI. } \text{BaSO}_4 : \text{Cu} = 93.289 : 25.448 = 233.16 : \mathbf{63.603}.$$

$$\text{VII. } \text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4 = 93.289 : \mathbf{63.891} = 233.16 : 159.685.$$

Ans dem letzten Werte ergibt sich $\text{Cu} = 63.625$. Das Atomgewicht des Baryums liegt wahrscheinlich zwischen 137.0 und 137.2; der Mittelwert ist oben angenommen worden. Die entsprechenden Abweichungen im Atomgewicht des Kupfers würden sich auf 63.57 und 63.63 nach der ersten Beziehung erstrecken, und nach der zweiten auf 63.54 und 63.69.

Die Resultate der sieben Beziehungen, wie sie sich aus der Analyse des Kupfersulfats ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Das Atomgewicht des Kupfers.

	Beziehung	Minimum	Maximum	Experimentelles Mittel
I.	$(\text{CuSO}_4 - \text{Cu}) : \text{Cu}$	[63.53]	[63.62]	63.593
II.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cu}$	63.592	63.604	63.600
III.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Cu}$	63.59	63.61	63.607
IV.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{CuSO}_4$	63.61	63.64	63.621
V.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4$	63.59	63.67	63.641
VI.	$\text{BaSO}_4 : \text{Cu}$	[63.57]	[63.63]	63.603
VII.	$\text{BaSO}_4 : \text{CuSO}_4$	[63.54]	63.69	63.625
Mittel				63.612
Mittel unter Anschluss von V und VII aus begrifflichen Gründen:				63.606

Die Korrektur des experimentellen Mittels für die Mengen von Kupfer und Schwefelsäure, welche während der Elektrolyse verloren gingen, vermindert die Abweichungen in jedem einzelnen Falle um einen sehr beträchtlichen Grad. Aber da die Berechtigung dieser Korrektur zweifelhaft ist, und da ihre Anwendung die beiden wichtigsten Resultate (II und III) kaum beeinflusst, so wurde es vorgezogen, die Zahlen unkorrigiert zu bringen. Das Endmittel würde im wesentlichen dasselbe geblieben sein. Die Maximal- und Minimalwerte, welche in der Tabelle angeführt sind, sind in verschiedenen Fällen einem weit größeren Irrtum unterworfen, als die durchschnittlichen experimentellen Resultate. Die Gründe für diese Erweiterung der Grenzen kann man leicht verstehen, wenn man den Abschnitt, der der Tabelle unmittelbar voransteht, aufmerksam durchliest.

Änderungen in den Atomgewichten der Elemente, welche als Anhaltspunkte für die Berechnung dienen, verändern natürlich in

geringer Weise die entsprechenden Atomgewichte des Kupfer
Schwefel kommt in größerer Anzahl in den Beziehungen vor
irgend ein anderes Element, ausgenommen natürlich Sauerstoff u
Kupfer; aber eine statthafte Abänderung in seinem angenommen
Atomgewicht hat keinen Einfluss auf irgend einen der Mittelwer
weil sie die einzelnen Resultate nur wenig berührt. Kohlenstoff u
Natrium sind beide mit größter Genauigkeit bestimmt, und Sau
stoff ist unser Ausgangspunkt für die Berechnung. Eine ausführliche
Erörterung dieser Resultate wird man in der Zusammenfassung u
Schlusse einer folgenden Mitteilung finden.

Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge, Mass.

Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.¹

II. Mitteilung.

Mit zwei Figuren.

II. Synthese von Kupfersulfat.

Gleichzeitig mit den Versuchen, welche zuvor beschrieben worden sind, wurde eine Reihe von Synthesen von Kupfersulfat begonnen. Man hoffte, daß die Resultate eine wertvolle Bestätigung der Schlussfolgerungen bringen würden, welche sich auf die analytische Arbeit stützten; das Ergebnis dieser Versuche entsprach jedoch den Erwartungen durchaus nicht.

Die Versuchsmethode war folgende: Eine gewogene Menge von reinem, elektrolytischem, im Wasserstoff geglühtem Kupfer² wurde in der reinsten Salpetersäure in einem Platinkolben gelöst, welcher mit Kugelhöhren zur Kondensation der verspritzenden Tröpfchen versehen war. Dann wurde ein geringer Überschufs reiner Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze in einer Platinschale auf ein geringes Volum eingeeengt. Nachdem man die rückständige Lösung in einen kleinen Tiegel, welchen ein größerer umschloß, gebracht hatte, wurde sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; und der Rückstand ward allmählich auf eine Temperatur von 400° gebracht. Nach einiger Zeit wurde der Tiegel schnell bedeckt, in einen Phosphorpentoxyd-Exsikkator gesetzt und im Vakuum erkalten gelassen. Nachdem Luft durch geeignete Trockenröhren eingelassen war, wurde der Tiegel schnell gewogen. Das Endprodukt des Versuchs schien nach abermaligem Erhitzen konstantes Gewicht erreicht zu haben, aber es zeigte sich stets, daß das Produkt sehr merkliche Mengen an eingeschlossener Schwefelsäure enthielt, welche seine Lösung stark sauer gegen Methylorange machten. Es ist aus dem vorhergehenden Abschnitt ersichtlich, daß diese Verunreinigung nicht zurückgehalten wird, wenn reine Schwefelsäure zu gepulvertem Kupfersulfat hinzugefügt wird, welches schon nahezu entwässert worden war, sondern nur, wenn das Salz aus stark sauren Lösungen aus-

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

² Zur Darstellungsweise s. *Proc. Am. Arts a. Sc.* 25. 199, 206.

krystallisiert ist. Diese Thatsache machte die vorliegenden Versuche wertlos für ihren ursprünglichen Zweck. Die Resultate der zwei Bestimmungen zeigen, wie täuschend ein konstanter Fehler sein kann, wenn man sich nicht gegen ihn durch Kontrollversuche schützt.

Synthese von Kupfersulfat aus metallischem Kupfer.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.¹

Nummer des Versuchs	Angewandtes metallisches Kupfer	Gefundenes Kupfersulfat	Procente Kupfer im Kupfersulfat
	Gramm	Gramm	
40	0.67720	1.7021	39.786
41	1.00613	2.5292	39.781
Mittel			39.784
Mittel aus den Analysen des bei 400° getrockneten Kupfersulfats			39.807

Um zu zeigen, dafs lediglich ein Einschluss von Schwefelsäure den bedeutenden Unterschied zwischen diesen beiden Mittelwerten hervorgerufen hatte, wurde der folgende Versuch (No. 42) angestellt. 3.1227 g (im leeren Raum) des reinsten krystallisierten Kupfersulfats wurden bei 400° getrocknet; das Gewicht des Rückstandes betrug 1.9963 g. Das nahezu entwässerte Salz wurde nun sorgfältig in Wasser gelöst, und nach dem Zusatz geringer Mengen an Salpeter- und Schwefelsäure die Lösung verdampft und auf eine Temperatur gebracht, die sogar noch etwas höher war, als zuvor. Es zeigte sich eine Gewichtszunahme von 0.0013 g, was fast vollkommen dem oben angegebenen Unterschied entspricht. Die Säuren, welche unmittelbar hinterher geprüft wurden, hinterliessen nach dem Verdampfen keine wägbaren Rückstände.

Während es klar war, dafs diese Versuche für ihren ursprünglichen Zweck wertlos waren, hoffte man, dafs ihre Vergleichung mit ähnlichen Synthesen aus Kupferoxyd wertvolles indirektes Beweismaterial liefern würde mit Rücksicht auf die quantitativen Beziehungen des Kupferoxydes selbst; die Hoffnung wurde nicht getäuscht.

Das Kupferoxyd, welches ich als Grundlage der drei folgenden Versuche benutzte, wurde im wesentlichen in der früher beschriebenen Weise² dargestellt. Die drei Versuche repräsentieren ebensoviele

¹ Spezifisches Gewicht des Kupfers = 8.95; von CuSO₄ (HAMPE UND KARSTEN) = 3.61.

² *Proc. Am. Arts a. Sc.* 25. 199.

verschiedene Präparate, bei deren Darstellung eine Reihe verschiedener Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurde; aber in einer Abhandlung, die schon fast zu ausführlich ist, wird man die Übergehung dieser minder wichtigen Punkte gern verzeihen. Das Kupferoxyd wurde bei dunkler Rotglut in einem doppelten Tiegel zur Gewichtskonstant erhitzt und wie gewöhnlich im Vakuum erkalten gelassen. Der äußere Tiegel war im zweiten und dritten Versuch von Platin, und in diesen Fällen bemerkte man, daß der innere Tiegel merklich an Gewicht während des Erhitzens zugenommen hatte. Aus leicht begreiflichen Gründen wurde das letzte Gewicht angenommen. In dem ersten und letzten Falle wurde die Lösung des Oxydes ohne Umfüllung in dem Tiegel vorgenommen, während das Kupferoxyd im zweiten Versuche in dem Platinkolben mit Kugelhöhren aufgelöst ward. In jedem Falle wurden sowohl Salpeter- wie Schwefelsäure in der Weise hinzugesetzt, daß die Bedingungen ähnlich denen der vorhergehenden Synthesen waren. Das Kupfersulfat, welches BAUBIGNY in seinen Analysen angewandt hatte, war auf ziemlich ähnlichem Wege dargestellt, und deshalb ist in dieser Hinsicht sein Resultat mit diesen vergleichbar.

Synthese von Kupfersulfat aus Kupferoxyd.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.¹

Nummer des Versuchs	Angewandtes Kupferoxyd	Gefundenes Kupfersulfat	Procente Kupferoxyd im Kupfersulfat
	Gramm	Gramm	
43	1.0084	2.0235	49.853
44	2.7292	5.4770	49.830
45	1.0144	2.0350	49.848
Mittel			49.838
Theorie für Cu = 63.6			49.856
" " Cu = 63.34			49.774
BAUBIGNY'S Resultat			49.815

Die verhältnismäßig nahe Übereinstimmung zwischen dem Mittel und dem theoretischen Wert ist allein die Folge einer Ausgleichung von entgegengesetzt wirkenden Fehlern. Diese Thatsache wird im folgenden Abschnitt deutlicher hervortreten.

¹ Spezifisches Gewicht von CuO = 6.3; von CuSO₄ = 3.61.

Um zu beweisen, daß kein Material mechanisch während der Synthesen verloren gegangen war, wurde die letzte Probe von Kupfersulfat aus jeder der zwei Reihen der Elektrolyse unterworfen. Das Resultat einer dieser Elektrolysen ist schon in Versuch 1 angegeben worden; die andere lieferte 0.8096 g an Metall an 2.0350 g des Sulfates, oder 39.78 Procent an Kupfer.

Es ist ersichtlich, daß unreines Kupfersulfat, welches in dieser Weise dargestellt ist, etwa 39.784 Procent Kupfer enthält und etwa 49.838 Procent an gewöhnlichem Kupferoxyd. Damit ist gesagt 39.784 Teile Kupfer entsprechen 10.054 Teilen des Restes in Kupferoxyd. In der Annahme, daß dieser Rest allein aus Sauerstoff besteht, würde das Atomgewicht des Kupfers 63.312 betragen. Aber bei Vergleichung der Menge 10.054 mit der Menge an Schwefelsäure-Anhydrid, die sich aus der Differenz ergibt, 50.162, wird es klar, daß ein bedeutender Fehler in der ersteren Zahl vorhanden ist. Dieser Fehler wird noch augenscheinlicher, wenn Rücksicht auf die eingeschlossene Säure genommen wird.

Diese Schlussfolgerungen stützen sich allerdings auf Daten von ziemlich unsicherer Genauigkeit; aber der Fehler ist nichtsdestoweniger so bedeutend, daß er selbst in noch größeren Analysen, an diese, sich bemerklich machen würde. Die ausführliche Erörterung der Resultate sowohl als des abweichenden Wertes, den BAUBIGNON'S Analysen ergaben, muß auf den nächsten Abschnitt verschoben werden. Die Bedenken, die durch die soeben besprochenen Daten noch wuchsen, lieferten einen wertvollen Anlaß zum Studium des Kupferoxydes.

III. Analyse von Kupferoxyd.

Ohne Hinzuziehung der Resultate aus dem Kupfersulfat besitzen HAMPES Oxydbestimmungen wenig mehr Gewicht, als diejenigen irgend eines anderen Forschers. Es soll daran erinnert werden, daß die Werte für das Atomgewicht des Kupfers, wie sie sich aus dieser Quelle ableiten, von 63.1 bis 63.5 gewechselt haben. Eine solche Schwankung allein, ohne das bestätigende Beweismaterial, welches eben zuvor gebracht wurde, ist genügend, um irgend einen unentdeckten Fehler im Kupferoxyd zu vermuten.

In der Hoffnung, den möglichen Fehler zu entdecken, wurde eine Anzahl von Analysen dieses Körpers unter wechselnden Bedingungen

und mit verschiedenen Proben von Material angestellt. Man fand keine Schwierigkeit, Resultate zu erhalten, welche so weit voneinander abweichen, wie die oben erwähnten. Teilweise war die Ursache dieser Abweichung eine Folge von Verschiedenheiten in der Darstellungsweise und teilweise von Verschiedenheiten in der Temperatur und Spannung der umgebenden Luft¹ während des Glühens. Kupferoxyd, welches bei sehr dunkler Rotglut bis zu konstantem Gewicht erhitzt worden war, verlor eine sehr merkliche Menge an Material beim Erhitzen auf die höchsten Temperaturen, welche Hartglas ertragen kann. Andererseits ist es wohlbekannt, daß Kupfer, welches durch Wasserstoff bei möglichst niedrigen Temperaturen reduziert ist, beim Erhitzen zu heller Rotglut an Gewicht verliert. Einige Versuche von ERDMANN und MARCHAND² zeigen, daß das Auspumpen des Rohres zur Zeit der Wägung nur eine sehr geringe oder gar keine Änderung im Gewichte der Substanzen bewirkt; aber nach anderen,³ sowie nach dem fünfzigsten Versuch unten, hat es den Anschein, als ob ein Auspumpen zur Zeit des Glühens eine einigermaßen bedeutendere Korrektur nötig macht. In diesem letzteren Falle war der Apparat notwendigerweise ziemlich kompliziert, um das Erhitzen und Wägen des Kupfers und seines Oxydes in einem Sprengel-Vakuum zu ermöglichen, aber die ausführliche Beschreibung des Kunstgriffes würde mehr Raum erfordern, als er es wert ist. In den vier vorhergehenden Versuchen war HAMPE'S Methode sorgfältig befolgt.

Die Darstellungsweise des Kupferoxydes war im wesentlichen die von HAMPE empfohlene und früher beschriebene.⁴ In einigen Fällen wurde das basische Nitrat vor dem Glühen nicht mit Wasser ausgewaschen, während dies zu anderen Malen geschah. Im allgemeinen wurden nur Platingefäße benutzt. Verschiedene, ganz unbedeutende Modifikationen wurden beobachtet. Die wesentlichen Bedingungen, die man einhielt, sind die unveränderliche Benutzung des Nitrates zur Darstellung von Oxyd, und die veränderlichen Wärmegrade, welche beim Glühen angewandt wurden.

¹ Vgl. BAILEY und HOPKINS, *Journ. chem. soc. Trans.* (1890) 269. Ebenso SCHÜTZENBERGER, veröffentlicht im *Am. J. Sc.* [3] 26. 65.

² Loc. cit.

³ *Journ. pr. Chem.* 26. 461.

⁴ *Proc. Am. Arts and Sc.* 25. 199.

Analyse von Kupferoxyd.

Die Gewichte sind auf den leeren Raum reduziert.

No. des Versuchs	CuO bei dunkl. Rotglut 550°±	CuO 750° ?	Gefund. Cu 400°±	Gefund. Cu 550°±	Gefund. Cu 750° ?	Atomgewicht des Kupfers O : Cu = 16 :
	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	
46	2.08491	—	—	1.66405	—	63.26
47	1.11936	1.11851	—	0.89355	—	zw. 63.29 u. 63.
48	1.06300	1.06253	[0.8490]	—	0.84831	„ 63.23 „ [63.1
49	1.91703	1.91656	—	—	1.52980	„ 63.20 „ 63.
50	2.62410	Im Vakuum geglüht	—	2.09560	—	63.44
Gesamt-Mittel						[63.37]

Das Mittel aus so wenig gleichwertigen Resultaten kann natürlicherweise keine wichtige Bedeutung haben, aber es ist interessant das Nahekomen an den alten Wert des Atomgewichtes hervorzuheben. Der hohe Wert, den Versuch 48 liefert, ist offenbar nur eine Ausgleichung verschiedener Fehler. In Versuch 48 und 49 sind die beiden einzigen, in denen beide Substanzen bis zu heller Rotglut erhitzt wurden, lieferten 2.97909 g Kupferoxyd 2.37811 g metallisch Kupfer. Wenn man aus diesen Zahlen das Atomgewicht des Kupfers berechnet, erhält man den Wert 63.313, welcher vergleichbar mit dem Resultat 63.312, das sich indirekt durch Synthese des Kupfersulfats ergab, und ferner mit der Zahl 63.346, welche durch HAMM festgestellt war. Die absolute Gleichheit der ersten beiden Zahlen muß dem Zufall zugeschrieben werden, da die Übereinstimmung der einzelnen Resultaten nicht vollkommen war.

Diese Resultate deuteten wiederum auf das Vorhandensein einer flüchtigen Verunreinigung im Kupferoxyd hin, aber kein Beweis wurde dafür beigebracht, daß die Verunreinigung vollkommen bei der Temperatur einer wirklich hellen Rotglut fortgetrieben war. Die Feststellung dieses Punktes sowohl wie die Natur der eingeschlossenen Substanz wurde ein Gegenstand von großer Wichtigkeit.

Prüfungen auf Verunreinigungen.

Die erste Annahme war die mögliche Einschließung einer geringen Wassermenge.¹ Um diese Voraussetzung einem Beweise zu unterwerfen, konnte man reines Kupferoxyd bei Rotglut trocknen u:

¹ Siehe MÜLLER-ERZBACH, *Jahresber.* (1885) 74.

vermittelt Kohlenoxyd reduzieren, wobei natürlich alles eingeschlossene Wasser in Freiheit gesetzt worden wäre und hätte gewogen werden können.

Das Kupferoxyd, welches bei Ausführung dieses Vorsatzes benutzt wurde, stammte noch aus der Untersuchung über den Sauerstoff. Es war in der gewöhnlichen Weise dargestellt worden. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure und Schwefelsäure bereitet, und nach einer vorläufigen Reinigung mit Kalilauge fing man das Gas über Wasser in einem Glas-Gasometer auf. Aus diesem Behälter wurde es durch sehr bedeutende Mengen von Kalilauge, dann über Chlorcalcium und rotglühenden Platinschwamm und endlich durch eine Schwefelsäureflasche und zwei Röhren mit Phosphorpentoxyd geleitet, bevor man es auf die zu reduzierende Substanz einwirken liefs.

In Versuch 53 — welchen man als typischen Versuch betrachten kann — wurden 15 g des Kupferoxydes, die in einer Hartglasröhre enthalten waren, bei Rotglut in einem Strom von reiner Luft 45 Minuten lang getrocknet. Ein kleines gewogenes Phosphorpentoxydrohr wurde nun mit dem Ende verbunden, und der Luftstrom wurde noch über eine Stunde hindurchgeleitet.

Gramm

Gewicht des Rohres vor dem Verbinden = 55.1920
 " " " nach " " = 55.1922

Die Temperatur änderte sich zwischen den beiden Wägungen von 15°.7 auf 16°.8, was eine Korrektion von — 0.001 für das letztere Gewicht nötig machte. Das Rohr nahm deshalb nur um $\frac{1}{10}$ Milligramm an Gewicht zu, ein Beweis, dafs das Kupferoxyd einen konstanten hygroskopischen Zustand erreicht hatte.

Während der nun folgenden Reduktion mit Kohlenoxyd wurde die Trockenröhre wieder mit dem Apparat verbunden. Vor der letzten Wägung des Rohres wurde alles Kohlenoxyd durch reine Luft ausgetrieben. Das Rohr wog 55.2177 g, was eine Zunahme von 0.0255 g oder 0.017 Procente des Gewichtes an Kupferoxyd anzeigt.

Zwei ähnliche Versuche führten zu gleichen Resultaten.

Reduktion des Kupferoxydes durch Kohlenoxyd.

Nummer des Versuchs	Angewandtes CuO	Gebildetes Wasser	Volum des Kohlenoxydes	Gewicht an Wasser für 10 Gramm CuO
	Gramm	Gramm	Liter	Gramm
51	6.90	0.0105	—	0.0152
52	20.00	0.0347	—	0.0173
53	15.00	0.0255	5.5	0.0170

Nichts in diesen Resultaten bewies, daß das Wasser nicht durch Oxydation von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen, die möglicherweise im Kohlenoxyd enthalten waren, gebildet war, und in der That bewies die weitere Untersuchung, daß es aus dieser Quelle stammte. Das metallische Kupfer aus dem letzten Versuch wurde sofort durch einen Strom von reiner trockener Luft oxydiert und noch einmal mit Kohlenoxyd reduziert. Vier Liter des Gases, welche zur Reduktion des teilweise rückoxydierten Kupfers verbraucht wurden, lieferten 19.3 Milligramm Wasser. Da dieses Wasser nicht wohl aus dem oxydierten Kupfer herkommen konnte, mußte es allein durch Verunreinigungen des Kohlenoxyds erhalten worden sein. Die Quantität stimmt nahe mit der Menge, 18.3 Milligramm, überein, welche man aus dem Volum des verbrauchten Gases auf Grundlage der vorhergehenden Resultate zu finden erwartet haben würde. In Anbetracht des Umstandes, daß die Gasvolumen nicht sehr genau gemessen waren, ist der Unterschied nicht größer, als der Versuchsfehler. Deshalb kann man mit Sicherheit schließen, daß das Kohlenoxyd etwa vier Hundertstel Procent Wasserstoff an Gewicht enthielt, daß aber das Kupferoxyd bei Rotglut keine merkliche Menge an Wasser zurückhielt.

Versuche 54 und 55. — Der Gedanke, daß etwas Kupfernitrat unzersetzt im Kupferoxyd zurückbleiben könne, ist augenscheinlich kein neuer, da fast jeder Forscher über diesen Gegenstand auf Salpetersäure in dem während der Reduktion gebildeten Wasser prüfte. Es schien indes möglich, daß die Salpetersäure ebensogut wie das Kupferoxyd reduziert werden könne, und daß deshalb jene Prüfung kein genügendes Kriterium zu sein brauchte. Demgemäß wurden 5 g Kupferoxyd in sehr reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst, und aus der Mischung wurden verschiedene Wassermengen nacheinander abdestilliert. Nach dem Einengen auf ein geringes Volum in einer Platinschale erwiesen sich die Destillate als neutral gegen Methylorange und als sauer gegen Phenolphthalein. Wenn man die Menge an Normal-Alkali, welche zur Neutralisation dieser Säuremenge nötig war, bestimmt hatte, fügte man Salzsäure hinzu, und die vorhandene Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat bestimmt. Da das Gewicht von Bariumsulfat (3.7 mg) nahezu der angewandten Menge an Alkali (0.39 ccm einer Zehntelnormallösung) äquivalent war, da ferner durch die empfindlichsten Reaktionen im Filtrat keine Salpetersäure gefunden wurde, und da eine sehr merkliche Menge an Kupfer sich daselbst nachweisen liefs, so kann man billigerweise

schliessen, das Kupfersulfat mechanisch in feinen Tropfen übergetrieben worden war. Ein zweiter Versuch lieferte gleiche Resultate; so weit diese Prüfung in Betracht kam, konnte keine Salpetersäure im Kupferoxyd gefunden werden.

Versuch 56. — Die Tendenz verschiedener Oxyde, selbst bei hohen Temperaturen Kohlensäure zurückzuhalten, ist wohlbekannt. Трудичум¹ hat beobachtet, das, um Kupferoxyd völlig von dieser Verunreinigung zu befreien, es nötig ist, dasselbe im Vakuum zu glühen. Um diesen Punkt zu prüfen, so weit er für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommt, wurde folgender Versuch angestellt. Nachdem zu 12 g Kupferoxyd eine geringe Menge Salpetersäure hinzugefügt worden war, wurde die Substanz allmählich auf Rotglut gebracht und 90 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten. Dann wurde das Material schleunigst in einen Kolben gespült, welcher mit einem verschlossenen Tropftrichter und zwei gebogenen Röhren versehen war. Eine der letzteren war mit zwei Proberöhren verbunden, welche eine klare Lösung von Baryumhydroxyd enthielten, und die zweite gestattete, einen gelinden Luftstrom durch den ganzen Apparat zu leiten. Bevor überhaupt Baryumhydroxyd oder Kupferoxyd eingefüllt wurden, befreite man natürlich alle Röhren und Kolben von Kohlendioxyd. Zum Schlusse liess man verdünnte gekochte Salzsäure in das Trichterrohr einfliessen, das Kupferoxyd wurde gelöst und die Lösung allmählich zum Sieden gebracht. Ein geringer bläulicher Niederschlag von Kupferhydroxyd erschien nach einiger Zeit in der ersten Proberöhre, während die zweite vollkommen klar blieb. Der Überschuss an Baryumhydroxyd in der ersten Röhre wurde schnell mit schwacher Salzsäure und Phenolphthalein neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Die Abwesenheit von Baryum in diesem Niederschlag bewies das Nichtvorhandensein von Kohlendioxyd im Kupferoxyd.

Um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, wurden 3.4 Milligramm Natriumkarbonat durch das Trichterrohr zu dem Kupferchlorid hinzugefügt. Diese Quantität lieferte nur ein Zehntel der Menge an Kohlensäure, welche nötig ist, den Unterschied zwischen den in Frage kommenden Atomgewichten des Kupfers zu erklären; aber sie brachte trotzdem einen schweren weissen Niederschlag in beiden neugefüllten Baryumhydroxyd-Röhren hervor. Bei der Untersuchung ergab der Niederschlag grosse Mengen an Baryum; deshalb

¹ *Chem. soc. Journ.* (1876) [2] 364.

war die Methode durchaus geeignet, zu beweisen, daß die Absorption von Kohlensäure durch Kupferoxyd nicht der Fehler war, um dessen Aufsuchung es sich handelte.

Versuch 57. — Obwohl es sehr unwahrscheinlich erschien, daß Kupferoxyd auch nur Spuren eines höheren Oxydes nach dem Glühen bei Rotglut enthalten könne, war ein Beweis dieses Punktes doch nicht vorhanden. Demgemäß wurden 4 g des Körpers mit reiner Salzsäure in einem Apparate gekocht, der dem letzteren ziemlich ähnlich war, und in welchem alle Verbindungen aus angeschmolzenem oder eingeschlifienem Glas bestanden. Die Dämpfe wurden durch einen Rückfluschkühler in Kugeln geleitet, welche mit einer starken abgekühlten Lösung von Jodkalium gefüllt waren. Die ganz geringe Jodmenge, welche nach einiger Zeit in Freiheit gesetzt wurde, ward vermittelst Natriumthiosulfat bestimmt. Diese Menge entsprach 0.05 Milligramm Sauerstoff, aber selbst das rührte unzweifelhaft von etwas Kupfer in den nicht kondensierten Tröpfchen her. Acht Zehntel Milligramm Kaliumdichromat, welche später dem Kupferchlorid beigelegt wurden, setzten auf einmal mehr als die doppelte Menge Halogen in den Kugeln in Freiheit: ein Beweis, daß die Methode für den Zweck richtig war. Die Resultate beweisen die Abwesenheit einer wesentlichen Menge eines höheren Oxydes oder oxydierten Stickstoffs im gewöhnlichen Kupferoxyd.

Bestimmung von eingeschlossenen Gasen.

Nach so vielem negativen Beweismaterial blieb als einzige Voraussetzung, welche die Abweichung im Atomgewicht des Kupfers, wie es sich aus dem Kupferoxyd ableitete, erklären konnte, nur übrig, daß der Körper Gase einschloß. Der Gedanke ist keineswegs neu. Schon im Jahre 1842 zeigten ERDMANN und MARCHAND,¹ daß wenigstens eine geringe Luftmenge von der Substanz kondensiert war. Im Jahre 1868 fanden FRANKLAND und ARMSTRONG,² daß Kupferoxyd, welches aus dem Nitrat dargestellt war, sowohl Kohlensäure wie Stickstoff enthält. HILDITSCH³ stellt fest, daß Sauerstoff von Kupferoxyd bei Rotglut eingeschlossen wird, und bringt die Wirkung dieser Verunreinigung für das Atomgewicht des Sauerstoffs in Rechnung, ohne

¹ *Journ. pr. Chem.* **26**, 461.

² *Chem. Soc. Journ.* **21**, 89, 93 (1868).

³ *Chem. News.* **49**, 37 (1884).

überhaupt irgendwelche experimentelle Daten anzuführen. Neuerdings hat MORLEY¹ gefunden, daß Kupferoxyd im leeren Raum langsam ein Gas abgibt. Es ist eine bemerkenswerte Thatsache, daß Kupferoxyd fast ebenso brauchbar ist wie ein Platin, um das Stofsen während des Siedens zu vermeiden.

Die einfachste und sicherste Methode, um ein eingeschlossenes Gas in Freiheit zu setzen, ist die, das Kupferoxyd vollständig in einer reinen Säure aufzulösen. Es ist auf keine Weise sicher, daß unbestimmtes Erhitzen im leeren Raum das Ziel erreichen lassen würde. Verschiedene Arten von Apparaten, welche mehr oder weniger für den vorliegenden Zweck geeignet waren, wurden der Reihe nach konstruiert, und mit ihrer Hülfe wurde bewiesen, daß manche Proben von Kupferoxyd bedeutende Mengen eines gasförmigen Körpers einschliessen. Nahezu fünfzig Bestimmungen wurden ausgeführt.

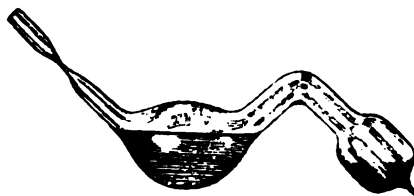


Fig. 1

Gemäß der ersten Methode wurde ein Rohr von der Form, wie sie Fig. 1 zeigt, am Ende mit frisch geglühtem Kupferoxyd, und im mittleren Teile mit reiner ausgekochter Schwefelsäure gefüllt. Nachdem das Ganze vollkommen mit Hülfe einer SPRENGEL'Schen Pumpe luftleer gemacht worden war, liefs man die Flüssigkeit mit der festen Substanz in Berührung kommen, und das augenscheinlich in Freiheit gesetzte Gas wurde ausgepumpt und gemessen. Aber der Vorgang war natürlich nur ein recht oberflächlicher, und kein langes Stehen oder heftiges Schütteln konnte eine vollständigere Umsetzung herbeiführen. Drei Versuche zeigten an, daß wenigstens eine geringe Gasmenge, welche hauptsächlich Stickstoff zu sein schien, in Freiheit gesetzt wurde. Da es schwer zu entscheiden war, wie viel Kupferoxyd damit verbunden gewesen, liefs man diese Methode fallen.

Hiernach wurde verdünntere ausgekochte Schwefelsäure angewandt; und der Apparat wurde nach dem Auspumpen, aber vor

¹ *Amer. J. sc.* 41, 231. März 1891.

dem Mischen von Säure und Base, zugeschmolzen. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade digeriert, bis die Einwirkung nah oder ganz vollendet war. Man fand, daß die Beendigung der Reaktion bedeutend erleichtert wurde durch heftiges Schütteln in dem Moment, wenn die Säure auf das Kupferoxyd gegossen wurde, weil die Substanzen sonst unvermeidlich eine harte Kruste bildeten, welche sehr langsam auflöste. In einem oder zwei Fällen wurde eine geringe Menge von unverändertem Kupferoxyd gewogen und von der ursprünglichen Quantität abgezogen.

Die auftretende Gasentwicklung war im Anfang sehr heftig, aber diese Heftigkeit kann teilweise eine Folge des Siedens gewesen sein, welches vielleicht durch die chemische Reaktionswärme hervorgerufen war. Die Röhren wurden unter ausgekochtem Wasser oder Quecksilber geöffnet und das Gas mit Hilfe HEMPELScher Büret analysiert, welche für Genauigkeit bei Benutzung sehr geringer Gas Mengen etwas abgeändert waren. Die Menge des Gases, welche durch Kalilauge nicht absorbiert worden war, wohl aber von Pyrogallol absorbiert wurde, ist in der unten angeführten Tabelle als Sauerstoff angegeben. Der Rest, welcher sich nicht verbrennen liess, erlitt keine Volumverminderung nach Hinzufügung von Sauerstoff und erschien vollkommen indifferent; deshalb bestand er unzweifelhaft aus Stickstoff. Um die Pyrogallol-Lösung zu prüfen, wurden von Zeit zu Zeit Luftanalysen angestellt, und zwar mit befriedigenden Resultaten. Die Volumina wurden natürlich für Temperatur und Druck sowohl, wie für die Tension des Wasserdampfes korrigiert, bevor das Gewicht der Gase berechnet wurde. Die einzelnen Umstände wichen so wenig von dem Mittel, 24° C und 760 mm, daß eine Angabe dieser Daten unwesentlich erscheint.

Der Einschluss eines indifferenten Gases durch Kupferoxyd ist eine so auffallende Erscheinung, daß mehrere Versuche nötig waren, um Überzeugung zu verschaffen. Verschiedene Probeversuche wurden angestellt, um die Abwesenheit gelöster Luft in der Säure festzustellen. Der Umstand, daß nur eine sehr geringe Gasmenge im zweiten Versuch entwickelt wurde, ist ein gleichfalls wertvoller Beweis für diese Thatsache.

Die in Versuchen 58, 63 und 64 benutzte Substanz war vier Jahre alt, während das in Versuchen 59, 65, 66 und 67 angewandte Material frisch dargestellt worden war. Beide Proben waren aus Kupferoxynitrat bereitet, dagegen war die in Versuch 61 benutzte durch kaustisches Alkali gefällt worden. Die Röhren in No. 64

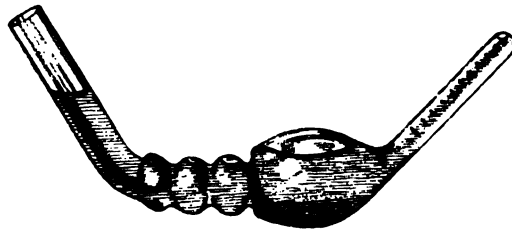
67 wurden unter Quecksilber geöffnet. In No. 64 war das Kupferoxyd 48 Stunden lang nach dem Glühen abgekühlt, während das Oxyd in No. 66 noch sehr heifs in das Rohr eingefüllt wurde.

Eingeschlossenes Gas im Kupferoxyd.

Erste Versuchsreihe.

Nummer des Versuchs	Gewicht von Kupferoxyd	Beim Glühen angewandtes Gefäß	Grad des Glühens	Unkorrigiertes Volum des entwickelten Gases	Volum von O ₂ für 1g CuO	Volum von N ₂ für 1g CuO	Gewichtsprocente an Gas in CuO
	g			ccm	ccm	ccm	
58	4.35	Porzellan	Dunkl. Rotglut	2.70	0.03	0.59	0.075
59	3.12	Dopp. Platintiegel	Helle Rotglut	0.30	0.01	0.09	0.012
60	Leer	—	—	0.10	—	—	—
61	1.20	—	Nicht geglüht	3.5 CO ₂	Spur	Spur	—
62	Leer	—	—	0.10	—	—	—
63	1.20	Porzellan	Dunkl. Rotglut	0.73	0.03	0.58	0.073
64	2.20	"	"	1.34	0.03	0.58	0.073
65	2.00	"	"	0.8 ±	Spur	0.40	0.05 ±
66	3.20	Dopp. Platintiegel	"	1.70	0.05	0.48	0.064
67	2.10	Porzellan	"	1.13	0.00	0.53	0.065

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt, weil man eine neue Methode gefunden hatte, welche weit weniger beschwerlich und weit direkter in ihrer Ausführung war. Gemäß der neuen Methode wurde das zu analysierende Kupferoxyd in ein Gefäß gebracht von der Form, wie sie Fig. 2 zeigt. Nachdem die Kugeln nahezu mit



Figur 2.

vollkommen ausgekochtem, warmem Wasser gefüllt waren, wurde der offene Mund des Gefäßes mit einer Luftpumpe verbunden, um jede mechanisch anhaftende Luft zu entfernen. Das Wasser wurde gewöhnlich mehrere Minuten lang unter vermindertem Druck zum

Sieden gebracht. Dann liefs man die Luft wieder ein, und das Gefäfs wurde ganz mit reinem ausgekochten Wasser angefüllt, für welchen Zweck es senkrecht aufgestellt wurde. Wenn man das Gefäfs wieder in seine gewöhnliche Lage gebracht hatte, wurde durch ein feines Trichterrohr Säure so hinzugefügt, dafs sie auf einmal auf das Oxyd einwirkte. Ein kurzer Glasstab in der grofsen Kugel, sowie fortwährendes Schütteln verhinderten die Bildung von Krusten.

In den am sorgfältigsten ausgeführten Versuchen wurden sowohl die Schwefelsäure wie das Wasser ausgekocht, aber wiederholte Prüfungen zeigten, dafs diese Vorsichtsmafsregel unnötig war. In einem Kontrollversuch entwickelten sogar gewöhnliches destilliertes Wasser und Schwefelsäure nur etwa ein Tausendstel Kubikcentimeter an Gas, während ausgekochtes Wasser, welches unabänderlich in den Bestimmungen benutzt wurde, mit ungekochter Schwefelsäure keine Spur auch nicht der feinsten Blasen lieferte.

Das bei der Lösung des Kupferoxydes entwickelte Gas sammelte sich hauptsächlich in der gröfsten Kugel an. Die Menge, die sich in den kleineren Kugeln sammelte, nahm ab im Verhältnis der wachsenden Entfernung von der ersteren, und nur eine ganz geringe Menge ging durch den offenen Mund verloren. Das Gas wurde in dem rechtsstehenden graduierten Rohr gemessen oder für die Analyse durch eine an demselben Ende befestigte Kautschuckverbindung abgezogen.

Der Apparat wurde späterhin modifiziert, um den geringen Verlust durch den offenen Mund zu vermeiden. Er bestand dann aus einem kleinen verschlossenen Kolben mit zwei konzentrischen Trichter- röhren und einem Leitungsrohr, welches mit einer Kautschukver- bindung und einem Quetschhahn verschlossen war. Nachdem der ganze Apparat durch das weitere Trichterrohr mit ausgekochtem Wasser angefüllt worden, wurde das engere mit reiner Schwefel- säure gefüllt und schnell ins Innere des weiteren gebracht. Es ist klar, dafs nach dem Neigen des Kolbens der Verlust kleiner Bläschen auf ein Minimum hatte reduziert sein müssen, während der geringe ringförmige Raum zwischen den Trichterröhren völlig genügte, das angesetzte Wasser heraustreten zu lassen. Das Gas wurde für die Analyse unschwer durch das Leitungsrohr abgezogen, welches den glatten Kautschukstopfen gerade durchdrang.

Verschiedene Arten von Kupferoxyd wurden untersucht. **Material**, welches aus dem Karbonat oder durch Fällung aus dem Sulfat

erhalten worden war, entwickelte wenig oder kein Gas, wodurch es einen vortrefflichen Beweis für die Reinheit von Säure und Wasser erbrachte. Demgemäß wurden mit solchem Material von Zeit zu Zeit Kontrollversuche angestellt. Unter sonst gleichen Umständen wurde um so mehr Gas entwickelt, je reiner das Oxyd war; feste Verunreinigungen, wie Alkalisalze, schienen teilweise den Gaseinschluss zu verhindern.

Die Gasvolumina sind ohne jede Korrektur gegeben, da Temperatur und Druck so nahezu konstant blieben, daß die Beobachtungen nicht verzeichnet sind. Die folgende Tabelle beabsichtigt nur, die Grundlage zu bilden für eine annähernde Vergleichung. Das Gas wurde häufig analysiert mit ähnlichen Resultaten, wie die oben aufgeführten. Die Resultate bestätigen die der vorhergehenden Reihe.

Eingeschlossenes Gas in Kupferoxyd. — Zweite Reihe.

Nummer des Versuchs	Natur des Kupferoxydes	Gewicht des CuO	Hitzegrad und Zeit des Glühens	Volum des entwickelten Gases	Gewichtsprocente Gas in CuO	Bemerkungen zur Methode
68	Kontrollversuch	g	—	ccm	—	H ₂ SO ₄ + H ₂ O
69	"	—	—	0.00	—	" "
70	Gefällt	1.00	Dunkle Rotglut	0.10	0.011	Kugeln
71	"	1.60	" "	0.20	0.013	"
72	Aus Karbonat	1.50	Dunkle Rotglut	0.07	0.006	Kugeln
73	" "	2.00	do. d. Luft ausges.	0.10	0.006	"
74	Rohprodukt des Handels, enthielt Kuprooxyd	3.00	Nicht geglüht	0.70	0.026	Kugeln
75		8.00	Dunkle Rotglut	2.00	0.028	Kolben
76		7.00	Nicht geglüht	2.00	0.032	Ander. Gefäß
77	Aus Karbonat	1.50	Dunkle Rotglut	0.05	0.003	Kolben
78	Sechs Versuche mit CuO, dargestellt durch Einwirkung von CuO auf Cu(NO ₃) ₂ und nachheriges Glühen des basischen Nitrates	1.70	Sehr mälsig	0.34	0.023	Kolben
79		3.20	D. Rotglut 3 Std.	1.03	0.036	"
80		1.20	" " 7 "	0.25(?)	0.023(?)	"
81		1.70	Helle Rotglut	0.09	0.006	"
82		2.00	Dunkle Rotglut	0.26	0.015	Ohne Anwendung der Pumpe
83		2.00	" "	0.73	0.041	

Nr. des Versuchs	Natur des Kupferoxydes	Gewicht des CuO	Hitzegrad und Zeit des Glühens	Volum des entwickelten Gases	Gewichtsprocente Gas in CuO	Bemerkungen zur Methode
84	Nach HAMPES Meth.	0.29	310°; 2 Stunden	0.17	0.050	Kugeln
85	" " "	1.10	" "	0.30	0.035	"
86	" " "	1.82	600°; 2 "	1.35	0.084	Kolben
87	" " "	0.39	700°; 1/4 "	0.30	0.087	Kugeln
88	" " "	0.50	600°; 1 "	0.33	0.077	"
89	" " "	0.60	600°; 4 "	0.41	0.079	"
90	" " "	0.61	" 4 "	0.36	0.070	HCl benutzt
91	" " "	0.44	" 4 "	0.29	0.079	Kugeln
92	Neue Darstellungsw.	2.00	700°; 3/4 "	1.37	0.080	Siehe unten
93	" "	2.98	600°; 2 "	2.12	0.082	Kolben
94	" "	0.98	Siehe unten	0.75	0.088	Siehe unten
95	" "	0.50	900°; 1 Stunde	0.17	0.039	
96	{ Aus Karbonat, dargestellt aus dem Nitrat }	0.65	600°; 1 Stunde	0.09	0.016	
97		0.50	290°	0.10	0.023	
98	{ Aus dem Karbonat des Handels }	1.00	600°; 1 Stunde	0.10	0.011	
99		0.75	" 1 "	0.03	0.004	
100	Drahtform	1.00	—	0.01±	0.001±	Enthielt Cu ₂ O

Die oben verzeichneten höheren Temperaturen sind annähernd geschätzte Werte; 600° zeigt dunkle Rotglut an, 700° mittlere und 900° sehr helle Rotglut. Im Versuch 92 wurde das Oxyd auf die höchste Temperatur erhitzt, welche durch eine BERZELIUSsche Spiritlampe erhalten werden konnte. In No. 94 wurde das Material anderthalb Stunden lang in der BERZELIUS-Lampe erhitzt und dann eine Stunde lang in einem Glasrohr im Sauerstoff. Das Oxyd wurde noch warm in den Kugelapparat gebracht. Es entwickelte beim Lösen 0.088 Procent Gas, wovon ein Achtel Sauerstoff war. Im 90. Versuch wurde zur Lösung des Oxydes Salzsäure verwandt.

Die zwei Reihen der Bestimmungen, welche vielleicht reicher an Zahl als nötig sind, ergaben die folgenden wichtigen Thatsachen:

Erstens, daß Kupferoxyd, welches nach HAMPES Methode durch Verglühen des Oxynitrate dargestellt war, vier bis fünf Mal sein Volum an eingeschlossenem Gas enthielt (No. 58, 63—67, 84—94).

Zweitens, daß das Glühen des Oxydes bei sehr heller Rotglut imstande war, einen Teil dieses Gases zu verjagen. Die erforderliche

Temperatur war trotzdem beträchtlich höher, als die augenscheinlich von HAMPE angewandte (No. 59, 81 und 95).

Drittens, dafs über eine gewisse Grenze hinaus die Zeit des Glühens keinen bedeutenden Unterschied hervorruft (No. 86—91).

Viertens, dafs das Gas beim Erkalten nicht von der Luft absorbiert wurde (No. 64, 65, 66 und andere).

Fünftens, dafs Proben von Kupferoxyd, welche auf verschiedenen Wegen dargestellt worden waren, sehr verschiedene Mengen an Gas enthielten. Es ist eine seltsame Thatsache, dafs Material, welches nur auf 300° erhitzt worden war, weniger gasförmigen Stickstoff enthielt, als das, welches bei höherer Temperatur geglüht ward. In diesem Falle kann der Stickstoff noch in der gebundenen Form vorhanden gewesen sein (No. 78, 79, 84, 85).

Eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen mufste natürlich hypothetisch bleiben und soll gegenwärtig nicht versucht werden

Um den direkten Zusammenhang zwischen dem angegebenen Gewichtsverlust beim Erhitzen von Kupferoxyd und der Menge an Gas herauszufinden, welches der Körper zurückhielt, wurde der folgende Versuch angestellt:

Versuch 101. Kupferoxyd, welches bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war, wurde in einem doppelten Platintiegel bei heller Rotglut geglüht.

	Gramm
Gewicht des Platintiegels	= 18.0889
„ „ Tiegels + CuO, nach 2½ St. dunkler Rotglut	= 19.65852
„ „ „ „ nach 4 weiteren Stunden do.	= 19.65846
Nach dem Glühen bei sehr heller Rotglut (20 Min.) ..	= 19.6574
„ „ „ „ „ „ „ (50 Min. länger)	= 19.6571
Gesamter Gewichtsverlust	= 0.0014

Ein Gramm dieser Probe enthält, wie gezeigt wurde, 0.00081 g an eingeschlossenem Gas vor dem Glühen, und 0.00039 g nach demselben (Versuche 86 bis 95). In der oben angewandten Substanzmenge entspricht dieser Unterschied einem Gewichtsverlust von nahezu 0.0007 g oder etwa der Hälfte des beobachteten. Der Rest des Verlustes mag auf eine teilweise Reduktion des Oxydes zurückzuführen sein. (Vgl. S. 202.)

Versuch 102. Um festzustellen, ob Erhitzen von Kupferoxyd im leeren Raum irgend eine bedeutende Entwicklung von Stickstoff

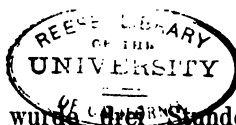
hervorrief, wurden 6 g Kupferoxyd in einem Glasrohr mit der größten Sorgfalt getrocknet, genau der Weise von HAMPE, und in der Luft gewogen. Das eine Ende des Rohres wurde dann zugeschmolzen, das andere wurde mit einer SPRENGEL'Schen Pumpe verbunden, und das Ganze wurde eine halbe Stunde lang auf etwa 500° C. erhitzt. Nach dem Zuschmelzen und Wägen betrug der Gewichtsverlust, wie man fand, 4.4 Milligramm. Die Menge der entzogenen Luft fand man durch Öffnen des Rohres unter ausgekochtem Wasser, welches es vollkommen anfüllte. Das Gewicht an Wasser, auf 4° reduziert, betrug 3.48 g, während die Temperatur und der Druck der Luft zur Zeit der Wägung des ausgepumpten Rohres 24° C., beziehungsweise 754 mm betrug. Demnach mußte das Gewicht der entzogenen Luft 4.1 Milligramm gleichgekommen sein, oder nur 0.0003 g weniger, als der Gewichtsverlust, der tatsächlich beobachtet wurde. Deshalb konnte das Kupferoxyd bei der beschriebenen Behandlungsweise nicht mehr als 0.005% seines Gewichtes verloren haben.¹ Das feuchte Kupferoxyd lieferte beim Lösen in Säuren annähernd das gewöhnliche Volum an Stickstoff; doch wurde keine sehr genaue Messung angestellt.

Es ist gesagt worden, daß diese Versuche nur zum Zwecke einer annähernden Vergleichung angestellt waren. Da es möglich schien, eine entsprechende Korrektion für das Atomgewicht des Kupfers, wie es sich aus dem Oxyd ableitet, anzubringen, wurde es von Wichtigkeit, eine genauere Reihe von Bestimmungen auszuführen. Das Kupferoxyd, das in diesen Endversuchen verwendet wurde, repräsentierte drei verschiedene Arten, ähnlich oder identisch mit denen, die in No. 43, 45, 48 und 49 benutzt waren.

Eingeschlossenes Gas in Kupferoxyd. — Dritte Versuchsreihe.

Nummer des Versuchs	Ange- wandtes CuO	Entwickeltes Gas (Apparat)	Tempera- tur des Gases	Luftdruck	Gewichts- procente Stickstoff in CuO	Gewichts- procente Sauerstoff in CuO
	Gramm	ccm	Grad C.	mm		
103	1.84	1.38 (Kugeln)	25°	757	0.080	0.003
104	1.80	1.55 (Kolben)	22°	763	0.094	0.004
105	1.30	1.10 (Kugeln)	24°	760	0.090	0.004
Mittel					0.088	0.004

¹ In Versuch 50 war die Temperatur des Glühens um einiges höher.



Das Kupferoxyd der letzten Bestimmung wurde ~~zwei~~ Stunden lang im Luftstrom geglüht und 20 Minuten lang im Sauerstoffstrom, und zwar bei mittlerer Rotglut. Es war unmöglich, festzustellen, ob die Substanz Gewichtskonstanz erreicht hatte, da das schwer-schmelzbare Glasrohr, in welchem das Glühen vorgenommen wurde, sehr bedeutend durch die Hitze angegriffen wurde.

Wie zu erwarten war, enthielt das ganz reine Kupferoxyd, das in diesen Versuchen zur Verwendung kam, eine etwas grössere Menge an eingeschlossenem Gas, als das weniger sorgfältig dargestellte Material der früheren Versuche. Da die letzteren Substanzproben denen, die zur quantitativen Analyse des Kupferoxydes verwandt waren, genau glichen, so ist es angemessen, daß die letztere Korrektur auf jene quantitativen Resultate angewandt werde. Die 2.97909 g Kupferoxyd, welche in Versuch 48 und 49 (Seite 192) verwandt wurden, mußten 0.00276 g an eingeschlossenem Gas enthalten haben. Das heißt so viel als 2.97633 g reines Kupferoxyd entsprechen 2.37811 g metallischem Kupfer. Die Differenz zwischen diesen Gewichten giebt jetzt das wirkliche Gewicht des gebunden vorhandenen Sauerstoffs an. Das Atomgewicht des Kupfers nach dieser Grundlage findet man leicht als 63.605.

Wenn man die indirekten Resultate aus der Synthese von Kupfersulfat auf dieselbe Weise korrigiert (S. S. 192), erhält man die Zahl 63.603. Zieht man das Mittel aus diesem Resultat und dem unmittelbar vorher gegebenen, findet man den Wert 63.604 als ein Mittel von fünf Bestimmungen, welche zwei gänzlich verschiedene Methoden umfassen.

Da es unmöglich ist, die Gasmenge, welche HAMPES Kupferoxyd einschloß, genau zu erkennen, so wird die Korrektur seiner Resultate nicht versucht werden. Der Rückstand, den Kupfersulfat nach dem Glühen hinterläßt, kann kaum irgendwelchen Stickstoff erhalten; und diese Voraussetzung erklärt mehr als genügend den Unterschied zwischen den Resultaten von BAUBIGNYS Analysen und der vorliegenden Synthese von Kupfersulfat (S. S. 190).

Unter Hinweis auf die anderen Arbeiten über das Atomgewicht des Kupfers ist es augenscheinlich, daß nahezu alle Abweichungen erklärt worden sind. Ein Teil der Arbeit von MILLON und COMAILLE bestand darin, daß das durch die Reduktion von Kupferoxyd gebildete Wasser gewogen wurde; der Grund für das niedrige Resultat dieses Teiles ihrer Arbeit ist selbst jetzt noch nicht klar, aber zur Zeit würde eine Diskussion über die möglichen Ursachen ihres Fehlers

unangebracht sein. SHAW'S neue Resultate, welche sich früher unter die höchsten der beobachteten Werte einreihen, erscheinen nun unter den niedrigsten.

Es ist klar, daß der Einschluss von Stickstoff durch Kupferoxyd einen sehr bedeutenden Einfluss auf Versuche geübt haben mußte in welchen Sauerstoff bestimmt wurde durch den Gewichtsverlust von Material, das durch Glühen des basischen Nitrates dargestellt war, vornehmlich in der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes nach der Methode von DUMAS. Wenn das Oxyd durch Glühen des Metalles in Sauerstoff erhalten wurde, ist die Korrektur natürlich unanwendbar. Unglücklicherweise haben die meisten Forscher über diesen Gegenstand es unterlassen, den Ursprung ihres Kupferoxydes festzustellen. Das Präparat, das in den späteren Versuchen von ERDMANN und MARCHAND¹ benutzt worden war, muß Stickstoff enthalten haben; und es soll daran erinnert werden, daß die zweite Reihe ihrer Resultate einen weit höheren Endwert ergab als die erste.

In Hinsicht auf die Korrektur ist es bemerkenswert, daß das resultierende Atomgewicht für Sauerstoff in diesem Falle nicht einmal höher als 16 war; denn die Korrektur ist etwa fünf Mal so groß als die Menge, die nötig ist, um den Unterschied zwischen 15.87 und jener Zahl zu erklären. Infolge einer Verschiedenheit entweder in der Darstellungsweise oder in der Temperatur des Glühens muß das Oxyd, das von ERDMANN und MARCHAND benutzt wurde, weit weniger Stickstoff enthalten haben, als die in Versuchen 103—105 gefundene Menge; oder irgend ein anderer entgegengesetzter Fehler muß diesen teilweise ausgeglichen haben. In Anbetracht der Entlegenheit aller dieser Versuche ist eine gegenwärtige Diskussion der Resultate überflüssig; aber die Schlussfolgerungen sind wenigstens genügend, einen ernstlichen Zweifel auf die Tauglichkeit des Kupferoxydes als eine quantitative Sauerstoffquelle zu werfen, ebenso wie auf die Aufrechthaltung des gegenwärtigen niedrigen Atomgewichtes dieses Elementes. Die Gegenwart von Stickstoff konnte die Resultate von KEISER oder die kürzlich hier erhaltenen nicht ernstlich beeinflussen; und es ist klar, daß das von NOYES benutzte Material kein eingeschlossenes Gas enthalten haben konnte.

¹ *Journ. pr. Chem.* 26, 461.

Die Benutzung von Kupferoxyd, das aus dem Nitrat dargestellt ist, muß auch einen bedeutenden Fehler in organische Stickstoffbestimmungen nach der Methode von DUMAS einführen, wie FRANKLAND und ARMSTRONG schon festgestellt haben. Die gewöhnliche „Drahtform“ des Kupferoxydes ist dieser Ursache einer Ungenauigkeit überhaupt nicht unterworfen.

In der nächsten Zukunft sollen andere Oxyde in diesem Laboratorium hinsichtlich ihres möglichen Gaseinschlusses untersucht werden.

IV. Über typisches Kupfer.

Es ist bemerkt worden, daß die meisten Schlußfolgerungen, welche in der vorliegenden Abhandlung beschrieben sind, auf elektrolytisches Kupfer bezogen wurden. Ob solches Kupfer das typische Element darstellt oder nicht, ist eine höchst wichtige Frage, aber sie läßt sich unglücklicherweise hier nicht endgültig beantworten.

Manche Autoritäten haben den Gegenstand erörtert;¹ und sowohl Schwefel wie eingeschlossene Gase sind in dem auf diesem Wege dargestellten Metall gefunden worden. HAMPE hat gezeigt, daß die gelegentliche Gegenwart von Schwefel wahrscheinlich die Folge von kleinen Tröpfchen der Lösung ist, die zwischen der Elektrode und dem Niederschlag eingeschlossen waren. So oft in der vorliegenden Untersuchung reines Kupfer dargestellt werden sollte, wurde das Metall stets von der Schale abgestoßen, um einem solchen Einschluß vorzubeugen. Zur Bestimmung von Kupfer, das schon in Lösung war, wurde der Strom jedesmal so schwach wie möglich genommen, um die Gelegenheit zu Fehlern zu vermeiden. Außerdem soll daran erinnert werden, daß dabei ein geringer Verlust besser war, als eine Zunahme während der Elektrolyse.

Der Einschluß an Gasen ist mindestens sehr gering. Um den Fehler aus dieser Ursache auf ein Minimum zu reduzieren, wurde der Tiegel, welcher die negative Elektrode bildete, gewöhnlich vorher mit Kupfer überzogen, damit die anfängliche und die endliche Oberfläche demselben Fehler ausgesetzt sein möchte. Um die Menge an flüchtiger Substanz, die durch elektrolytisches Kupfer absorbiert wurde, zu bestimmen, wurden sehr dünne Streifen im Wasserstoffstrom geblüht mit folgenden Resultaten:

¹ SORET, *Compt. rend.* 107, 733, 108, 1298; HAMPE loc. cit; ferner MACINTOSH, CLASSEN, FOOTE, SMITH und manche andere.

		Gramm
107	0.80565 g verloren	0.00005
108	0.67724 „ „	0.00004
109	1.24158 „ „	0.00004
110	0.80712 „ „	0.00001
111	1.00616 „ „	0.00003
	In Mittel verlor 1 g	0.00003

Diese Korrektioꛀ ist zu gering, um in Rechnung gebracht zu werden, selbst unter der Voraussetzung, daſs die oben erwähnte Fällungsweise ihre Anwendung nicht unnötig machte. Die Menge an Wasserstoff, die selbst durch Kupfer, welches aus dem Oxyd reduziert wurde, absorbiert wird, ist auſerordentlich gering. ERDMANN und MARCHAND fanden, daſs ein Gramm Kupfer drei Hundertstel Milligramm an Wasserstoff absorbierte, und DUMAS' Resultate waren im wesentlichen die gleichen.¹ HAMPE war nicht im stande, eine Spur des Gases in dem Kupfer zu finden, welches aus seinen Versuchen zurückblieb. Während diese Korrektioꛀ einen merklichen Einfluss auf das alte Atomgewicht des Sauerstoffs ausüben kann, vermag sie das Atomgewicht des Kupfers nicht ernstlich zu beeinflussen.

Keine Darstellungsweise von reinem Kupfer ist aufgeführt worden, welche nicht für mögliche Einwände offen steht; die vorliegende Art der Berechnung hat den Vorteil der Einfachheit. Ferner zeigen die Resultate der Analysen von Kupfersulfat, wenn sie nicht im geheimen irgend einen unbekanntem Fehler an sich tragen, daſs elektrolytisches Kupfer nicht sehr von dem typischen Element verschieden sein kann, wie es in Verbindungen vorkommt, sonst würde die Summe der Resultate nicht so nahezu 100 Procent sein. Auſerdem liefert Kupferoxyd im wesentlichen identische Resultate, ob es nun durch Reduktion, oder durch Elektrolyse analysiert wird. Es muſs daran erinnert werden, daſs, während ein Teil des Kupfers, das in den vorliegenden Versuchsreihen zur Verwendung kam, vom Lake Superior stammte, der gröſsere Teil aus „chemisch reinem“ deutschen Kupfersulfat dargestellt war. Irgend eine unbekannte konstante Verunreinigung mag alle die Präparate beeinträchtigt haben, aber das vorliegende Beweismaterial scheint zu erweisen, daſs reines elektrolytisches Kupfer ein ebenso gut definierter Körper

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 189, 205. Siehe ferner THUDICHUM und HALL, *Jahresber.* (1876) 966, und JOHNSON, *Jahresber.* (1878) 286.

ist, wie die meisten der anderen „Elemente“, auf welche unsere Atomgewichte bezogen sind.¹ Eine ausführlichere Vergleichung von Kupfer aus verschiedenen Ursprüngen und verschiedenen Darstellungsweisen würde nichtsdestoweniger von beträchtlichem Interesse sein.

V. Zusammenfassung der Resultate, 1887—1891.

Das Atomgewicht des Kupfers.

O = 16.000.

Beziehung:	Elf Bestimmungen	Resultat:
I. 2Ag : Cu	Elf Bestimmungen	63.601
II. 2AgBr : Cu[Br ₂]	Drei „	63.609
III. 2Ag : Cu[Br ₂]	Drei „	63.605
IV. [CuSO ₄ — Cu] : Cu	Drei „	63.593
V. Na ₂ CO ₃ : Cu	Sieben „	63.600
VI. Na ₂ SO ₄ : Cu	Vier „	63.607
VII. Na ₂ CO ₃ : [CuSO ₄ — SO ₄]	Zwei „	63.621
VIII. Na ₂ SO ₄ : [CuSO ₄ — SO ₄]	Drei „	63.641
IX. BaSO ₄ : Cu	Eine „	63.603
X. BaSO ₄ : [CuSO ₄ — SO ₄]	Eine „	63.625
XI. [CuO — Cu] korrigiert : Cu	Fünf „	63.604
Gesamtmittel aus den elf Reihen:		63.610
„ „ „ 43 Bestimmungen:		63.606

Von diesen Resultaten sind fünf — nämlich I, II, III, V und VI — unvergleichlich viel vertrauenswürdiger, als die anderen. Ihre Berechnung umfaßt nur sehr genau bestimmte Elemente, und sie werden am wenigsten betroffen durch eine gegebene Änderung in den Molekulargewichten der Grundlagen der Berechnung. Ihre Versuchsfehler sind weit geringer, als die irgend einer anderen Reihe, und sie umfassen die einfachsten und direktesten Vorgänge und verlangen die geringste Zahl nötiger Korrekturen. Die Resultate ergaben sich in keinem Falle aus der nicht einwandfreien Differenzrechnung. Endlich ist eine jede der fünf Reihen völlig unabhängig von dem Gewichte irgend einer Kupferverbindung. Diese Gründe bilden eine genügende Veranlassung, diese Resultate von den anderen abzusondern.

¹ GRÜNWALD und BRAUNER sind unabhängig voneinander zu dem Schlusse gekommen, daß Kupfer eine Verbindung ist. Wenn das der Fall ist, muß die Verbindung eine sehr beständige sein. Siehe *Chem. Soc. Ergänzungen* (1890) 434.

Ausgewählte Versuchsreihen.

Beziehung	Zersetztes Salz	Für O = 16.000 Cu
I. 2Ag : Cu	AgNO ₃	63.601
II. 2AgBr : Cu	CuBr ₂	63.609
III. 2Ag : Cu	CuBr ₂	63.605
V. Na ₂ CO ₃ : Cu	CuSO ₄	63.600
VI. Na ₂ SO ₄ : Cu	CuSO ₄	63.607
Endmittel :		63.604

Wenn für Sauerstoff 15.96 angenommen wird, wird Kupfer-
Für Sauerstoff = 15.87 sinkt der Wert auf 63.09.

Die mathematische Besprechung dieser Resultate ist un-
weil sie ein übertriebenes Bild von der Genauigkeit des Er-
liefert. Der wirkliche wahrscheinliche Fehler dieses Mittels
mehr abhängig von der chemischen Reinheit des elektro-
Kupfers, als von dem nur mechanischen oder experimenteller
mit dem allein die Theorie der kleinsten Quadrate zu
befugt ist.

Es ist augenscheinlich, daß eine jede der Methoden 1
kommener Untersuchung schon längst eine ziemlich genaue
des Atomgewichtes herbeigeführt haben würde. Man ka-
nicht entschieden genug gegen die Anhäufung von unvoll-
oder sorglos erhaltenen Daten wenden, denn solche Daten
nicht nur Unsicherheit und Verwirrung für die Gegenwart,
sondern auch in der Zukunft gesteigerte Arbeit für einen
der die Versuche wiederholt.

In der vorliegenden Untersuchung wurde von jeder
angenommen, daß sie einen konstanten Fehler barg, und vo-
Körper wurde vorausgesetzt, daß er eine konstante Verun-
enthielt, bis man einen Beweis für das Gegenteil geliefere-
Thatsächlich bestand die Untersuchung nur aus einer Re-
von wechselseitigen Kontrollversuchen. Es wurde versuch-
sichtsmaßregeln so weit als möglich bis zu einem konstante-
der Genauigkeit anzuwenden, und die noch übrig bleiben-
sachen eines möglichen Fehlers sind sorgfältig in der Besch-
hervorgehoben worden. Der nicht unbeträchtliche Aufwand
Nachdenken und Arbeit ist mehr als vergolten worden d-
Überzeugung von der wirklichen Richtigkeit der zu Grunde
Proportionen, welche der Verfasser vor vier Jahren noch
möglich gehalten hatte.

Chemical Laboratory of Harvard College, Cambridge, Mass.

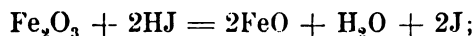
Über eine neue Methode der Titration von Eisenoxydsalzen.

Von

HERMANN MORAHT.

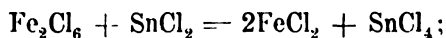
Im Allgemeinen zieht man in der analytischen Praxis die maßanalytischen Methoden wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit der Gewichtsanalyse vor, sobald man titrimetrisch ein gleich gutes Resultat erhalten kann. Für die so häufigen Bestimmungen des Eisenoxydes trifft dieses bis jetzt noch nicht zu. Allerdings kennen wir zwei maßanalytische Methoden der Bestimmung von Eisenoxyd, nach welchen dasselbe zu Oxydulsalz reduziert wird; doch konnten sie wegen einiger praktischen Unbequemlichkeiten eine allgemeinere Anwendung nicht erlangen.

Als Reduktionsmittel dient in dem einen Falle Jodwasserstoffsäure, bezw. Jodkalium in salzsaurer Lösung:



das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfat titriert und seine Menge auf Eisenoxyd umgerechnet. Der Hauptnachteil dieser Methode liegt darin, daß die Reduktion des Eisenoxydes in der Wärme, und zwar zur Vermeidung von Verlusten an Jod, in fest in Rahmen eingespannten Stöpselflaschen vorgenommen werden muß, während die Titration des gebildeten Jodes nur in der Kälte ausgeführt werden darf.

Bei der zweiten bis jetzt bekannten titrimetrischen Eisenoxydbestimmung wird ebenfalls zu Oxydul reduziert, und zwar durch Zinnchlorür:



etwa angewandter Überschufs an titrierter Zinnchlorürlösung wird durch Jodlösung zurücktitriert. Der allgemeinen Benutzung dieser Methode steht entgegen, daß der Titer der Mefslösung höchst unbeständig, und daß noch eine zweite titrierte Lösung, die Jodlösung, erforderlich ist.

Man ist deshalb bei Bestimmung von Eisenoxyd in Salzen oder Erzen auf die Gewichtsanalyse oder auf vorherige Reduktion mit Zink und Säure und Titration mit Permanganat angewiesen. Im folgenden ist gezeigt, wie man die gewichtsanalytische Bestimmung durch eine direkte Titration von Eisenoxyd ersetzen kann.

Die maſanalytiſche Methode, welche ich hierdurch vorgeſchlagen möchte, beruht auf den beiden bekauntesten Eiſenoxyd-Reaktionen, nämlich auf der Bildung von Berlinerblau aus Eiſenoxydsalz und Ferrocyankalium und auf der Entſtehung des roten Rhodaneisens durch Schwefelcyankalium.

Die Lösung eines Eiſenoxydsalzes giebt mit gelbem Blutlaugensalz ſo lange einen Niederſchlag von Berlinerblau, bis alles vorhandene Eiſenoxyd gefällt iſt. Es wird alſo auch eine Lösung von Rhodaneisen durch Ferrocyankalium gefällt und damit entfärbt. Verſetzt man eine Lösung, welche auſer ſuspendiertem Berlinerblau noch geringe Mengen an Eiſenoxydsalz enthält, mit Rhodankalium, das als Indikator dient, ſo wird die rote Farbe des Eiſenrhodanides auftreten. Doch muß dieſe bei weiterem Zuſatz von Ferrocyankalium unter Bildung von Berlinerblau in dem Momente verſchwinden, in welchem alles vorhandene Eiſen in jene Verbindung übergeführt iſt.

Um auf dieſe Thatſache eine quantitative maſanalytiſche Beſtimmung von Eiſenoxyd zu gründen, muß vor allem vorausgeſetzt werden, daß das Berlinerblau eine einheitliche chemiſche Verbindung von der konſtanten Zuſammensetzung $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$ iſt. Dieſes wurde wiederholt beſtritten; doch ſcheint mir die Richtigkeit der Annahme durch A. CLASSEN¹ bewieſen zu ſein. Er ſagt l. c.:

„Um die Richtigkeit der Vorausſetzung zu prüfen, löſte ich 1 g reines Blutlaugensalz in Waſſer, fällte es mit Eiſenchlorid, zerkleinerte das ausgewaſchene Berlinerblau mit Kalilauge und beſtimmte die dazu (zur Oxydation des rückgebildeten Ferrocyankaliums zu rotem Blutlaugensalz) notwendige Menge Chamäleon, welche = 24.1 ccm war. 1 g deſſelben Blutlaugensalzes, direkt mit Schwefelſäure und Chamäleon gemessen, erforderte 24 ccm, alſo eine gleiche Menge.“

Eine zweite Notwendigkeit, um eine Eiſenrhodanidlösung mit Ferrocyankalium titrieren zu können, beſteht darin, den Endpunkt der Fällung und damit das Verſchwinden der roten Farbe des Rhodaneisens deutlich ſichtbar zu machen, d. h. die blaue Farbe des in der wäſſerigen Lösung ſuspendierten Berlinerblaus und die rote Färbung des vorhandenen Eiſenrhodanides voneinander zu trennen. Dieſer Anforderung kann leicht genügt werden: während nämlich das Berlinerblau in Äther ganz unlöslich iſt, löſt ſich Rhodaneisen hierin leicht auf und kann ſtark verdünnten wäſſerigen

¹ Cf. *Mohrs Titrimethode*, Sechste Aufl. (1886), 235.

Lösungen durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Wenn man also eine Eisenoxydsalzlösung, welche suspendiertes Berlinerblau und durch Zusatz von Rhodankalium daneben Eisenrhodanid enthält, mit Äther schüttelt, so wird man nach dem Absitzen der beiden Flüssigkeitsschichten über der blauen wässerigen Flüssigkeit eine Ätherschicht gewahren, welche durch gelöstes Rhodaneisen rot gefärbt ist. Durch Zusatz weiterer Mengen von Ferrocyankaliumlösung und nochmaliges Schütteln wird die Farbe der Ätherschicht mehr und mehr verschwinden, bis ein weiterer Tropfen der Lösung des gelben Blutlaugensalzes auch die letzten Spuren des noch vorhandenen Eisenrhodanides in Berlinerblau verwandelt und somit den Äther völlig entfärbt.

Bei der Ausführung der auf obiges Prinzip gegründeten Titration von Eisenoxydsalzen ist einige Vorsicht zu beobachten. Zunächst ist es nötig, die Reaktion zwischen Eisensalz und Ferrocyankalium in Stöpselflaschen mit gut eingeschliffenem Stopfen vorzunehmen, um durch heftiges Schütteln eine recht innige Berührung zwischen der wässerigen und ätherischen Flüssigkeit hervorrufen zu können. Auch ist das Öffnen der Flaschen vor dem Zusatz weiterer Blutlaugensalzlösung wegen der beim Schütteln verdunsteten geringen Äthermengen behutsam auszuführen.

Um sehr exakte Resultate zu erhalten, ist es zu empfehlen, zwei Titrationen auszuführen; die erste wird als Vorversuch, die zweite als endgültige Bestimmung angesehen. Man versetze die zu analysierende Eisenlösung oder einen bekannten Teil derselben in einer $\frac{1}{2}$ -Liter-Stöpselflasche mit etwas Rhodankalium und etwa 50 ccm Äther, welcher sofort eine tiefrote Farbe annimmt. Dann fügt man nach und nach aus einer Bürette unter jedesmaligem heftigen Schütteln so lange Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Ätherschicht nach dem Absitzen nur noch schwach rosa oder farblos erscheint. Mit großer Vorsicht läßt sich schon hierbei ein zuverlässiges Resultat erhalten.

Nach beendetem Vorversuch versetzt man die zu bestimmende Eisenoxydlösung oder einen gemessenen Teil derselben in einer $\frac{1}{2}$ -Liter-Stöpselflasche sofort mit fast der Anzahl ccm Ferrocyankaliumlösung, wie sie sich aus dem Vorversuch ergab, rührt um und fügt nun erst den Indikator Rhodankalium und eine genügende Menge Äther hinzu. Nach dem Umschütteln und Absitzen der beiden Flüssigkeiten erscheint dann der Äther nur ganz schwach rosa gefärbt, und ein oder wenige Tropfen der Mefßflüssigkeit genügen,

ihn völlig zu entfärben. Da das gebildete Berlinerblau eine geri violette Oberflächenfarbe zeigt, bemerkt man die Farblosigkeit darüber stehenden Ätherschicht am besten, wenn man schräg unten her dieselbe durchblickt.

Der Titer der als Mefsfüssigkeit dienenden Lösung von gell Blutlaugensalz kann festgestellt werden durch Titration mit Chamäk wodurch dasselbe in Ferricyankalium übergeführt wird. Doch ist Endpunkt der Reaktion, also der Übergang von der Farbe des ro Blutlaugensalzes in die des Chamäleons, schwer zu erkennen; a wird derselbe durch Anwendung von Ferrisalz als Indikator ka besser markiert. Jedenfalls ist es weit bequemer, nach o beschriebener Methode den Titer der Mefsfüssigkeit zu bestimm indem man gewogene Mengen reinen Eisens in Salzsäure ur Zusatz von etwas chlorsaurem Kali löst, und nach dem Wegkocf alles überschüssigen Chlors die Anzahl ccm der Ferrocyankali lösung bestimmt, welche nötig sind, das vorhandene Eisenoxyds in Berlinerblau überzuführen. Man erhält so direkt die Menge Eis welcher 1 ccm der Mefsfüssigkeit entspricht.

I. Abgewogen: 0.1536 g Blumendraht, entspr. 0.1535 g

Verbraucht: 30.1 ccm K_4FeCy_6 -Lösung.

Demnach entspricht 1 ccm der Mefsfüssigkeit 0.0051 g Fe.

II. Abgewogen: 0.1527 g Blumendraht, entspr. 0.1526 g

Verbraucht: 29.9 ccm K_4FeCy_6 -Lösung.

Demnach entspricht 1 ccm der Mefsfüssigkeit 0.0051 g Fe.

Mit dieser Lösung von gelbem Blutlaugensalz, deren Titer für Eis somit festgestellt war, wurden verschiedene Eisenoxydsalzlösung titriert, deren Gehalt an Eisenoxyd durch Gewichtsanalyse zugleich ermittelt wurde. Es waren dies zwei Lösungen von Eisenchlor und eine Lösung von Eisenammonalaun.

I. Erste Eisenchloridlösung.

1. Versuch:

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme Fe_2O_3 0.3366

Diesen entsprechen Gramme Fe..... 0.2354

Zur Titration verbrauchte ccm K_4FeCy_6 -Lösung 46.4

Diesen entsprechen Gramme Fe..... 0.2360

2. Versuch:

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme Fe_2O_3 0.3398
 Diesen entsprechen Gramme Fe: 0.2379
 Zur Titration verbrauchte ccm K_4FeCy_6 -Lösung 46.4
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.23664

II. Zweite Eisenchloridlösung.

1. Versuch.

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme Fe_2O_3 0.21525
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.15067
 Zur Titration verbrauchte ccm K_4FeCy_6 -Lösung 29.6
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.15096

2. Versuch:

In 2 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme Fe_2O_3 0.0862
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.0603
 Zur Titration verbrauchte ccm K_4FeCy_6 -Lösung 11.9
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.06069

III. Eisenammonalaunlösung.

In 5 ccm durch Gewichtsanalyse gef. Gramme Fe_2O_3 0.0828
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.0580
 Zur Titration verbrauchte ccm K_4FeCy_6 -Lösung 11.4
 Diesen entsprechen Gramme Fe 0.05814

Endlich wurden zwei Portionen von wiederholt umkrystallisiertem und sorgfältig zwischen Fließpapier getrocknetem Eisenammonalaun abgewogen, in Wasser gelöst und auf ihren Eisengehalt titriert:

Versuch	Abgewogene Salzmenge	Verbrauchte ccm K_4FeCy_6	Entsprechend einem Eisengehalt von in Grammen	in Prozenten
I	0.3211 g	7.32	0.03733	11.626
II	0.6783 g	15.45	0.0788	11.617
für $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ berechnete Procente Fe				11.620

Wie aus den gegebenen Zahlenwerten zu ersehen ist, liefert obige direkte Titration von Eisenoxyd recht befriedigende Resultate; doch ist sie einer geringen Einschränkung unterworfen. Es darf neben dem zu bestimmenden Eisenoxyd nicht Eisenoxydul zugegen sein, denn letzteres würde ja ebenfalls zersetzend auf das gelbe Blutlaugensalz einwirken. Eine teilweise Reduktion des zu bestimmenden Eisenoxydsalzes zu Oxydul durch den vorhandenen Äther während der Titration ist nicht zu befürchten, wenn es

auch scheint, daß derselbe bei langem Stehen etwas reduziere auf jenes einwirkt. Wenigstens wurde die Beobachtung gemacht, daß eine Ätherschicht, welche durch Spuren von vorhandenem Rhodaneisen schwach rosa gefärbt war, nach tagelangem Stehen in der Stöpfelflasche ihre Farbe verlor und auch nach dem Schütteln nicht wiedergewann.

Die beschriebene Methode hat große Vorteile vor den bisher angegebenen Wegen der Titration von Eisenoxyd voraus; sie ist genauer und kann nicht nur, wie die früheren Methoden, in saurer, sondern in jeder sauren und auch in neutraler Lösung vorgenommen werden. Wünscht man zu kontrollieren, ob man richtig gearbeitet und nicht etwa einen Überschuss der Mefslösung angewandt hat, so filtriert man eine Probe der wässrigen Flüssigkeit vom gebildeten Berliner Blau ab; das Filtrat muß farblos sein, da außer jenem alle Endprodukte der Reaktion ungelöst sind. Auch muß es durch eine Spur von Eisenoxyd wieder rot, und nicht blau gefärbt werden.

Die oben angegebenen Analysen scheinen ein weiterer Beweis dafür zu sein, daß das in verdünnter wässriger Lösung von Ferrisalzen durch Ferrocyanium erzeugte Berliner Blau eine einheitliche chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung ist, da sonst hätten weit mehr wechselnde Resultate erhalten werden müssen. Ob ferner die als Mefslösung dienende Lösung von gelbem Blutlaugensalz haltbar ist, oder ob sie sich beim Stehen im Laufe der Zeit zersetzt, was in Handbüchern der Chemie erwähnt wird, muß die Erfahrung lehren. Jedoch scheint der Titer verhältnismäßig beständig zu sein, da die zu obigen Versuchen dienende Lösung von Ferrocyanium nach Verlauf von drei Monaten ihren Gehalt nicht verändert hatte.

Der beschriebene neue Weg der Titration von Ferrisalzen scheint eine ebenso schnelle und bequeme wie genaue Bestimmung des Eisengehaltes in Ferriverbindungen zu ermöglichen, ob diese nun als Lösung oder als feste Körper, Erze etc. vorliegen. Denn die letzteren hat man nur in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali zu lösen und das Chlor vollständig zu verjagen, worauf man mit der Titration beginnen kann. Diese volumetrische Methode scheint nach den bisherigen Erfahrungen exakt genug zu sein, um die Gewichtsanalyse bei Eisenoxydbestimmungen in der chemischen Praxis zu ersetzen.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München

Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen.

Von

MICHAEL FRENKEL.¹

Einleitung.

Im System der qualitativen Analyse, welches sich auf das Verhalten der Elemente gegen Schwefelwasserstoff gründet, finden die Metalle der Platingruppe keine scharf präzierte Stellung. Sie werden wohl in die analytischen Gruppen des Systems eingereiht, jedoch geschieht dieses in sehr gezwungener Weise. Gewöhnlich werden Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium zu derjenigen analytischen Metallgruppe gezählt, die gekennzeichnet wird durch die Unlöslichkeit der entsprechenden Schwefelmetalle sowohl in verdünnten Säuren, als auch in Schwefelammonium, während Platin und Iridium bei den Metallen zu stehen kommen, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Säuren unlöslich, in Schwefelammonium aber leicht löslich sind.

Es ist jedoch für die Platinmetalle weder die Fällung durch Schwefelwasserstoff eine vollständige, noch das Verhalten zu Schwefelammonium der oben erwähnten Definition ganz entsprechend.

Was die Fällung durch Schwefelwasserstoff betrifft, so sagt FERSENIUS:² „Die Platinerzmetalle werden schwer ausgefällt. Man muß andauernd und unter Erwärmen Gas einleiten, wenn der Zweck erreicht werden soll.“ Dieses hat für alle Fälle nur Anwendung auf Platin, Palladium und Iridium.

Ruthenium wird nur aus einer wässrigen Lösung seines Tetroxydes oder der Überruthensäure quantitativ gefällt; von den übrigen Oxydationsstufen ist bekannt, daß das Sesquioxid und der Oxyd unvollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.³ Das Verhalten des Oxyduls

¹ Diese Untersuchung wurde durch die Liberalität der Platinschmelze von W. C. HERAEUS in Hanau a. M. außerordentlich begünstigt, indem sie außer anderen sehr schönen, zum Teil neuen Präparaten aus der Gruppe der Platinmetalle auch reichliche Palladiummaterialien zur Untersuchung übersandte. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Firma W. C. HERAEUS für diese Förderung wissenschaftlicher Arbeit auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

G. KRÜSS.

² *Qual. Anal.*, 15. Aufl., 500.

³ CLAUS: *Ann. Chem. Pharm.*, 56, 260.

und des Heptoxydes zu Schwefelwasserstoff ist nicht studiert worden. Was das Trioxyd oder die Ruthensäure anbelangt, so liegen über das Verhalten derselben zu Schwefelwasserstoff keine positiven Versuche vor; es ist jedoch wohl kein Zweifel, daß aus einer Lösung von ruthensaurem Alkali die Fällung durch Schwefelwasserstoff ein unvollkommene sein wird, denn ruthenraures Salz wird beim Ansäuern zerlegt in Übrerruthensäure und Oxyd, oder in Sesquioxid und Sauerstoff;¹ wie oben erwähnt, ist in diesen Formen das Ruthenium durch Schwefelwasserstoff nur zum Teil fällbar.

Vom Rhodium wissen wir, daß die Oxydverbindungen durch Schwefelwasserstoff ebenfalls nur unvollkommen gefällt werden. Das vollständige Ausfällen des Osmiums aus den Oxydverbindungen ist nach CLAUS² selbst bei wiederholtem Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen sehr schwer zu erreichen.

Hiernach können die Platinmetalle also nicht ohne weiteres in Summa zu der Gruppe der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gezählt werden; es muß in Betracht gezogen werden, daß in dem Filtrate von der Schwefelwasserstoff-Fällung noch auf einzelne Metalle der Platingruppe zu fahnden ist. Allerdings fallen manche der durch Schwefelwasserstoff unvollständig sich niederschlagenden Platinmetallverbindungen (z. B. Rutheniumoxyd) vollständig aus, wenn man die Lösung mit Schwefelammonium und hernach mit einer Säure versetzt. Diese Behandlungsart beeinträchtigt nicht den weiteren Gang der Analyse der vom Schwefelwasserstoffniederschlag getrennten Metalle, und könnte vielleicht der Vorschlag gemacht werden, diese Eigenschaft beim Gang der Analyse zu berücksichtigen.

Für die Analyse der Platinmetalle von Wichtigkeit ist fernerhin das Verhalten der gefällten Sulfide gegen Schwefelammonium; in diesem ist nur Schwefeliridium vollkommen und leicht löslich. Obgleich Schwefelplatin gewöhnlich zu den in Schwefelammonium unlöslichen Sulfiden gezählt wird, so trifft dieses nur zu, wenn keine anderen Sulfide zugegen sind; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelgold (und Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn) geht auch Schwefelplatin in Lösung.

¹ CLAUS: *Ann. Chem. Pharm.*, **59**, 237.

² FELLEBERG: *Pogg. Ann.*, **50**, 63.

³ GMBELINKRAUT, **3** (1875), 1349.

Im Lehrbuche von FRESSENIUS¹ ist allerdings auf die unvollständige Löslichkeit des Schwefelplatins in Schwefelammonium aufmerksam gemacht, und auch bei CLASSEN² finden wir das Platin zweimal angeführt, sowohl bei den Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich, als auch bei denjenigen, deren Sulfide darin löslich sind. Auch ein aus Rutheniums sesquioxidlösungen gefälltes Schwefelruthenium ist in Schwefelammonium zum Teil löslich, trotzdem es gewöhnlich zu den darin unlöslichen Sulfiden gezählt wird.

Jedenfalls ist auf die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffniederschlags der Umstand von Einfluss, ob kalt oder heiss gefällt wurde. In der Kälte wird Platin und Rhodium sehr unvollständig gefällt, heiss dagegen ist die Fällung eine erfolgreichere. Aus heisser Lösung wird aber bei Anwesenheit von Gold das letztere metallisch abgeschieden und bleibt beim Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium dann ungelöst, wodurch die Untersuchung des unlöslichen Teiles der Schwefelwasserstoff-Fällung kompliziert wird.

Es ist zur Zeit nicht möglich, auf Grund des Verhaltens zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Platinmetalle aus ihren Lösungen von den übrigen Elementen, sowie in Untergruppen scharf zu trennen. Der Grund, weshalb in dieser Richtung nicht die genügende Sicherheit der Analyse geschaffen wurde, dürfte in dem Umstande zu suchen sein, dass überhaupt nur in seltenen Fällen Lösungen unbekanntem Ursprungs zur Untersuchung gelangen, die eine Mischung von Verbindungen der Platinmetalle neben anderen Substanzen enthalten, so dass man gezwungen wäre, den gewöhnlichen systematischen Gang der Analyse einzuschlagen.

Es handelt sich bei der Verarbeitung der Platinmetalle fast stets nur um die Trennung dieser Elemente voneinander. Höchst wichtig in dieser Beziehung ist das Verhalten der Metalle gegen Säuren.

Eine Ausnahmestellung nimmt zunächst das Palladium ein; dasselbe wird von Salpetersäure leicht, von Salzsäure wenig gelöst. Die übrigen Platinmetalle werden von diesen Säuren nicht angegriffen. Königswasser löst Platin, ist auf Rhodium und Ruthenium ganz ohne Wirkung und wirkt lösend auf Iridium und Osmium, nur wenn dieselben im Zustande feinsten Verteilung vorliegen; die stark geglühten Metalle greift es nicht an. Für eine mechanische Mischung der geglühten Platinmetalle würde die successive Behandlung mit Sal-

¹ *Qual. Anal.*, 15. Aufl., 194.

² *Qual. Anal.*, 3. Aufl., 77, 78.

petersäure und Königswasser ein Mittel abgeben, eine quantitative Trennung in drei Portionen zu bewerkstelligen, deren erste sämtliches Palladium, die zweite das Platin und der unlösliche Rückstand die übrigen Metalle enthalten würde.

In der Natur aber müssen wohl andere Verhältnisse vorliegen. Behandelt man das natürliche Platinerz mit Königswasser bis zur Erschöpfung, so findet man sämtliche Platinmetalle sowohl in der Lösung, als im Rückstande. Es ist nun bekannt, daß im natürlichen Platinerze die Metalle miteinander in verschiedenen Verhältnissen legiert sind, und daß diese Legierungen der Wirkung von chemischen Agentien und speziell von Königswasser in höherem Grade widerstehen, als die darin enthaltenen freien Metalle.

Bis jetzt ist, wie es scheint, noch nicht versucht worden, eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der Legierungen und der einzelnen Platinmetalle zu geben. Vielleicht könnte folgende Betrachtung über die krystallographischen Eigenschaften dieser Metalle einiges Licht darauf werfen.

Über die Krystallform der reinen Platinmetalle ist wenig bekannt. Vom Ruthenium und Rhodium fehlen uns jegliche Angaben über ihre Krystallform im reinen Zustande. Palladium ist dimorph; das aus Brasilien stammende ist regulär, dasjenige aus dem Harze hexagonal. Aus der Thatsache, daß das Osmiumiridium bei wechselndem Gehalt an Osmium und Iridium stets hexagonal erscheint, hat ROSE¹ den Schlufs gezogen, daß auch den beiden reinen Metallen die hexagonale Krystallform zukommt.

Das Platin schliesslich ist in reinem Zustande nur in regulärer Krystallform bekannt.

Wenn wir nun die mineralogischen Individuen der Platingruppe betrachten, die in chemischer Beziehung Legierungen darstellen, so finden wir, daß in denselben die nämlichen Metalle, je nach dem Mineral, entweder in regulärer, oder in hexagonaler Krystallform auftreten. Nach P. GROTH² erscheint das Platin in reinem Zustande, in Pt-haltigem Iridium und im regulären Palladium regulär; hexagonal tritt es nur auf in isomorphen Mischungen, nämlich im Osmiumiridium und untergeordnet im Palladium. Noch auffallender erweist sich die Dimorphie am Iridium, welches für sich und platinhaltig im

¹ *Berl. Akad. Ber.* (1849), 98; Gmelin-Kraut, III (1835), 1290.

² *Tabell. Übers. d. Mineralien* (1882), 13.

regulären System krystallisiert, dagegen hexagonal im Osmiridium erscheint, selbst wenn dies vorwaltend aus Iridium besteht.

Quantitativ scheinen die Platinmetalle hinsichtlich der einen oder der anderen Krystallform in der Natur so verteilt zu sein, daß das Platin und Palladium vorwiegend regulär, Osmium, Iridium, Ruthenium und Rhodium vorwiegend hexagonal angetroffen werden. Das Osmiumiridium aber, welches neben den letztgenannten vier Metallen auch Platin und Palladium enthält, krystallisiert hexagonal und widersteht der Wirkung von Königswasser.

Andererseits enthält die salpetersalzsaure Lösung des Erzes vorwiegend die meist regulär in der Natur vorkommenden Metalle, Platin und Palladium, und nebenbei geringe Mengen von Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium.

Ob nun das Verhalten der Platinerzmetalle zu Königswasser nicht in Zusammenhang zu bringen wäre mit ihrer Krystallform, und zwar in dem Sinne, daß man annimmt, daß nur der Teil des Erzes, welcher regulär krystallisiert, von Königswasser angegriffen wird, der hexagonal krystallisierende dagegen der Einwirkung desselben widersteht?

Wenn schon dieses Verhalten der Platinmetalle die Untersuchung der Platinerze in dem Sinne erschwert, als die Behandlung mit Königswasser keines der Metalle vollständig eliminiert, so stoßen wir auch im weiteren Verlauf der Analyse auf Schwierigkeiten, die von einer gewissen Einförmigkeit der Eigenschaften der Platinmetalle herrühren. Die Methoden der Abscheidung der einzelnen Metalle, wie sie von WÖHLER, CLAUS, DEVILLE und DEBRAY, BUNSEN, SCHNEIDER u. a. vorgeschlagen wurden, erfüllen zwar meist ihren Zweck, aber die auf ein bestimmtes Metall zielenden Fällungen, Reduktionen u. s. w. sind nicht Operationen, durch welche man direkt zum Ziel gelangt; man muß dieselben stets mehrere Male wiederholen, um zu richtigen Resultaten zu gelangen.

Die Trennung der Platinmetalle voneinander gehört ohne Zweifel zu den schwierigeren Kapiteln, und es werden Fortschritte auf diesem Gebiete vielleicht dadurch herbeigeführt werden können, daß die Eigenschaften vornehmlich der selteneren Platinmetalle einem eingehenderen Studium auch in analytischer Beziehung unterworfen werden, als dieses bisher geschehen ist.

Verfasser kam deshalb einer Aufforderung des Herrn Professor G. Krüss gerne nach, speziell die analytischen Bestimmungsmethoden des Palladiums zu studieren. Es haben sich hierbei einige Resultate

ergeben, welche ich als wenige Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindungen im folgenden zusammenfassen möchte.

Fällung des Palladiums als Palladiumcyanür durch Cyankalium und Salzsäure.

WOLLASTON erkannte schon bald nach der Entdeckung des Palladiums die Unlöslichkeit des Cyanürs und die Bedeutung dieser Fällung für die Trennung und Bestimmung des Palladiums.¹

Auch die Fällbarkeit der Palladiumlösungen durch Cyankalium kannte WOLLASTON, teilt aber nichts über eine Anwendbarkeit des Cyankaliums zur Abscheidung von Palladium mit; offenbar erkannte er die leichte Löslichkeit des Niederschlags im Überschusse des Fällungsmittels.

Hingegen finden wir bei FOURCROY und VAUQUELIN² die Angabe, daß Cyankalium das Palladium „olivengrün“ und „schmutziggrün“ fällt, und es scheint, daß sie diese Fällung als quantitativ ansahen, denn sie benützten dieselbe zur Abscheidung des Palladiums.

Es wurde späterhin von allen Chemikern, die mit der Scheidung der Platinmetalle sich befaßten, ausschließlich das Cyanquecksilber zur Trennung des Palladiums benützt, so von CLAUS³, RÖSSLER⁴, DEVILLE und DEBRAY⁵ u. a.

Allerdings fand CLAUS⁶ die Angabe WOLLASTONS, daß die Cyanürfällung ein Mittel gäbe, das Kupfer, welches gewöhnlich bei der Verarbeitung von Platinerz sich mit dem Palladium in Lösung befindet, von letzterem zu trennen, für unrichtig. CLAUS vermutet, daß der himmelblaue Niederschlag, welcher in einer viel Kupfer enthaltenden Palladiumlösung durch Cyanquecksilber entsteht, eine Verbindung von Kupfercyanür und Palladiumcyanür sei.

Es sind daher verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, das Kupfer vom Palladium zu trennen, und die beste scheint diejenige von SCHNEIDER⁷ zu sein, nach welcher man die

¹ *Phil. Trans.* (1805), 316; GILBERT, *Ann. d. Phys.* (1806), 232.

² *Ann. du Mus. d'Hist. nat.*, 7, 401; *Ann. d. Phys.* von GILBERT (1806), 216, 219.

³ *Journ. pr. Chem.*, 42, 351.

⁴ *Zeitschr. f. Chem.*, 9, 75.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* 56, 385.

⁶ *Beitr. z. Ch. d. Plat.-Met.*, 1854.

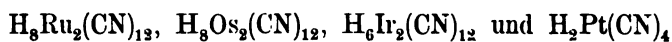
⁷ *Ann. Chem. Pharm.*, V. *Suppl.-Bd.* (1867), 264.

salpetersaure Lösung beider Metalle mit Quecksilber schüttelt, wobei nur Palladium gefällt wird.

Zu einem näheren Eingehen auf die Eigenschaften des Palladiumcyanürs wurde Verfasser zunächst durch einige Versuche veranlaßt, welche angestellt wurden, um eventuell eine Palladiumcyanwasserstoffsäure darzustellen. Es ergab sich hierbei, dafs eine solche nicht zu existieren scheint.

1 g reines Palladium, dargestellt durch Fällung von Kaliumpalladiumchlorür mittels Ferrosulfat, wurde mit 4 g Ferrocyankalium innigst gemischt, und die Mischung im Porzellantiegel anfangs allmählich, schließlic bis zur hellen Rotglut erhitzt; die erstarrte Schmelze wurde hierauf mit Wasser ausgezogen. Im wässerigen Auszug konnte überhaupt Palladium nicht nachgewiesen werden, wonach sich in obiger Weise also kein Doppelcyanür gebildet hatte. Es war dieses auffällig, da Platin, in gleicher Weise behandelt, bekanntlich das zuerst von GMELIN¹ erhaltene Doppelcyanür, Rhodium — das von MARTIUS² gewonnene Kaliumrhodiumsesquicyanid liefern.

Nun wurde Kaliumpalladiumcyanür auf nassem Wege dargestellt und dieses nach einer für die Platinmetalle sonst allgemein anwendbaren Methode der Darstellung von Metallcyanwasserstoffverbindungen behandelt. Dieselbe besteht im Versetzen der Doppelcyanüre mit starker Säure und Ausziehen mit Äther, worin die Verbindungen löslich sind. Auf diese, der Darstellung von Ferrocyanwasserstoff analoge Art sind die Verbindungen:



bereits vor längerer Zeit erhalten worden.

Palladiumchlorürlösung wurde mit einer Lösung von Cyankalium so lange versetzt, bis eben Entfärbung und vollkommen klare Lösung eintrat; die Flüssigkeit wurde hierauf über Schwefelsäure eingedunstet. Es bildeten sich hierbei lange Nadeln des Kaliumpalladiumcyanürs neben kleinen Krystallen von Kaliumkarbonat und Kaliumchlorid. Die Cyanürkrystalle wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, mit Äther überschichtet und im Scheidetrichter längere Zeit geschüttelt. Die Ätherschicht, auf einem Uhrglase verdunstet, hinterließ gar keinen Rückstand.

¹ FEHLINGS *Handwört d. Chem.* 1. Aufl., 6, 579.

² *Ann. Chem. Pharm.* 107, 357.

Es wurde nun die mit Cyankalium und Salzsäure versetzte Palladiumlösung zur Trockene abgedampft. Während des Abdampfens begannen sich Flocken von rein weißer Farbe in der Flüssigkeit abzuschneiden, und die abgedampfte Masse bestand aus einer weißen, leicht zerreiblichen Substanz. Dieselbe wurde mit heißem Wasser angerührt, auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Filtrate enthielten kein Palladium. Hierauf wurde der Niederschlag über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet und in demselben das Palladium bestimmt.

0.2020 g hinterließen beim Glühen 0.1362 g oder 67.42 % metallisches Palladium. Palladiumcyanür, $\text{Pd}(\text{CN})_2$, enthält 67.13 % Metall.

Es wurde dann eine konzentrierte Lösung von Kaliumpalladiumcyanür mit Salzsäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Sie blieb vollkommen klar; als man sie aber mit Wasser verdünnte und zum Kochen erhitzte, begann sie sich zu trüben und setzte nach wenigen Minuten einen flockigen, weißen Niederschlag ab, wobei Blausäure entwich. Die überstehende Flüssigkeit war anfangs opaleszierend, klärte sich aber nach weiterem Kochen vollständig. Auch dieser Niederschlag erwies sich als Palladiumcyanür, und das Filtrat war frei von Palladium.

0.2702 g des über Schwefelsäure zum konstanten Gewicht getrockneten Präparates hinterließen beim Glühen 0.1812 g, oder 67.06 % metallisches Palladium.

Salzsäure zerlegt also nur in der Hitze das Kaliumpalladiumcyanür; bei genügendem Überschuss von Säure und längerem Kochen wird natürlich auch das abgeschiedene Kaliumcyanid zerlegt unter Bildung von Chlorkalium und Cyanwasserstoff, welcher entweicht, und es ist dann die Möglichkeit gegeben, daß das Palladiumcyanür sich in unlöslicher Form ausscheidet. Dieser Vorgang wurde quantitativ verfolgt, um zu erfahren, ob nicht die Fällung des Palladiums als Cyanür vollständig auch ohne Anwendung von Cyanquecksilber, nur durch Cyankalium und Säure, erfolgen könne. Es wurde deshalb nach den Bedingungen gesucht, unter welchen die Ausscheidung des Palladiumcyanürs auf diesem Wege am vollkommensten gelingt. Beim Zusetzen von Cyankalium zur Palladiumlösung muß vor allem jeder Überschuss vermieden werden, weil sonst viel Zeit auf die Zersetzung desselben angewandt werden muß. Am besten fügt man nur so viel verdünnte Cyankaliumlösung hinzu, als nötig ist, um die braunrote, resp. gelbliche Färbung der

Lösung vollkommen zum Verschwinden zu bringen, wobei es gleichgültig ist, ob der entstandene Niederschlag gelöst wird, oder in der Flüssigkeit suspendiert bleibt.

Es ist ratsam, ein solches Cyankalium zu verwenden, welches möglichst frei ist von Kaliumkarbonat, um auch hier sicher zu sein, daß die Entfärbung nicht etwa durch letzteres verursacht worden ist. Ferner ist die Kochdauer der mit Cyankalium entfärbten und hierauf mit Salzsäure versetzten Palladiumlösung von Wichtigkeit. Kocht man nämlich nicht genügend, so ist die Zersetzung des Cyankaliums keine vollständige, und Palladium bleibt in Lösung.

Ist nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar und die Reaktion der Flüssigkeit noch sauer, so ist alles Palladium ausgefällt.

Die Abscheidung erfolgt nicht immer in gleicher Weise: Nach zu kurzem Kochen bei genügendem Säuregehalt kann alles Palladium ausgefällt sein, aber ein geringer Teil des Niederschlages ist in äußerst feinem Zustande in der Flüssigkeit suspendiert und erschwert das sofortige Filtrieren; in solchen Fällen muß deshalb noch einige Zeit gekocht werden. Von der Vollständigkeit des Ausfällens kann man sich in der Weise überzeugen, daß man eine Probe des klaren Filtrates, welches eine entschieden saure Reaktion haben muß, einige Minuten im Kochen erhält. Bleibt die Flüssigkeit klar, so enthält sie kein Palladium. Unter Beobachtung dieser Gesichtspunkte wurden einige Bestimmungen des Palladiums in folgender Weise ausgeführt.

Von Palladiumchlorurlösungen, deren Gehalt an Pd durch Fällung mit Quecksilbercyanid genau nach dem von FRESSENIUS¹ angegebenen Verfahren bestimmt war, wurden 25 ccm oder 50 ccm mit einer Pipette abgemessen und in ein ca. 300 ccm fassendes Becherglas einfließen lassen. Nach Verdünnen mit etwa 100 ccm Wasser wurde von einer 10%igen Lösung reinen Cyankaliums tropfenweise unter Umrühren so lange zugesetzt, bis die letzte Spur der gelblichen Färbung verschwunden war, wobei aber noch zarte weiße Flocken in der Flüssigkeit ungelöst verblieben. Hierauf wurde vorsichtig, unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase, ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Sobald die schwache Kohlensäure-Entwicklung vorbei war, wurde das bedeckte Becherglas auf einer Asbestplatte erwärmt, nach Abspülen des Uhrglases und nach Hinzu-

¹ *Quant. Anal.*, 6. Aufl. 1, 348.

fügen von noch etwa 50 ccm Wasser die Flüssigkeit auf freier Flamme zum Sieden erhitzt und 7 bis 10 Minuten gekocht. Nach dieser Zeit ist gewöhnlich kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar, und der rein weiße, grobflockige Niederschlag setzt sich nach Entfernen der Flamme rasch zu Boden; die überstehende Flüssigkeit ist klar, oder kaum opaleszierend. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wurde filtriert, wobei das Filtrat absolut klar war und durch Kochen sich nicht trübte, der Niederschlag auf das Filter gebracht und vollständig ausgewaschen.¹

Bei dem nun folgenden Trocknen färbte sich das Palladiumcyanür anfangs schön rosa, dann grau. Der trockene Niederschlag wurde samt dem Filter in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, verbrannt und das Palladium über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

1. Lösung: 0.9370 g eines technischen Alkalipalladiumchlorüres wurden in 250 ccm aufgelöst.

Mit KCN und HCl gefällt:	Gewogene Gramme Pd:	Proz. Pd in dem vorl. Palladiumpräparat:
25 ccm	0.0312	33.33
50 ccm	0.0621	33.15
Mit Hg(CN) ₂ gefällt:		
25 ccm	0.0315	33.52.

2. Lösung: 3.5030 g eines anderen Palladiumpräparates wurden ebenfalls in 250 ccm aufgelöst.

Mit KCN und HCl gefällt:	Gewogene Gramme Pd:	Proz. Pd i. den Präparaten:
10 ccm	0.0532	37.97
Mit Hg(CN) ₂ gefällt:		
25 ccm	0.1328	37.91

Dieses Verfahren scheint somit ziemlich genaue Resultate für die Bestimmung des Palladiums zu liefern und kann, da es billigere Reagentien erfordert, als das Cyanquecksilberverfahren, vielleicht auch beim Arbeiten im großen von einigem Nutzen sein.

RÖSSLER² hat gezeigt, daß man Palladium von Platin durch Cyanquecksilber trennen kann, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Platin vollständig als Chlorid in Lösung ist, wobei nur Palladiumcyanür gefällt wird. Auch hat RÖSSLER die Unlöslichkeit des Palladiumcyanüres in Säuren dargethan.

¹ Es ist beachtenswert, daß das auf diese Weise erhaltene Palladiumcyanür keine gelbliche Färbung besitzt, wie dies bei Anwendung von Quecksilbercyanid stets der Fall ist.

² *Zeitschr. Chem.*, 9, 175.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man Platinchloridlösung mit Cyankalium und Salzsäure genau nach der oben für die Fällung des Palladiums beschriebenen Art behandelt, die Lösung absolut klar bleibt. Da man beim Abscheiden des Palladiums nach diesem Verfahren mit stark verdünnten und heißen wässerigen Lösungen arbeitet, so liegt keine Gefahr vor, daß sich Kaliumplatinchlorid ausscheidet, auch wenn man Palladium aus platinhaltigen Lösungen durch Cyankalium und Salzsäure ausfällen wollte. In der That zeigte ein qualitativer Versuch, daß aus einer Palladiumchlorür und Platinchlorid enthaltenden Lösung durch Cyankalium und Salzsäure das Palladiumcyanür rein weiß gefällt wurde, und daß dasselbe nach dem Auswaschen keine gelbliche Färbung besaß, welche auf etwa mitgerissenes Platinsalz hinweisen würde.

Es könnte also das oben beschriebene Verfahren zur Trennung des Palladiums von Platin angewandt werden. Ob man auf diese Weise das Palladium von sämtlichen Platinmetallen wird scheiden können, müssen weitere Versuche lehren; doch ist dieses auf Grund allgemeiner Eigenschaften der Platinmetalle nicht unwahrscheinlich. Es zeigt nämlich das Palladium, was die Bildung der Cyanverbindungen betrifft, in der Reihe dieser Metalle ein ganz eigenartiges Verhalten. Während die Doppelcyanüre aller übrigen Platinmetalle bei hoher Temperatur sich bilden und das in ihnen enthaltene Metall dieser Gruppe auf gewöhnlichem Wege, analog dem Verhalten der Eisencyanverbindungen, nicht erkennen lassen, während in diesen Doppelcyanüren ferner das Alkalimetall sich leicht unter Bildung von Metallcyanwasserstoffsäuren durch Wasserstoff ersetzen läßt, sind für die entsprechenden Verbindungen des Palladiums diese Eigenschaften nicht bekannt. Das Kaliumpalladiumcyanür zersetzt sich nach den angeführten Versuchen beim Schmelzen, Säuren spalten leicht Palladiumcyanür ab, Schwefelwasserstoff fällt sofort Palladiumsulfür, kurz das Metall ist für den direkten analytischen Nachweis in diesen Verbindungen nicht latent geworden.

Dem Palladium am nächsten steht in dieser Hinsicht das Platin. Kaliumplatincyanür kann ebenfalls auf nassem Wege aus Cyankalium und Platinchlorür, andererseits jedoch auch durch Schmelzen des Metalls mit Ferrocyankalium erhalten werden. Mit den Lösungen der Chloride der übrigen Platinmetalle scheint Cyankalium keine Verbindungen zu bilden, wenigstens steht dieses für Iridium und Rhodium fest; für Osmium und Ruthenium fehlen spezielle Angaben, doch ist für die Darstellung der Doppelcyanüre dieser Metalle bis

jetzt nur die Bildungsweise durch Schmelzen der betreffend Ammoniumchlorürdoppelsalze mit Cyankalium bekannt. — Son nimmt das Palladium in Bezug auf das Verhalten seiner Cyanverbindungen in der That eine Ausnahmestellung unter den eigenen Platinmetallen ein.

Es schließt sich in dieser Hinsicht am nächsten an das Gold an, zumal was die Bildung von freiem Cyanür aus Palladosalzlösungen durch Cyankalium und Salzsäure betrifft. Nach HILMLER verändert sich eine Lösung von Kaliumgoldcyanür auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte gar nicht. Erwärmt man aber, so entweicht Blausäure, und es scheidet sich der größte Teil des Goldcyanürs aus. Verdampft man zur Trockene, so stellt der Rückstand ein Gemisch dar von Goldcyanür und Chlorkalium, aus dem das letztere durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt wird. Auch durch Vermischen einer Goldchloridlösung mit Cyankalium und Ansäuern mit Salzsäure erhält man eine Ausscheidung von Goldcyanür.

Bestimmung von Chlor neben Palladium und quantitative Bestimmung des Palladiums durch Reduktion mit Alkohol in alkalischer Lösung.

Wenn man die Beleganalysen mustert, welche den Beschreibungen der chlorhaltigen Palladiumverbindungen beigegeben sind, so findet man, daß das Chlor entweder gar nicht bestimmt wurde, oder daß in den Fällen, in welchen dieses geschehen, meist Werte erhalten wurden, die von den theoretischen Zahlen um ein Minus von 0. bis 0.8 % sich unterscheiden. Es muß dieses auffallen, da eine Chlorbestimmung in einer Substanz im allgemeinen leicht und sicher ausführbar ist. So wurde beispielsweise die Bestimmung des Chlors nicht ausgeführt in Palladiumchlorür, Ammoniumpalladiumchlorür, Ammoniumpalladiumchlorid, Kaliumpalladiumchlorid, Magnesiumpalladiumchlorid, Zinkpalladiumchlorid, in den Palladiammoniumchloriden.

Die Methode, nach welcher das Chlor in anderen Fällen bestimmt wurde, ist angegeben von KANE² gelegentlich der Analyse seines Palladiumoxychlorürs und bestand in der gewöhnlichen Fällung de

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **42**, 157 u. 337.

² *Philos. Trans.* 1842, 282.

salpetersauren Lösung der Substanz mit Silbernitrat und Wägen des Chlorsilbers.

KANE fand im Oxychlorür z. B. 10.69 % Cl, anstatt der von der Theorie verlangten 11.52 %.

Für Palladosammoniumchlorid fand FEHLING¹ 32.83 %, anstatt 33.60 %. Zahlen für das Chlor, die von den theoretischen um 0.3 % bis 0.8 % differieren, erhielt WELKOW² bei seinen Analysen der Palladiumdoppelsalze des Aluminiums und Berylliums.

Es muß also schon nach diesen Thatsachen der üblichen Methode der Chlorbestimmung bei Anwesenheit von Palladium wahrscheinlich ein Fehler anhaften, und dieses stellte sich auch thatsächlich bei der Untersuchung eines Kaliumpalladiumchlorürs und Ammoniumpalladiumchlorürs heraus.

Fällt man eine mit Salpetersäure angesäuerte Palladiumchlorür-Lösung mit Silbernitratlösung, so erhält man einen Niederschlag von Chlorsilber, der nie rein weiß erscheint, stets mehr oder weniger gelblich gefärbt ist und weder durch Wasser, noch durch Salpetersäure weiß gewaschen werden kann. Trocknet und schmilzt man dieses Chlorsilber, so erscheint es grauschwarz; reduziert man es im Wasserstoffstrom zu Metall, so erhält man eine leicht brüchige, schwarze, metallische Masse. Es wird mit dem Chlorsilber etwas Palladium mitgerissen, und man sollte demnach erwarten, daß man zu hohe Werte für das Chlor finden wird. Stets aber wurde das Gegenteil beobachtet; es konnte also bei Gegenwart von Palladium das Chlor nicht vollständig durch überschüssig zugesetztes Silbernitrat gefällt werden.

Zur genauen Bestimmung des Chlors in Palladiumverbindungen wurde eine neue Methode angewandt, welche frei von Fehlerquellen ist und zugleich gestattet, das Palladium quantitativ zu bestimmen. Sie beruht auf der Reduktion der Palladiumverbindungen mittelst Alkohol in alkalischer Lösung. Die Palladiumlösung wird mit chlorfreier Natronlauge bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzt, hierauf Alkohol von 95° in genügender Menge zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Wird das Becherglas in das kalte Wasserbad gestellt und allmählich erwärmt, so scheidet sich das Palladium in Form von metallischen Schüppchen aus, die teils zu Boden sinken, teils einen schönen Spiegel an den Wandungen

¹ *Ann. Chem. Pharm.*, 39, 110.

² *Ber. chem. Ges.* 7, 38, 803.

des Becherglases bilden. Setzt man dagegen das Becherglas in das siedende Wasserbad, so wird das Palladium als schwarzes Pulver ausgeschieden, das sich leichter quantitativ aus dem Glase entfernen läßt. Das reduzierte Metall wird auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat so lange erwärmt, bis aller Alkohol verjagt ist, sodann verdünnt, die erkaltete Lösung vorsichtig mit Salpetersäure bis zur vorwaltenden sauren Reaktion versetzt und das Chlor, wie gewöhnlich, durch Silbernitrat gefällt.

Das durch Reduktion des Chlorsilbers erhaltene Silber war nun vollkommen rein und gelangte zur Wägung. Das auf dem Filter verbliebene Palladium wurde getrocknet, geglüht und gewogen, es war quantitativ ausgefällt.

I. Chlorbestimmungen:

1. Analyse eines technischen Alkalipalladiumchlorüres:

	Gefundene Procente Chlor	
Direkte Fällung der Lösung durch Silbernitrat	42.57	43.04
Fällung des Chlorsilbers nach vorausgegangenener Abscheidung d. Palladiums	44.15	43.96

2. Analyse von Ammoniumpalladiumchlorür:

0.3469 g lieferten nach Abscheidung des Palladiums Chlorsilber, das 0.5265 g Silber bei der Reduktion im Wasserstoffstrom ergab.

	Gefundene Procente	Für $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ berechnete Procente
Chlor	49.98	49.95.

II. Palladiumbestimmungen:

1. Nach der oben beschriebenen Methode der Reduktion in alkalischer Lösung wurde das Palladium in einem technischen Alkalipalladiumchlorür bestimmt und

gefunden:	Gehalt des Salzes nach einer Bestimmung durch Füllen mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Palladium 33.14	33.52.

2. 0.3469 g Ammoniumpalladiumchlorür lieferten nach obiger Methode 0.1311 g Palladium, oder

	gefunden in 100 Teilen	Für $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ berechnete Procente Palladium
Palladium	37.8	37.4.

Verhalten von Kaliumchromat zu Palladiumchlorür.

Um das Chlor im Kaliumpalladiumchlorür zu bestimmen, wurde außer dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren versucht, die titrimetrische Methode mit Silberlösung zu benutzen. Es war interessant, zu sehen, ob in stark verdünnter Palladiumlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator der Endpunkt der Titration, d. h. die Bildung von Silberchromat, deutlich wahrzunehmen sein wird. Doch trat hierbei eine ganz unerwartete Erscheinung auf. Als zu der Palladiumlösung ein Tropfen Kaliumchromatlösung zugesetzt wurde, bildeten sich sofort blutrote Streifen, und beim Umrühren wurde die Lösung tief braunrot und undurchsichtig. In dünner Schicht betrachtet, war sie jedoch klar, und erst bei längerem Stehen in der Kälte begann die Flüssigkeit sich zu trüben und einen dunkelbraunen Niederschlag abzuscheiden. Erwärmt man aber die mit Kaliumchromat versetzte Palladiumchlorürlösung, so beginnt schon bei ca. 50° C. die Bildung eines Niederschlages, und kocht man einige Minuten, so ist nach kurzer Zeit die Fällung eine vollständige; aus dem klaren Filtrate wird durch weiteres Kochen nichts mehr abgeschieden.

Der Niederschlag ist amorph und grobflockig; bei längerem Kochen in der Flüssigkeit zerfällt er in feinere Flocken und läßt sich dann leicht auswaschen; er hat die Farbe des Eisenoxydhydrats. Beim Auswaschen wird er dichter und nimmt eine schwärzliche Färbung an. Mit dem Niederschlage verglichen, der durch Natronlauge in Palladiumchlorürlösung entsteht, erscheint er, auch frisch gefällt, bedeutend dunkler.

Es lag zunächst die Annahme nahe, daß irgend ein Palladochromat bei dieser Reaktion entstanden wäre. Die erhaltene Fällung wurde deshalb sorgfältig untersucht und zunächst getrocknet, wobei sie sehr an Volumen abnahm, sich braunschwarz färbte; bei 110° C. ward die Substanz spröde und liefs sich dann zu einem schwarzen Pulver zerreiben. Dieses behandelte man mit Salzsäure, in welcher es sich ohne Gasentwicklung leicht und vollständig löste und eine gelbe Flüssigkeit bildete. Mit Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Verjagen des Alkohols erwärmt, veränderte die salzsaure Lösung ihre Farbe nicht. Nach Übersättigen mit Ammoniak und Kochen trat Entfärbung ein ohne irgend eine Ausscheidung von Chromoxyd. Die Verbindung enthielt also kein Chrom. Sie enthielt auch kein Kalium, denn der wässerige Auszug

der geglühten Substanz hinterließ nach dem Verdampfen keinen Rückstand.

Um irgend einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Körpers zu gewinnen, wurde zunächst der Gehalt an Palladium bestimmt. Es zeigte sich, daß beim Glühen der Substanz in der Luft schon bei heller Rotglut metallisches Palladium in Form eines schwarzen Pulvers zurückbleibt.

0.2860 g der bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten 0.2206 g oder 77.15 % Palladium.

Das Aussehen und das Verhalten der Substanz ließen auf ein Oxyd des Palladiums schließen.

Von Verbindungen des Palladiums mit Sauerstoff sind beschrieben: Palladiumsuboxydul¹, Pd₂O mit 93.0 % Pd; Palladiumoxydul² mit 86.92 %; Palladiumoxyduloxyd³, 4PdO.PdO₂ mit 84.7 % und das von BERZELIUS erhaltene Palladiumoxyd, PdO₂, für welches keine Analysen vorliegen und welches der Formel gemäß 76.89 % Pd enthalten muß, also fast genau so viel, wie die vorliegende Substanz.

Ob dieselbe wirklich Palladiumoxyd — PdO₂ — war, darüber mußte erst durch weitere Analysen Aufklärung geschaffen werden. Von vornherein war dieses nicht ausgeschlossen; denn daß beim Behandeln der niederen Chloride der Platinmetalle mit Alkalien höhere Oxyde sich bilden können, hat CLAUS⁴ für das Iridiumoxyd, IrO₂, gezeigt und für das Rutheniums sesquioxyd, Ru₂O₃, wahrscheinlich gemacht.

Im gegebenen Falle entstand in der sauren Lösung des Palladiumchlorürs durch Einwirkung von Kaliumchromat, welches bekanntlich alkalisch reagiert, eine chromfreie Verbindung des Palladiums, wobei das Chromat in Bichromat verwandelt wurde; eine gleichzeitige Bildung von Chromoxyd, resp. Chromisalz konnte jedoch bei sorgfältiger Prüfung nicht beobachtet werden. — Die Fällung des Palladiums schien quantitativ zu verlaufen.

Zur weiteren Untersuchung der Verbindung wurde reines Kaliumpalladiumchlorür angewandt. Dasselbe wurde dargestellt aus einem unreinen technischen Produkte durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser, wobei es in schönen durchsichtigen Krystallen

¹ KANE, *Phil. Trans.* (1842), 276.

² BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 13, 454.

³ SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 141, 528.

⁴ *Ann. Ch. Pharm.* 59, 240.

gewonnen wurde, welche im auffallenden Lichte goldgrüne, im durchgehenden dunkelrote Farbe zeigten.

Von diesen an der Luft getrockneten Krystallen, welche auch nach längerem Liegen über Schwefelsäure vollkommene Gewichtskonstanz behielten und keine Spur von Verwitterung zeigten, wurden 0.2715 g in ca. 150 ccm Wasser gelöst. Andererseits wurde eine Lösung von Kaliumchromat bereitet, deren Gehalt nach folgenden Betrachtungen bemessen war: In der Vermutung, daß das Chromat oxydierend auf das Palladiumchlorür wirken könne, und zwar so, daß 3 Moleküle des letzteren 2 Moleküle Chromat erfordern, wurde die zu lösende Menge Chromat berechnet. Hiernach wurden 1.0807 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser gelöst. 10 ccm dieser Lösung enthalten so viel Chromat, daß dasselbe zu den angewandten 0.2715 g Kaliumpalladiumchlorür im Verhältnis von 2 : 3 Molekülen steht.

Nun wurden zu der Palladiumlösung 10 ccm der Chromatlösung zugesetzt. Es trat sofort die tiefbraune Färbung ein, doch schied sich auch beim Kochen kein Niederschlag aus. Die Reaktion der Flüssigkeit war schwach sauer. Es wurden dann noch 5 ccm Chromatlösung hinzugefügt, so daß jetzt auf ein Molekül Palladium 1 Molekül Chromat vorhanden war. Der Niederschlag (a)¹ begann sich zu bilden. Nach einigem Kochen ließ man denselben absitzen und sammelte ihn vollständig auf ein bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag bei 110° C. so lange erwärmt, bis vollkommene Gewichtskonstanz erzielt war. Hierauf erhitzte man den Niederschlag samt Filter im Porzellantiegel und glühte das zurückgebliebene Palladium über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht¹.

Das schwach saure Filtrat des soeben analysierten Niederschlages (Volumen = ca. 250 ccm) wurde hierauf allmählich mit 7.5 ccm derselben Chromatlösung versetzt, erhitzt, worauf abermals eine Ausscheidung eines braunen Niederschlages (b) stattfand. Derselbe wurde auf gleiche Weise wie (a) behandelt.

Aus dem nunmehr schwach alkalischen zweiten Filtrate wurde schließlic durch 0.5 ccm der Chromatlösung eine Fällung (c) erhalten, die in gleicher Weise getrocknet und geglüht wurde.

Sämtliche Fällungen wurden in ein und demselben Becherglase vorgenommen, an dessen Wandungen zuletzt noch ein fest anhaftender geringer, bräunlicher Anflug verblieb. Derselbe wurde in einem

¹ Analyse siehe unten.

Tropfen Salzsäure gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Chromat
lösung die letzten Mengen braunen Niederschlages gewonnen,
noch mit Portion (c) vereinigt wurden.

Das letzte Filtrat von Niederschlag (c) schied auch bei gröfse
Zusatz von Chromat keine Fällung mehr aus.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammen
gestellt.

Fällung	Gefundene Gramme der bei 110° C. getrockn. Substanz	Gefundene Gramme Palladium	Prozente Palladium in der 110° C. getrockn. Substanz
(a)	0.0774	0.05952	76.89
(b)	0.0286	0.02202	76.99
(c)	0.0088	0.00682	77.24
Summa:	0.1148	0.08836 =	76.95%

PdO_2 müfste 76.89% Pd liefern, und es war durch diese
Suche zunächst die auffällige Thatsache festgestellt, dafs die
110° C. getrocknete Substanz ebensoviel Palladium enthält,
das Palladiumoxyd, PdO_2 . Auferdem zeigen die oben angeführten
Analysen, dafs das Palladium aus Palladosalzlösungen durch Zu-
satz von Kaliumchromat quantitativ gewonnen werden kann, denn
angewandten 0,2715 g K_2PdCl_4 enthalten 0.08851 g oder 32.6
Pd, während gefunden wurde 0.08836 g oder 32.54% Pd.

Der Versuch, den Sauerstoff der Substanz direkt durch Erhitzen
im luftfreien Kohlensäurestrom und Auffangen über Natronlauge
bestimmen, führte nicht zum Ziel. Doch wurde hierbei
genommen, dafs die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz
beim Erhitzen reichliche Mengen Wasser ausschied, und ferner,
dafs sich beim Glühen im Kohlensäurestrom an den Wandungen
des Rohres ein rotes Sublimat bildete. Dasselbe war in Wasser
Teil löslich, und in der wässerigen Lösung konnte Chlor nachgewiesen
werden. Beim Glühen der Substanz an der Luft im bedeckten
Zellantiegel konnte die Bildung des Sublimates nicht wahrgenommen
werden. Anfangs wurde vermutet, dafs das Chlor vielleicht aus
von der Kohlensäure mitgerissenen Salzsäure stammen könnte,
doch ergab sich die ganz unerwartete Thatsache, dafs die Substanz
selbst Chlor enthielt.

Löst man die vollständig ausgewaschene, feuchte oder getrocknete
Chromatfällung in Salpetersäure und fügt Silbernitrat zu, so b

sich ein Niederschlag von Chlorsilber. — Dafs man es hier trotz des übereinstimmenden Palladiumgehaltes nicht mit einem Palladiumoxyd zu thun hatte, wurde dadurch bewiesen, dafs beim Zufügen von Chlorkalium zu der salzsauren Lösung der Substanz sich kein Kaliumpalladiumchlorid bildete, und dafs sich beim Behandeln mit Salzsäure in der Wärme kein Chlor entwickelte. Infolgedessen wurde in der vorliegenden Substanz aufser Palladium auch Chlor und Wasser bestimmt.

Die Bestimmung des Chlors wurde sowohl in der bei 110° C. getrockneten, als auch in der vollständig entwässerten Substanz ausgeführt, um entscheiden zu können, ob bei der Temperatur, bei welcher das Wasser entweicht, nicht auch Chlor mit weggeht.

Wegen der Schwerlöslichkeit der bei hoher Temperatur getrockneten Substanz sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Alkalilaugen wurde die Methode angewandt, welche auf der Zersetzung der Chlorverbindungen durch Calciumoxyd beruht, wie sie bei der Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen benützt wird, nur dafs man sich eines kürzeren, 20 cm langen Rohres bediente. Das am geschlossenen Ende mit Calciumoxyd, der Mischung und vorne wieder mit Calciumoxyd beschickte Rohr wurde, wie gewöhnlich, erhitzt, schliesslich die Mischung 10 Minuten lang im Glühen erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Ganze in ein Becherglas entleert, mit viel Wasser versetzt und allmählich sehr verdünnte Salpetersäure zugegeben. In der vom metallischen Palladium abfiltrierten, schwach grünlich gefärbten Lösung wurde das Chlor als Chlorsilber gefällt und das reduzierte Silber zur Wägung gebracht¹.

Das Wasser wurde durch Erhitzen der Substanz unter allmählicher Steigerung der Temperatur ermittelt. Aufserdem wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz beim Trocknen bis 110° C. erleidet. Die Wasserabgabe an Phosphor-pentoxyd erfolgt langsam, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

0.7020 g der Substanz, die so weit getrocknet war, dafs sie sich gut zu Pulver zerreiben liefs, zeigte nach je 24 Stunden das Gewicht:

1) 0.6938 g	5) 0.6852 g
2) 0.6890 g	6) 0.6849 g
3) 0.6880 g	7) 0.6830 g
4) 0.6871 g	8) 0.6823 g

Das letzte Gewicht blieb konstant.

¹ Analyse siehe weiter unten.

Dieser Körper wurde dann bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Angewandte Gramm der neben P ₂ O ₅ trocknen Substanz:	Gewichtsverlust bei 110° C.:	Prozente Wasser:
I. 0.1455	0.0034	2.34
II. 0.6823	0.0137	2.01.

Durch ferneres Erhitzen der bei 110° C. getrockneten Substanz bei höherer Temperatur ging abermals Wasser fort bis zu 225° C. Beim weiteren Erhitzen bis zu 250° C. war dann aber Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken.

0.5084 g, bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren bis 225° C. 0.0452 g oder 8.90% Wasser.

Dafs hierbei kein Chlor mit wegging, beweisen folgende Zahlen:

Angewandte Gramme		Gefundene	Entsprechende	Prozente
bei 110° C. getrocknet:	bei 250° C. getrocknet:	Gramme Silber aus dem gefällten AgCl:	Menge Cl in Grammen:	Chlor in der bei 110° C. getr. Substanz:
I. 0.1083	—	0.01052	0.00346	3.19
II. —	0.2533	0.02992	0.00891	3.23.

Stellt man alle diese Resultate zusammen, indem man das Chlor an Palladium, den Rest des Palladiums an Sauerstoff zu Oxydul gebunden berechnet, so ergibt für den bei 110° C. getrockneten Körper folgende Zusammensetzung:

Prozente:		Prozente:	
{ Pd 4.79		PdCl ₂	7.99
{ Cl ₂ 3.20			
{ Pd 72.10		PdO	82.96
{ O 10.86			
H ₂ O 8.90		H ₂ O	8.90
99.85.			

Es liegt also ein sehr basisches Palladiumchlorür, oder ein Palladiumoxychlorür vor.

KANE¹ hat ein Palladiumoxychlorür dargestellt durch Versetzen von sehr überschüssigem Palladiumchlorür mit Natronlauge oder Kalilauge. Dasselbe hatte eine Zusammensetzung, die auf die Formel:



stimmte. BERZELIUS² erhielt ein Palladiumoxychlorür in Form eines

¹ *Phil. Trans.* (1842), 282.

² *Pogg. Ann.* 13, 454.

dunkelrosenroten, in Wasser unlöslichen Pulvers durch wiederholtes Abdampfen einer wässrigen Palladiumchlorürlösung. FISCHER¹ endlich konnte ein Palladiumoxychlorür erhalten durch Behandeln einer zur Trockne abgedampften salpetersalzsauren Palladiumlösung mit Wasser. — Analysen der beiden letzteren Verbindungen liegen nicht vor.

Die Bildung eines Oxychlorürs durch Kaliumchromat, welches ja als schwache Base fungiren kann, ist vergleichbar mit der Wirkung eines Alkalis auf überschüssiges Palladiumsalz.

Die oben mitgetheilten Zahlen würden für die Substanz eine allerdings sehr komplizierte Formel:



ergeben.

		Berechnet %:	Gefunden %:
15PdO	1833.0	82.998	82.96
PdCl ₂	177.2	8.025	7.99
11H ₂ O	198.0	8.977	8.90
	<u>2208.2</u>	<u>100.000</u>	

Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich genau auf die angeführte Formel; jedenfalls ist hierdurch festgestellt, daß Kaliumchromat im Stande ist, aus Palladosalzlösungen ein stark basisches Oxychlorür quantitativ zu fällen. Dieses läßt sich gut auswaschen, braucht nur über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht zu werden, um das gesamte in einer Lösung befindliche Palladium als Metall zur Wägung zu bringen.

In Bezug auf diese neue Bestimmungsmethode des Palladiums ist zu bemerken, daß eine wässrige Palladiumchlorürlösung die Fähigkeit besitzt, Palladiumoxydul, oder Oxychlorür in Lösung zu halten; es ergibt sich dieses auch aus den im Anfange dieses Kapitels mitgetheilten Thatsachen. Als Chromat im Verhältnis von 2 Molekülen zu 3 Molekülen Palladiumchlorür zugesetzt wurde, so scheidete sich nichts aus, obgleich die dunkle Färbung dafür sprach, daß die Verbindung sich gebildet hatte. Bei dem Verhältnisse von 1 Molekül Palladium zu 1 Molekül Chromat trat teilweise Ausscheidung ein. Giebt man aber zu der Palladiumchlorürlösung auf einmal einen Überschufs von Kaliumchromat, so scheidet sich alles Palladium in der Form von Oxychlorür aus. Man kann in dieser Weise also das Palladium in Palladiumsalzen bestimmen. Vielleicht könnte diese Fällung auch zur Trennung des Palladiums von anderen Metallen

¹ Pogg. Ann. 71, 431.

Verwertung finden; zur Scheidung speziell von den Platinmetallen kann sie nicht angewandt werden. Es geht dieses aus folgenden qualitativen Versuchen über das Verhalten des Kaliumchromates gegen Lösungen verschiedener Platinmetalle hervor:

Es liefern die Lösungen von	mit Kaliumchromat in der	
	Kälte	Hitze
Rutheniumchlorid	flockige, hellbraune Fällung	Vermehrung des Niederschlages Nachdunkeln;
Kaliumosmiumchlorür	keine Ausscheidung	bei längerem Stehen Abscheidung schwarzbrauner Flocken
Osmiumtetroxyd		unverändert ¹
Kaliumiridiumchlorür		keine Ausscheidung
Platinchlorid		keine Ausscheidung
Rhodiumchlorür		keine Ausscheidung

Verhalten von Kaliumchromat gegen Ammonium- palladiumchlorür.

Als versucht wurde, das im vorigen Kapitel beschriebene Oxychlorür aus Ammoniumpalladiumchlorür darzustellen, zeigte es sich, daß die Reaktion zwischen Chromat und Palladosalzen in Gegenwart von Ammoniumchlorid anders verläuft, als ohne das letztere.

Beim Zufügen von Chromatlösung zu einer Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür trat allerdings eine dunkle Färbung ein, gerade so, wie bei der Reaktion zwischen Palladiumchlorür und Kaliumchromat oben beschrieben wurde. Jedoch schied sich selbst nach längerem Kochen nur ein spärlicher amorpher Niederschlag aus. Als die gekochte Lösung über Nacht stehen geblieben war, fand man den Boden und die Wandungen des Becherglases bedeckt mit dunkelgelben Krystallen. In der Lösung befanden sich braune, amorphe Flocken in geringer Menge, die das Aussehen des Oxychlorürs hatten. Um die Krystalle rein zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Man versetzt Ammoniumpalladiumchlorürlösung mit überschüssiger Lösung von Kaliumchromat, kocht, filtriert heiß, wobei auf dem Filter ein geringer brauner Niederschlag bleibt. Die filtrierte Lösung

¹ Die hellgelbe Farbe des Kaliumchromates wurde nicht im geringsten verändert (keine Bildung von Dichromat).

wird nun entweder bis zum Erkalten stehen gelassen, oder rasch abgekühlt, wobei sich die Krystalle ausscheiden.

Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich und können mit Leichtigkeit vom anhaftenden Chromat durch Waschen befreit werden.

Die Analyse zeigte, daß die Krystalle wasserfreies Palladosammoniumchlorid darstellten, welches vielfach auf anderem Wege erhalten und von BERZELIUS, MÜLLER, LAMPADIUS untersucht ist.

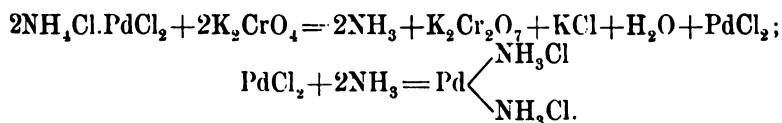
0.1487 g der über H_2SO_4 getrockneten Krystalle hinterließen beim Glühen 0.0749 g Palladium.

0.3655 g, auf gleiche Weise getrocknet, lieferten bei der Destillation mit überschüssiger Natronlauge 0.06035 g NH_3 .

In Prozenten ausgedrückt, ergibt sich:

Berechnet für	Gefunden:
$[(NH_3)_2Pd]Cl_2$:	
NH_3 16.09 %	16.51 %
Pd 50.31 %	50.37 %

Das Kaliumchromat entwickelt beim Kochen mit Chlorammonium unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumdichromat freies Ammoniak. Darauf beruht höchst wahrscheinlich auch in diesem Falle die Bildung des Palladosammoniumchlorids, indem das Monochromat mit dem Chlorammonium des Palladodoppelsalzes in Reaktion tritt. Das freiwerdende Ammoniak wirkt dann auf das Palladiumchlorür, und der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen erklären:



Die Darstellung des Palladosammoniumchlorids auf obigem Wege ist neu und theoretisch interessant. In analytischer Hinsicht weist sie darauf hin, daß bei der im vorausgehenden Kapitel beschriebenen Fällung des Palladiums durch Kaliummonochromat keine Ammoniaksalze zugegen sein dürfen, und daß man eventuell vorhandenes Ammoniak zuvor durch Erhitzen mit Alkali austreiben muß.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. GERHARD KRÜSS meinen besten Dank für den bei der Ausführung dieser Arbeit mir zu teil gewordenen Rat und Beistand auszusprechen.

Chemisches Laboratorium d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur.

Von

W. SPRING.

Dafs die Chloride der schweren Metalle¹ in der Wärme durch Wasserstoff reduziert werden, ist eine längst bekannte Thatsache. Schon im Jahre 1844 empfiehlt PÉLIGOT² die Reduktion jener Verbindungen zur Darstellung reiner Metalle, da man, wie DUMAS³ bemerkt, die Chloride, ihrer Krystallisationsfähigkeit halber, reiner erhalten kann, als die Oxyde, die gewöhnlich durch Fällung dargestellt werden und infolgedessen viele Verunreinigungen einschliessen. Auch lassen sich, nach BERZELIUS,⁴ manche Chloride leichter als die entsprechenden Oxyde reduzieren. PÉLIGOT macht auch in einer Notiz die Bemerkung, dafs die durch Reduktion der Chloride von Eisen, Nickel und Kobalt erhaltenen Metalle sich im krystallinischen Zustande befinden. Dennoch ist, meiner Ansicht nach, die Aufmerksamkeit nicht genügend auf ein interessantes Faktum gelenkt worden, nämlich dafs die Reduktion der flüchtigen Chloride von derjenigen der Oxyde insofern verschieden ist, dafs die Natur der reduzierten Metalle eine andere ist, was ja für das Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle und zur Erläuterung des betreffenden Reduktionsprozesses nicht ohne Interesse sein mufs. Jenes etwas eingehender zu betrachten, ist die Absicht folgender Zeilen.

Inwiefern ist die Reduktion der Chloride von der der Oxyde verschieden? Bei der Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff erhält man, wenn die Temperatur die des Schmelzpunktes des Metalles nicht erreicht hat, das Kupfer als feines Pulver von lockerer Beschaffenheit und niemals als dichte glänzende Masse, wie man es durch Schmelzen darstellen kann. Ganz anders verhält es sich bei

¹ Und auch die der leichten Metalle. Ich habe selbst, wie man sich vielleicht erinnern wird, durch Einwirkung von Wasserstoff in der Rotglut auf ein im Platinschiffchen geschmolzenes Kaliumchlorid eine Legierung von Kalium und Platin dargestellt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 324 (1885).

² *Compt. rend.* 19, 670.

³ " " " 671.

⁴ BERZELIUS *Jahresber.* (1844) 136.

der Reduktion des Kupferchlorids, wenn man Sorge trägt, daß das Wasserstoffgas im geringen Überschufs über das in einem schwer-schmelzbaren Rohre vorhandene und durch Wärme sich im Verflüchtigungszustande befindende Salz geleitet wird. Unter diesen Umständen lagert sich das Kupfer an die Wände des Rohres, da, wo die Reduktion stattfindet, und auch etwas weiter als reiner Metallspiegel an. Wird die Reduktion längere Zeit durchgeführt, so ist der metallische Ansatz so dicht und fest, daß man ihn aus dem Glasrohr, in Form eines wirklichen Kupferrohres von großer Widerstandsfähigkeit herausziehen kann. Ich habe auf diese Weise Kupferbleche, die über 120 g wogen, erhalten.

Sehr lehrreich ist die mikroskopische Untersuchung des metallischen Ansatzes. Zu diesem Zweck darf selbstverständlich jener Ansatz kein dicker sein. Die Reduktion wird unterbrochen, sobald sich eine dünne Schicht an den Wänden des Rohres abgesetzt hat. Man erkennt sehr leicht unter dem Mikroskop, daß jene Schicht aus würfelförmigen, oder oktaedrischen, in der Richtung ihrer krystallographischen Axe zusammenhängenden Krystallen besteht, so daß man das Metall, wenn die Schicht nicht allzudicht ist, für durchsichtig halten könnte.

In einer dieser dünnen Schichten bildeten die Krystalle feine symmetrische, geordnete Linien, so daß das Ganze das haarförmige Gefüge wie mehrere gediegene Metalle besafs.

Sobald die Kupferschicht etwas dichter ist, bekommt sie an der Seite, die während der Reduktion nicht mit dem Glase in Berührung war, ein mattes Aussehen; man erkennt leicht, daß der Mangel an Glanz an solchen Stellen durch die Anhäufung der Krystalle verursacht wird. Wird die Reduktion bei bestimmter Temperatur durchgeführt, so daß die Menge des verflüchtigten Chlorids nur eine geringe war, so erhielt ich einen Ansatz von haarförmigem Kupfer, der dem haarförmigen Metalle von Cornomxilles sehr ähnlich war. Diese Kupferhaare haben einen polygonalen Schnitt, und man erkennt unter dem Mikroskop, daß sie aus Krystallen, in der Richtung derselben Axe aneinander gelagert, bestehen.

Diese Thatfachen haben wohl für den Mineralogen gewisses Interesse, denn die Bildung von gediegenem Kupfer könnte einem ähnlichen Prozess wie der oben beschriebene ihren Ursprung verdanken.

Die Chloride anderer schwerer Metalle verhalten sich wie das Kupferchlorid. Eisenchlorid und Chlorür geben gute Resultate,

nur ist die Reduktion schwerer durchzuführen. Ich erhielt eiserne Kugeln, indem ich die Reduktion in einem aus schwerschmelzbarem Glase bestehenden Kugelrohr ausführte, das Rohr zerbrach und den Inhalt vollständig herausbrachte. Auch in diesem Falle setzt sich das Metall als feine krystallinische Schicht an die Wände des Rohres, die allmählich durch Anlagern von neuen Schichten dichter wird.

Um mich von der Reinheit des Eisens zu überzeugen, habe ich dasselbe in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Es bildet sich nur Eisenoxyd und keine Spur Wasser, was natürlich das Entstehen einer Wasserstoff- oder hydrochloren Verbindung ausschließt.

Die Chloride anderer schwerer Metalle, des Kobalts, Nickels, Chroms, Urans, Wolframs und des Silbers wurden ebenfalls der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen. Es ergaben sich folgende Resultate.

Das Chlorsilber, welches bei einer niedrigeren Temperatur, als die, bei welcher es sich verflüchtigt, reduziert wurde, lieferte keinen Metallspiegel, sondern eine krystallinische aufgeblasene Masse, deren Höhlungen auf der inneren Fläche mit gut ausgebildeten Krystallen besetzt war. Das Ganze hatte den Anschein, als ob das Chlorsilber verflüchtigt war, aber die Dämpfe nicht vom Platze getragen wurden. Die Reduktion der Kobalt- und Nickelchlorüre verläuft in ähnlicher Weise, wie die des Eisenchlorides. Da die Salze verflüchtigt waren, lagerte sich an das Glas eine glänzende, leicht abnehmbare krystallinische Metallschicht. War das Salz nicht verflüchtigt, so erhielt man die reduzierten Metalle nur als Pulver, aber dennoch krystallinisch.

Bei den Chloriden der anderen Elemente verläuft die Reduktion nicht so schön, insofern man das Metall aus dem Rohr nicht zusammenhängend herausnehmen kann. Es bildet sich aber auch hier ein metallischer Spiegel, was schon WÖHLER¹ für das Wolfram und das Molybdän, BERZELIUS² und FREMY³ für das Chrom beobachtet haben.

Ich gehe nun zur Hauptfrage dieser Notiz über: Wie läßt sich die Bildung der festen krystallinischen Metallschichten am besten erklären?

¹ *Ann. d. Chem.* 95, 255.

² *BERZELIUS Jahresber.* (1844) 136.

³ *Compt. rend.* 44, 633.

Aus den Versuchen geht hervor, daß jene krystallinischen Schichten sich nur da bilden, wo die Chloride der Metalle in Dampfform übergeführt waren, was, meiner Ansicht nach, zu dem Schlusse führt, daß die krystallinischen Anlagerungen deshalb entstehen, weil die Metalle selbst, nachdem der Wasserstoff das Chlor des Chlorids vertrieben hat, sich einige Zeit in Dampfform befinden.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf die Oxyde, welche ja aus einer festen und nicht dampfförmigen Masse bestehen, findet die Reduktion so statt, daß die gebildeten Metallpartikelchen am Orte ihrer Reduktion verbleiben und sich nicht zu einer festen Schicht aneinander lagern.

Nun sind aber die Metalle bei einer viel höheren Temperatur flüchtig als diejenige, welche zur Reduktion der Chloride notwendig ist; man muß also voraussetzen, daß die Metalle sich in einem besondern Zustande befinden, ebenso wie man es bei den Lösungen von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd in ihren resp. Chloriden annehmen muß. Entfernt man die Chloride des Eisens und Aluminiums durch Dialyse, so verbleiben die Oxyde in demselben Zustande, und man hat es mit kolloidalen Lösungen zu thun.

Ebenso behält das aus dampfförmigem Eisenchlorid durch Wasserstoff reduzierte Metall, einige Zeit die Dampfform, und man hat es also mit einem, im Vergleich mit dem eigentlichen Dampf, „allotropischen (?)“ Zustande zu thun. Das Metall wäre dann in atomistischem und nicht molekularem Zustande, wie dieses ja bei den freien Ionen in den Lösungen der Fall ist.

Durch die Kondensation der metallischen Dämpfe entstehen Krystalle, die man als ein wirkliches Sublimationsprodukt betrachten kann, da sie sich bei einer Temperatur tief unter derjenigen des Schmelzpunktes bilden.

Vor einigen Monaten veröffentlichte Herr SCHÜTZENBERGER in den *Compt. rend.* 113, 15 eine kurze Abhandlung über die Flüchtigkeit des Nickels unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffes und schreibt jene Thatsache der Bildung eines Nickelhydrochlorids zu (NiHCl). Es ist möglich, daß auch solche Verbindungen für das Eisen, Kupfer etc. bestehen und dieselben auch bei der Reduktion der Chloride anwesend sein können. Sie bringen aber ebensowenig eine Erklärung für die Bildung der krystallinischen Metallschichten bei der vollständigen Reduktion der Chloride, als für die Flüchtigkeit der Chloride selbst.

Zwischen dem Moment, in welchem das Nickelhydrochlorür sich in Ni und HCl zerlegt, und demjenigen, in dem das Nickel krystallinisch wird, muß sich das Metall vorübergehend in Dampfform befinden, denn die Metallschicht setzt sich nur an die Wandfläche des Rohres ab. Auch bildet sich kein metallischer Niederschlag, wie es der Fall sein würde, wenn das Metall sich nicht eine kurze Zeit im Dampfzustande bewegen würde.

Ich erlaube mir noch einen Versuch zu erwähnen, der für die Möglichkeit des Gas- und auch des flüssigen Zustandes der Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte der Metalle liegenden Temperatur spricht, und den Herr COLON¹ auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat:

Silber, Platin und Goldblättchen wurden in zugeschmolzenen Röhren mit einer konzentrierten Chlorwasserstofflösung auf 150° erhitzt. Die Metalle wurden aufgelöst und die betreffenden Chloride durch den aus den Metallen selbst und HCl entstehenden Wasserstoff reduziert; sie verwandelten sich in mikroskopische Krystalle, die sich an den Wänden der Röhren anlagerten. Man darf wohl annehmen, daß bei diesem Versuche selbst das Platin sich während einiger Zeit im flüssigen Zustande befindet, um alsdann in die krystallinische Form überzugehen.

Jene Betrachtungen, sowie der Gebrauch, den man von den oben beschriebenen Metallplatten zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle machen kann, haben mich bestimmt, vorstehende Zeilen, obschon manches darin bekannt ist, zu veröffentlichen.

Schließlich spreche ich Herrn OLIVIER für die Ausführung genannter Versuche meinen besten Dank aus.

Lüttich, chemisches Institut, im Januar 1892.

¹ *Ann. soc. geolog. Belg.* 17, 80 (1890).

Zur direkten quantitativen Trennung von Chlor, Brom und Jod.

Nachträgliche Mitteilung.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

In der ersten Publikation unserer Arbeit, die Trennung der drei Halogene betreffend,¹ gaben wir an, daß sich bei der Bestimmung des Broms noch kleine Fehler zeigten, und sprachen hierbei die Vermutung aus, daß dieselben wohl von der Verwendung einer nicht genügend reinen Essigsäure herrührten. In der That erzielten wir bei Anwendung eines chemisch reinen Präparates vollkommen genaue Resultate. Wir führten die Versuche ganz in der früher beschriebenen Weise aus, erhitzen aber jetzt den die Chlorid- und Bromidsalzlösung enthaltenden Kolben vom Beginn der Destillation an gleichzeitig mittelst einer zollhohen Flamme, während ein kräftiger Dampfstrom durch den Apparat geleitet wurde, um so das Brom möglichst schnell auszutreiben. Als Absorptionsgefäß diente uns eine hohe, ca. 500 Kubikcentimeter fassende Cylinderflasche, die mittelst eines großen Kautschukstopfens verschlossen war und gut gekühlt wurde, während ein Erlenmeyer als zweite Vorlage fungierte, welcher auch passend durch eine PÉLIGORSche Röhre etc. ersetzt werden kann. Die Destillation dauerte $\frac{5}{4}$ Stunden. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, die Ausfällung des Mangans (vor der Chlorbestimmung) durch Ammoniak und Wasserstoffsperoxydlösung vorzunehmen und den auf einem geräumigen Filter gesammelten Niederschlag mit einer heißen, ca. 1% Natriumnitratlösung auszuwaschen, um ein geringes Trübedurchlaufen des Niederschlages wirksam zu vermeiden.

Analysen:

I.

Angewandt wurde eine Mischung von Chlornatrium und Bromkalium, enthaltend eine größere Menge Kochsalz (ca. 15 g) und 0.6213 g reines Bromkalium, dessen Bromgehalt durch eine besondere Titration genau ermittelt worden war.

¹ Diese Zeitschr., Heft II, 144.

Gefunden = 0.9810 g AgBr = 0.6217 KBr = 100.06%.

II.

<p>Angewandt:</p> <p>NaCl = 1.1085 = 68.45%</p> <p>KBr = 0.5109 = 31.55%</p> <hr style="width: 100%;"/> <p>1.6194 g = 100.00%</p>	<p>Gefunden:</p> <p>AgCl = 2.7174 g = 1.1080 NaCl = 68.40%</p> <p>AgBr = 0.8069 g = 0.5120 KBr = 31.62%</p> <hr style="width: 100%;"/> <p>1.6200 g = 100.02%</p>
---	--

Nachdem wir so die Genauigkeit unserer Methode bewiesen hatten, versuchten wir, ihre praktische Brauchbarkeit zur Bestimmung des Bromgehaltes der Salzsolen festzustellen, und wählten hierzu wiederum die Kreuznacher Mutterlauge, welche sich durch einen besonders hohen Bromgehalt auszeichnet. Auf den minimalen Jodgehalt des Wassers wurde bei diesem Versuche keine Rücksicht genommen.¹ Wir versetzten 50 Kubikcentimeter der Salzlauge vor dem spezifischen Gewichte 1.3095 zuerst mit etwas Natriumacetat lösung und trieben dann nach Zusatz der früher angegebenen Menge von Kaliumpermanganat und Essigsäure das Brom in bekannte Weise aus.

Resultat:

Wir erhielten = 0.9541 g AgBr = 0.4680 g MgBr₂ = 0.714%.

<p>I.</p> <p>Brommagnesiumgehalt der Kreuznacher Mutterlauge nach früheren Bestimmungen:</p> <p>BUNSEN 0.532% MgBr₂</p> <p>MOHR 1854 0.767% „</p> <p>POLSTORF 1852..... 0.688% „</p> <p>FEHLING..... 0.615% „</p> <p>H. ASCHOFF 0.765% „</p>	<p>II.</p> <p>JANNASCH u. K. ASCHOFF 0.714% BgBr =</p> <p>Mehrere im Winter 1891/92 vor dem einen von uns nach den bisher gebräuchlichen indirekten Bestimmungsmethoden ausgeführte Analysen ergaben durchschnittlich:</p> <p>K. ASCHOFF 0.640% MgBr₂</p>
---	--

Auch hier lieferte das Destillirverfahren, wie aus vorstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, sehr zufriedenstellende Werte, und läßt sich gerade für den obigen Zweck unsere direkte Bestimmungsmethode als eine genaue und rasch zum Ziele führende besonders empfehlen.

Zum Schlusse wollen wir nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß E. BERGLUND in Gothenburg bereits früher ähnliche Versuche zur Bestimmung des Broms angestellt hat, indem er dasselbe durch ein Gemisch von Kaliumbisulfat und Kaliumpermanganat in Freiheit

¹ Vergl. hierüber unsere erste Abhandlung Heft II dieser Zeitschrift.

setzte und in der Kälte (in der Wärme wird gleichzeitig Chlor freigemacht) durch ein mehrstündiges Durchleiten eines Luftstromes aus der Lösung entfernte, um es darauf in Natronlauge aufzufangen u. s. f. Die Einzelheiten der BERGLUNDSchen Methode vergleiche FRESSENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* **24**, 184. Vergleiche ferner VORTMANN'S indirekte Methode der Bestimmung von Chlor und Brom durch Austreiben des letzteren mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart freier Essigsäure, daselbst **25**, 172.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfatlösung.

Von

P. JANNASCH und K. ASCHOFF.

Eine bewährte gewichtsanalytische Trennung von Jod und Chlor, sowie von Jod und Brom besitzen wir bereits in Ausscheidung des Jodes als Palladiumjodür,¹ und außerdem haben schon vor längerer Zeit HÜBNER, SPEZIA und FRIEDRICH eine zum Teil gewichts-, zum Teil maßanalytische Bestimmung von Jod neben Chlor (oder Brom) mitgeteilt, welche auf der Schwerlöslichkeit und der gelben Farbe des Thalliumjodüres etc. beruht.²

Unsere im Nachstehenden beschriebene Trennungsmethode von Jod und Chlor durch Thalliumsulfat ist eine rein gewichtsanalytische und hat zur Grundlage die absolute Unlöslichkeit des Thalliumjodüres in kaltem, alkoholischem Wasser,³ auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammonsalzen und anderen Verbindungen, in deren Lösungen unter diesen Verhältnissen das Thalliumchlorür gelöst bleibt.

Als Ausgangspunkte dienten uns die folgenden, durch besondere Versuche ermittelten Thatsachen: Während Thalliumchlorür in Wasser selbst relativ wenig löslich ist, erhöht der Zusatz einer Reihe von Salzen die Löslichkeit derselben um ein Bedeutendes. So fanden wir z. B., daß es von einer Lösung von Ammonsulfat sehr leicht aufgenommen wird, wogegen sich Thalliumjodür in einer solchen viel unlöslicher zeigt.⁴ Immerhin erweist sich aber das Löslichkeitsverhältnis des Letzteren darin als zu hoch, um daraufhin, besonders bei Gegenwart einer nur sehr geringen Jodmenge, eine direkte Trennung von Jod und Chlor gründen zu können. Durch einen passenden Alkoholzusatz gelang es uns schließlic, auf diesem Wege eine vollständig genaue quantitative Trennung der beiden Halogene zu erreichen. Wir verfahren hierbei in der folgenden Weise:

¹ FRESERIUS, *Quantit. An.* 6. Aufl. 1, 658.

² *Zeitschr. anal. Chem.*, FRESERIUS. (1872) 11, 397.

³ In Wasser allein ist Thalliumjodür, besonders bei Gegenwart von Ammonium- und Natriumsalzen recht merklic, löslich.

⁴ Zum Teil auch Thalliumbromür. Dieses Verhalten von Jod- und Bromthallium gestattet nebenbei sehr brauchbare und charakteristische qualitative Nachweise von nicht zu kleinen Mengen Brom neben viel Chlor und von geringen Mengen Jod neben Chlor (oder Brom).

Cr 0.5 g einer Mischung von Chlornatrium und Jodkalium lösten wir in 40 bis 50 Kubikcentimeter Wasser auf und fügten 50 Kubikcentimeter einer 20% Ammoniumsulfatlösung und 30 Kubikcentimeter Alkohol zu.¹ Darauf wurde soviel von einer 4% Thalliumsulfatlösung zugegeben, bis bei einem Mehrzusatz eine weitere Fällung nicht mehr eintrat. Das gebildete gelbe Thalliumjodür setzte sich beim schwachen Erwärmen der Flüssigkeit bald ab. Nun ließen wir die Fällung zwölf Stunden in der Kälte stehen und sammelten dann unter Benutzung der Saugpumpe den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wuschen ihn zuerst zweimal mit einer aus 5 Teilen Ammoniumsulfat, 70 Teilen Wasser und 30 Teilen Alkohol bestehenden Mischung, zum Schluß mit 30 bis 50% Alkohol aus, trockneten Filter mit Niederschlag bei 100° und wogen. Das Resultat war völlig genau. — Zur Bestimmung des in Lösung gebliebenen Chlors mußte zuerst der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt werden. Sodann verdünnten wir den Rückstand durch Wasserzusatz auf ca. 300 Kubikcentimeter, erhitzen zum Kochen und fügten 10 Kubikcentimeter konzentrierte Salpetersäure, sowie die zur Fällung nötige Menge Silbernitratlösung zu. Ein Erkalten der Flüssigkeit ist zu vermeiden, um die gleichzeitige Abscheidung von Silbersulfat zu umgehen; daher läßt man die Fällung über der Flamme stehen. Nach einigen Stunden wurde das Chlorsilber heiß abfiltriert, nach dem Auswaschen getrocknet, geschmolzen und gewogen.

Resultate:

I. Analyse:

Angewandt:	Gefunden:
KJ = 0.2154 = 49.51%	TIJ = 0.4300 = 0.2160 KJ = 49.64%
NaCl = 0.2197 = 50.49%	AgCl = 0.5366 = 0.2188 NaCl = 50.29%
0.4351 100.00	99.93

II. Analyse:

Angewandt:	Gefunden:
KJ = 0.3309 = 66.39%	TIJ = 0.6582 = 0.3305 KJ = 66.31%
NaCl = 0.1675 = 33.61%	AgCl = 0.4120 = 0.1679 NaCl = 33.68%
0.4984 100.00	99.99

¹ Besondere Versuche lehrten uns, daß die Sulfate von Ammonium, Natrium und Kalium unter den gegebenen, sorgfältigst eingehaltenen Konzentrationsverhältnissen sicher nicht mitgefällt werden.

Nach solchen auferordentlich günstigen Resultaten lag der Gedanke nahe, Versuche anzustellen, ob nicht auch eine Trennung von Chlor und Brom nach analogen Prinzipien möglich sei. Leider haben sehr zahlreiche Vorproben, welche wir in dieser Richtung anstellten, bis jetzt kein günstiges Ergebnis gehabt. Wir bemühten uns zuerst, die Fällung des Broms nach dem bei Jod angewandten Verfahren zu erreichen; es entsprach aber der erhaltene Niederschlag nur ca. 90% des angewandten Broms, so dafs wir beschlossen, an Stelle des Ammoniumsulfates andere Ammonsalze anzuwenden. Wir unternahmen Experimente mit Zusatz von Ammonoxalat, Ammonrhodanat und Ammonacetat, ohne aber das gehoffte Ziel zu erreichen, da insbesondere in den meisten Fällen eine zu grofse Wassermenge angewandt werden mußte, um jetzt alles Thalliumchlorür in Lösung zu halten, welche alsdann ihrerseits zu stark lösend auf das Thalliumbromür einwirkte. Ebensowenig führte ein Zusatz von Natriumsulfat zu einem befriedigenden Resultate. Da gerade letzteres stark lösende Eigenschaften zeigte, so nahmen wir die Brom-Fällung zuletzt unter Zusatz von Ammonsulfat und Alkohol mittelst einer Thalliumacetatlösung vor, um jede Bildung von Natriumsulfat in der Flüssigkeit auszuschliessen, aber auch dieses Mal vergeblich.

Es scheint also eine Trennung von Brom und Chlor auf obigem Wege nicht möglich zu sein, da das Thalliumbromür, mit seinen Eigenschaften zwischen der entsprechenden Chlor- und Jodverbindung immer in der Mitte stehend, in allen Fällen eine zu grofse Löslichkeit zeigt. Zur Trennung von Chlor und Jod dagegen kann die Thalliumfällungsmethode, deren Ausführung eine sehr einfache und sichere ist, mit bestem Erfolge angewandt werden.

Universitätslaboratorium, Heidelberg.

Referate.

Über Isomorphismus und Zusammensetzung von Thorium- und Uranyl-Sulfat, von W. F. HILLEBRAND und W. H. MELVILLE. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 1—9.)

Bei Aufschliessung von Uranerz mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhält man bei Abwesenheit von Thorium krystallisiertes, grünes, wasserhaltiges Uranylsulfat, am schönsten bei Anwendung von 1 Tl. Schwefelsäure auf 5 bis 6 Vol.-Tl. Wasser. Bei Gegenwart von Thorium enthalten die Krystalle auch dieses; daneben entsteht ein krystallinisches Netzwerk, welches im Aussehen dem Thorsulfat genau gleicht, aber auch Uran enthält. Das erstere Salz enthielt nur wenig Thorium (3.59 % ThO_2 , auf 49.18 UO_2 ; 5.58 % ThO_2 , auf 48.40 UO_2), und war isomorph mit dem reinen rhombischen Uranylsulfat. Im zweiten Salz konnte der Thorgehalt bedeutend gesteigert werden (19.84 % ThO_2 , auf 34.34 % UO_2 ; 36.07 % ThO_2 , auf 16.92 % UO_2); es liegt kein Grund vor, an dessen Isomorphismus mit dem reinen Thorsulfat zu zweifeln. In der Frage nach dem Krystallwassergehalt des letzteren entscheiden sich Verfasser für die Formel $\text{ThO}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Morant.

Über das Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium in wässriger Lösung, von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 57—80.)

Die Endresultate sind nach dem Verfasser:

1. Das Verhalten des Doppelsalzes aus Jodblei und Jodkalium hat sich übereinstimmend mit den GIBBSschen Phasenregeln und den daraus für Doppelsalze durch BAKHUIS ROOZEBOM abgeleiteten Folgerungen erwiesen.

2. Dieses Doppelsalz, dessen H_2O -Gehalt auf $2\frac{1}{2}$ Mol. festgestellt wurde, bietet das erste Beispiel eines Doppelsalzes, das in einem bestimmten Temperaturintervall ohne Zersetzung löslich ist.

3. Es besteht höchst wahrscheinlich für dieses Doppelsalz keine Temperatur, wobei es sich neben Lösung in seine Komponenten umwandelt.

4. Eine neue graphische Darstellung der Zusammensetzung der Lösung, welche sehr geeignet ist, das Verhalten des Doppelsalzes zu Anschauung zu bringen.

Hofmann.

Zur Theorie der Löslichkeitskurve, von CH. M. VAN DEVENTER und H. J. VAN DE STADT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 43—56.)

Verfasser diskutieren die Frage, inwieweit auf ein allgemeines Gesetz über die Löslichkeit im Zusammenhang mit der Temperatur zu hoffen ist, und gelangen zu dem Schluss, daß das Gesetz von LE CHATELIER, sowie die Differentialgleichungen von LE CHATELIER und VAN'T HOFF zwar Gültigkeit haben, daß aber keine der bisher aufgestellten Differentialgleichungen eine Integration erlaubt, was die Hoffnung, eine allgemeine Kurve auffinden zu können, vernichtet.

Hofmann.

Über die Kontraktion beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser,
VON SPENCER U. PICKENNIG. (*Chem. News.* 65, 14.)

Die Angaben LUNGES und MENDELEJEFFS, wonach das Maximum der Kontraktion der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser mit der Bildung des Dihydrates der Schwefelsäure zusammenfalle, hält der Verfasser nicht mit den Thatsachen für übereinstimmend.
Rosenheim.

Über die Beziehungen zwischen den Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen, VON FLAVITZKY. (*Ann. Chim. Phys.* (1892), 5 ff.)

Die Wertigkeit ist nach Ansicht des Verf. für jedes Element dieselbe in seinen Sauerstoff-, wie in seinen Wasserstoffverbindungen. Der Grundtypus (forme primitive) einer jeden Gruppe ist der, in welchem die höchste Wertigkeit zum Ausdruck kommt. Von diesen Grundtypen, welche im allgemeinen wenig beständig sind, leiten sich durch successive Anhydrierung die stabileren Formen ab, welche als nicht gesättigte Verbindungen zu betrachten sind; die Elemente der Stickstoffgruppe sind 5-, die der Schwefelgruppe 6-, die der Halogengruppe 7-wertig; ihre Grundtypen vermögen infolgedessen bezw. 1, 2 und 3 Anhydridformen zu bilden, von denen die tertiären die beständigsten sind. Daraus folgt unmittelbar, daß die höchste Wertigkeit, vermindert um 4, die Anzahl der abspaltbaren Mol. Wasser ergibt. Mit der Wasserabspaltung ist aber eine scheinbare Herabminderung der Valenz um 2 nur dann verbunden, wenn die Elemente des Wassers aus Wasserstoff plus Hydroxyl entnommen werden, während die Wertigkeit nicht alteriert wird, wenn nur Hydroxyl in Reaktion tritt. Durch Wasseraufnahme werden die Hydratformen aus den Anhydriden zurückgebildet; wenn dieselben auch meist nicht in freiem Zustande bekannt sind, so kommen sie doch fast alle in Form von krystallwasserhaltigen oder basischen Salzen oder als Mineralien vor. Verf. findet die Eigenschaften der Elemente im völligen Einklange mit seiner Theorie.
Meyer.

Über den Austausch von Cl, Br u. J. zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen, VON MEJER-WILDERMANN, erste Mitteilung. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9. 12—25.)

BRIX und KÖHNLEIN waren bei ihren Untersuchungen über obiges Thema (*Lieb. Ann.* 225) zu dem Schlusse gelangt, daß die schwer reduzierbaren leichten Metalle K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co das Chlor vor Brom, letzteres vor Jod bevorzugen, während die leicht reduzierbaren Schwermetalle Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb Jod vor Brom, dieses vor Chlor bevorzugen, andere Metalle aber, wie Zn, Cd, Fl, Br, Fe sich schwankend verhalten. Verfasser weist nach, daß die Reaktionen zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen stets reziproke sind, indem die organischen Radikale ebenso bestimmend auf den Austausch wirken, wie die Metalle, und daß deshalb obige Klassifikation der Metalle unstatthaft ist.
Hofmann.

Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird, VON G. TAMMANN und W. NERNST (*Zeitschr. physik. Chem.* 9. 1—12.)

Bei denjenigen Metallen, welche sich mit einer wässerigen Lösung in Berührung gebracht, unter Wasserstoffentwicklung lösen, muß es gemäß den Gesetzen

über den Einfluß des Druckes auf die Reaktionsfähigkeit der Stoffe möglich sein, dieselben aus ihren wässrigen Salzlösungen durch eingeprefsten Wasserstoff auszufällen. Denjenigen Partialdruck des $(H)_2$, bei welchem dies geschieht, nennen Verfasser die Maximalspannung des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs. Sie bestimmen denselben für Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, Al, Mg, Na, Cu, Ag, indem sie den Druck ermitteln, bei welchem die H-Entwickelung des aus Lösung und festem Metall gebildeten Systems aufhört. Da nun dieser Druck das Maximum der durch Auflösung der Metalle in Säuren zu gewinnenden Arbeit darstellt, ebenso wie die elektromotorische Kraft der umkehrbaren galvanischen Elemente, so läßt sich, wie die mathematische Ausführung zeigt, aus ersterem dieselbe Formel für die elektromotorische Kraft der umkehrbaren, Elemente ableiten, wie sie durch HELMHOLTZ aus thermodynamischen Prinzipien entwickelt wurde. *Hofmann.*

Über die Einwirkung der Kohlensäure auf Lösungen von Salzen starker Säuren von SETCHÉNOW. (*Ann. Chim. Phys.* (1892) 226 ff.)

Fortsetzung einer früheren Arbeit des Verf. über die Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von Salzen schwacher Säuren (*Mém. de l'Acad. des Sciences de St. Petersb.* t. 22. 1875) mit folgenden auf Grund eines äußerst reichhaltigen experimentellen Materiales gewonnenen Ergebnissen. Die Absorptionserscheinungen erklären sich durch die gegenseitige Anziehung zwischen dem Gase und den Bestandteilen des lösenden Mediums. Das gelöste Salz nimmt, wie das Lösungsmittel, aktiv an dem Absorptionsvorgange teil; es verliert seine Indifferenz gegen das Gas, sobald es in Lösung kommt. In diesem Sinne kann eine Salzlösung — als Kohlensäure absorbierendes Medium — am besten verglichen werden mit einer außerordentlich schwachen chemischen Verbindung des Wassers mit dem Salze, welches sich vom Beginn seiner Lösung an in Dissoziation befindet, deren Richtung durch die Affinitäten zwischen seinen Bestandteilen und dem Wasser bestimmt wird. *Meyer.*

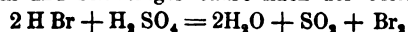
Bestimmung einiger physikalischer Konstanten des Fluors, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* (1892) 125 ff.)

Da Platin durch Fluorgas erst bei höherer Temperatur angegriffen wird, wurde die Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Wägung eines mit dem Gase gefüllten Platingefäßes von bekanntem Gewicht und Inhalt vorgenommen: Mittel mehrerer Versuche: 1.265; berechnet aus $F_1 = 19 : 1.316$. Die Farbe des Gases ist in dickeren Schichten (50 cm bis 1 m) grünlichgelb, aber weniger intensiv als die des Chlors. Unter gewöhnlichem Druck verflüssigt es sich nicht bei -95° . Das Emissionsspektrum des Elementes ist charakterisiert durch 13 Linien im roten Teile, für welche die entsprechenden Wellenlängen bestimmt wurden. *Meyer*

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure, von FRANK T. ADDYMAN. (*Journ. chem. soc.* (1892) 94.)

Verf. hat folgendes festgestellt:

1. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) auf Bromkalium einwirken, so ist der Grad der Zersetzung der Bromwasserstoffsäure, d. h. die Bildung von Brom und schwefliger Säure nach der Gleichung:



annähernd proportional der Menge der angewandten Schwefelsäure.

2. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure schreitet die Zersetzung der Bromwasserstoffsäure ebenfalls mit zunehmender Schwefelsäuremenge fort, ist aber äußerst unvollkommen und überschreitet nie einen gewissen Punkt, weil die obige Gleichung umkehrbar ist und ein Gleichgewichtszustand eintritt. Die Bestimmungen wurden in diesem Falle derartig ausgeführt, daß die durch ausgeschiedenes Brom gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit kolorimetrisch mit einer empirisch hergestellten Bromlösung verglichen wurde, deren Bromgehalt durch Zusatz von Jodkalium und Titration der ausgeschiedenen Jodmenge bestimmt war, während bei 1 die in Kalilauge absorbierte schweflige Säure mit Bromwasser oxydiert und als Baryumsulfat gewogen wurde.

Meyer.

Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels, von MORITZ TRAUBE.

(Ber. deutsch. chem. Ges. 25 (1892) 95—97.)

Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von BERTHELOT und MARSHAL, welche die Existenz einer Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ nachweisen, das Vorhandensein einer Verbindung SO_4 aber für unmöglich halten. Durch Wiederholung seiner früheren Versuche beweist er die Existenz dieses Körpers, den er den „Holoxyden“ anreicht, und hält seine Indifferenz für wahrscheinlich.

Moraht.

Neue Mitteilungen über Kohlenstoff, von W. LUZI. (Ber. deutsch. chem. Ges.

25. (1892) 214—217.)

Verfasser ließ weißglühendes Porzellan 10 Minuten lang von einer leuchtenden, stark rufsenden Flamme umspielen; er erhielt dadurch auf glasiertem Porzellan einen prächtig glänzenden metallischen Kohlen Spiegel, welcher wahrscheinlich aus reinem Kohlenstoff bestand, auf unglasiertem Porzellan dagegen einen graphitähnlichen Beschlag, welcher aber die Salpetersäure-Reaktion des Graphites nicht gab. Daneben untersuchte er 31 Graphitsorten, von denen 16 sich durch obige Reaktion als Graphite erwiesen, 15 als Graphitite. Zu den letzteren gehört auch der aus Diamant durch Erhitzen bei Luftabschluss dargestellte Graphit.

Moraht.

Über Chlorobromide des Kohlenstoffs, von A. BESSON (Compt. rend. 114.

222—224.)

Verf. hat durch Einwirkung von Brom auf Chloroform in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Graden als 170° nicht nur das schon bekannte CCl_2Br , das bei -21° schmilzt, erhalten, sondern auch CCl_3Br_2 (Schmelzpunkt 22° , Siedepunkt etwa 135°) in feinen Nadeln, und $CClBr_3$ (Schmelzpunkt 55° , Siedepunkt etwa 160°) in durchsichtigen Tafeln. Reines CBr_4 wurde auch aus CH_2BrCl und $CHBr_2Cl + Br$ bei 250° , oder bei $225-200^\circ$ nicht erhalten, sondern ein Gemenge von wahrscheinlich isomorphen $CClBr_3$ und CBr_4 vom Schmelzpunkt 75° ($CClBr_3$: 55° , CBr_4 : 90°); auch fraktioniertes Umkrystallisieren führte nicht zu chlorfreien Krystallen.

Moraht

Über Metallborate, von A. DITTE. (Compt. rend. 114. (1892) 71—72.)

Angesichts einer neueren Arbeit von LE CHATELIER (Compt. rend. 113. 1034—1036) über den gleichen Gegenstand verweist Verf. auf seine früheren diesbezüglichen Arbeiten.

Moraht.

Über die direkte Vereinigung des Stickstoffs mit den alkalischen Erdmetallen, von MAQUENNE. (*Comp. rend.* 114. 25—26.)

Verfasser stellte durch Erhitzen 15—20 procentiger Amalgame von Ba, Sr und Ca in reinem trockenem Stickstoff auf dunkle Rotglut in Eisen- oder Nickelschiffchen Stickstoffverbindungen der alkalischen Erden als braune Massen dar. Dieselben sind bei hoher Temperatur etwas flüchtig und zersetzen sich mit Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ammoniak und Erdhydroxyd. Die Zusammensetzung wurde nicht sicher ermittelt; die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Morah. t.

Über Stickstofflithium, von L. OUVBARD. (*Compt. rend.* 114. 120—121.)

Veranlaßt durch obige Arbeit berichtet Verfasser über ein Stickstofflithium von annähernd der Formel NLi_3 . Es war dargestellt durch Erhitzen von Lithiummetall (dasselbe enthielt 81.71% Li, 4.46% N, 3.77% O und 10.26% SiO_2) im Eisenschiffchen im Stickstoffstrom auf Dunkelrotglut, wobei es erglühte und unter Aufnahme von 50.28—51.54% Stickstoff in eine schwarze schwammige Masse überging. Mit Wasser zersetzt diese sich zu Ammoniak, Wasserstoff und Lithiumhydroxyd.

Morah. t.

Über die Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium, von MAQUENNE. (*Compt. rend.* 114. 220—222.)

Die Analyse der früher gewonnenen Stickstoffverbindungen von Baryum und Strontium, die mit großen Schwierigkeiten verknüpft war, ergab die Zusammensetzung N_2M_3 ($M = Ba$ oder Sr) entsprechend N_2Mg_3 und NLi_3 . Stickstoffbaryum absorbiert bei Rotglut energisch Kohlenoxyd unter Bildung von BaO und $BaCN$, welche Reaktion Stickstoffstrontium nicht liefert. Das erklärt die Brauchbarkeit des Baryts und die Unbrauchbarkeit des Strontians zur Bildung der Cyanide durch heftiges Glühen der Oxyde bei Gegenwart von Stickstoff und Kohle.

Morah. t.

Über das Verhalten des Baryumsuperoxyds gegen Metallsalze, von H. KWASNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 67—70.)

Die Erscheinung, daß aus Baryumsuperoxyd durch Ferricyankalium aller Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, veranlaßte KWASNIK, die Einwirkung des Baryumsuperoxydes auf andere Salze zu studieren. Alle Ferrisalze machen aus BaO , die Hälfte des Sauerstoffes frei ohne jede Bildung von Ozon, oder H_2O_2 , während die Ferrosalze unter Entwicklung eines Viertels des Sauerstoffes in $Fe(OH)_2$ übergehen. Salze von K, Na, NH_4 , Li, Ca, Sr und Ba wirken auf BaO nicht ein, Mg-Salze nur langsam, während sich Salze von Zn, Cd, Co, Ni, sowie Mn, Cr, Al und Cu analog den Ferrisalzen verhalten. Aus Salzen der Edelmetalle Hg, Ag, Au wird das Metall als solches unter Entwicklung allen Sauerstoffes durch BaO , abgeschieden, ebenso aus neutralen Pt-Salzen oder Platindoppelsalzen mit Edelmetallen. Das saure Platinchlorid $PtCl_4 \cdot 2HCl$ liefert die Verbindung $PtCl_4 \cdot BaCl_2$. Auf die gleiche Weise wirken auch alle unlöslichen Salze, nur langsamer, einerlei, welche Säure vorliegt.

Morah. t.

Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe, von P. SCHOTTLÄNDER
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 378—394.)

Verfasser hat unter Benutzung und häufiger Verbesserung der von AUR
VON WELSBACH veröffentlichten Trennungsmethoden der Cermetalle dargestellt

1. Absolut reines Ammonium-Cerdioxydnitrat (1460 g).

2. Absolut cerfreie Erden, bestehend etwa zur Hälfte aus Lanthanoxyd, sonst
aus den Oxyden der Didymkomponenten und nur geringen Mengen von Erde
der Yttriumgruppe (zusammen 808 g).

3. Es wurden die gemischten Lanthan- und Didymerden so gut wie möglich
nach dem AURER'schen Oxydverfahren getrennt, wobei 6 Fraktionen resultierten

4. Durch fraktionnierte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate wurde
schliesslich 2 Hauptfraktionen von fast ganz reinem Lanthansalz erhalten (Gehalt
an Lanthanoxyd 119 g und 152 g), sowie 23 Fraktionen der Didymkomponenten
deren Absorptionsspektren in einer zweiten Abhandlung besprochen werden
sollen.

Im ganzen wurden gegen 3000 Krystallisationen ausgeführt; für ausführlich
Daten mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Morah.*

**Über die Zersetzung des Antimontrichlorides in gesättigten Lösungen
von Chlornatrium**, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 41.)

Verf. ersetzt in der Auflösung des Antimontrichlorides in verd. Salzsäure
diese letztere durch NaCl und gelangt so zu völlig neutralen Lösungen von SbCl₃.
Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dafs bei der Auflösung von SbCl₃ in
einer salzsauren Chlornatriumlösung die freie Salzsäure völlig zur Bildung von
SbCl₃ verwendet wird, das NaCl aber nur dazu dient, die Zersetzung desselben
zu verhindern. *Hofmann.*

Über gewässerte Kaliummanganite, von G. ROUSSEAU. (*Compt. rend.* 114
72—74.)

Verf. hat, wie früher (*Compt. rend.* 112, 525) Natriummanganite, durch
Glühen von Kaliummanganat in Gegenwart einer alkalischen Schmelze (3 g K₂CO₃,
5 g KCl, dazu 3 g K₂MnO₄) während 6—8 Stunden drei wohldefinierte, krystalli-
sierte Kaliummanganite dargestellt. Und zwar entsteht gegen 600° K₂O.16MnO₂.
6H₂O, zwischen 700° und 800° K₂O.8MnO₂.3H₂O, zwischen 800° und 1000°
K₂O.16MnO₂.6H₂O, endlich bei heller Rotglut K₂O.32MnO₂.10H₂O.

Morah.

Über Palladiumoxydul, von THEODOR WILM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 2
1892, 220—224.)

Durch anhaltendes, nicht zu starkes Glühen von Palladiumschwamm an d.
Luft erhielt Verfasser ein dunkelblaugrünes Palladiumoxydul PdO; obwohl die
Oxydation durch die ganze Masse geht, war es unmöglich, Gewichtskonstanz zu
erreichen, da PdO bei höherer Temperatur wieder in Metall und Sauerstoff
zerfällt. Ein Suboxydul Pd₂O wurde nicht erhalten; ein Palladiumschwamm
dessen Analyse nach mässiger Erhitzen dieser Zusammensetzung ziemlich genau
entsprach, erwies sich unter dem Mikroskop und durch sein Verhalten gegen
Königswasser als ein Gemenge von PdO und Pd. Leichter geht die Verwandlung
von Palladiumschwamm in PdO im Sauerstoffstrom vor sich. Letzteres wird von

Säuren, auch von kochendem Königswasser, nicht gelöst; es ist leicht durch Wasserstoff zu reduzieren; beim Glühen an der Luft zerfällt es in Sauerstoff und Metall, das sich beim Erkalten oberflächlich oxydiert. *Morah.*

Ein Vorlesungsversuch, von THEODOR WILM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 217—219.)

Um die starke Absorption von Wasserstoff durch Palladium einem großen Publikum sichtbar zu machen, läßt Verfasser gereinigten trockenen Wasserstoff durch ein U-Rohr streichen, in welchem sich unten erhitzter Palladiumschwamm befindet, und welches am freien Ende durch einen Glashahn verschließbar ist. Beim Erkalten des Palladiums geht trotz des nunmehr geschlossenen Glashahnes die Wasserstoffentwicklung im KIPP'schen Apparat längere Zeit mit derselben Stärke weiter. *Morah.*

Einwirkung von Chlor auf Ruthenium: Sesquichlorid, Oxychlorid, von A. JOLY. (*Compt. rend.* 114, 291—293.)

Entgegen der Annahme von CLAUS, daß im Chlorstrom erhitztes Ruthenium $RuCl_3$ liefere, findet Verfasser, daß eine unvollständige Umwandlung in $RuCl_2$ vor sich geht, während ein Teil des Ruthens unangegriffen bleibt. Leicht geschieht eine fast vollkommene Umwandlung, sowohl bei 360° als bei 440° , in $RuCl_2$ in einem Strom von Kohlenoxyd und Chlor mit letzterem im Überschuss, unter etwa 13facher Volumvergrößerung. Das Sesquichlorid löst sich bei längerer Digestion mit absolutem Alkohol (50 ccm auf 1 g Salz) in zugeschmolzenen Röhren mit äußerst intensiver Farbe (in dünnen Schichten violettrot); beim Eindunsten bleibt ein brauner Rückstand von Chlorid mit braunrotem Reflex. Mit wasserhaltigem Alkohol oder durch die Luftfeuchtigkeit wird die Lösung blauviolett, dann indigoblau, schneller bei 60° . Die blaue, leicht wasserlösliche Verbindung ist ein Oxychlorid $Ru(OH)Cl_2$, entstanden nach der Gleichung $RCl_3 + H_2O = Ru(OH)Cl_2 + HCl$. Das Kohlenoxyd wirkt wahrscheinlich günstig durch Bildung intermediärer, leicht durch Chlor zersetzbarer Kohlenoxydverbindungen des Ruthens. *Morah.*

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und Mangan, von GUNTZ. (*Compt. rend.* 114. 115—117.)

Reines, durch Erhitzen von elektrolytischem Manganamalgam gewonnenes Mangan absorbiert bei 400° im Kohlenoxydstrom unter starkem Erglühen und Bildung von Oxydul und Kohle das Gas gemäß der Gleichung: $Mn + CO = MnO + C \dots + 34.5$. Ein analog bereitetes Eisen absorbiert bei Dunkelrotglut ebenfalls Kohlenoxyd unter Kohleausscheidung, aber mit gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Letztere entsteht durch Oxydation des überschüssigen CO durch das gebildete FeO, während MnO im CO-strom beständig ist; Mn zersetzt sogar CO_2 : $2Mn + CO_2 = 2MnO + C$. Bei sehr hohen Wärmegraden wirken MnO, bezw. FeO und C unter Bildung von Metall und CO im umgekehrten Sinne aufeinander ein. *Morah.*

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles. a) Die Manganprobe, von L. SCHNEIDER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* (1892) 46.)

Verf. hat die von DEHAYES (*Jahresber. über d. Fortschr. in d. Chem.* (1878) 1062) empfohlene Methode zur Bestimmung des Mangans in Stahl und mangan-

armen Eisensorten durch Oxydation des Mangans in salpetersaurer Lösung mittel Bleisuperoxyd und Titration der hierbei entstehenden Übermangansäure eine Prüfung unterzogen. Bei Einhaltung folgender Vorschrift liefert diese Probe bis zu einem Maximalgehalt von etwa 2% Mangan sehr genaue Resultate. 2 g Probematerial werden in 200 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gelöst, zu Kochen erhitzt und eine reichliche Menge Bleisuperoxyd zugegeben. Man kühlt darauf unter häufigem Umschwenken sofort ab und filtriert durch ein Asbestfiltrat mit Platinkonus. Das Filtrat wird bis zum Verschwinden der Rotfärbung in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd titriert, deren Gehalt mit titrierter Chinaloneinlösung ermittelt wurde. Bei chromhaltigem Stahl ist die Methode nicht anwendbar. Steigt der Mangangehalt in den zu untersuchenden Proben über 2% so kann die Bestimmung desselben nach der VOLHARDSchen Methode (*Zeitsch anal. Chem.* (1881) 271) erfolgen. *Meyer.*

Über die Einwirkung von Kohlenstoff auf Natriumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure, von SCHEUER-KESTNER. (*Compt. rend.* 114. 117—120).

Da erfahrungsgemäß bei der Darstellung von Wasserglas aus Alkalisulfat mehr als die doppelte Menge Kohle nötig ist, als der gewöhnlich angenommene Gleichung $2R_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2R_2O$ entspricht, wurden die während des Vorganges entwickelten Produkte untersucht. Es entwichen Schwefel und ein Gemenge von CO_2 und CO , und zwar letzteres zu 14.5, 20.9 und 27.0% bei Anwendung von 4, 5, 6 und 8 Teilen Holzkohle auf je 50 T. Na_2SO_4 und SiO_2 . Die Reaktionsgleichung bei der Wasserglasbildung ist etwa folgende $3Na_2SO_4 + 6SiO_2 + 5C = 3S + 4CO_2 + CO + 3(Na_2O \cdot 2SiO_2)$. *Morav.*

Über die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Feldflaschen und anderen Gefäßen, von G. LUNGE und ERNST SCHMID. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 7)

Verfasser untersuchen quantitativ die Widerstandsfähigkeit des Aluminiumbleches gegen verschiedene Flüssigkeiten und finden im Gegensatz zu anderen Angaben, daß das Metall sich in den meisten für die praktische Verwendbarkeit des Metalles zunächst in Betracht kommenden, organische Körper enthaltenden Flüssigkeiten nur in sehr geringen Mengen löst, dagegen von Salpetersäure viel stärker, als bisher angenommen, angegriffen wird. *Rosenheim.*

Bildung und Verhalten basischer Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke, von OTTO FORBSTER. (*Zeitschr. ang. Chem.* (1892) 13—22.)

Verfasser versucht ohne Erfolg aus Phosphaten und Phosphorsäure durch alkalische Laugen oder schmelzende Alkalien, bzw. durch Zusammenschmelze mit überschüssiger Basis das theoretisch mögliche Pentacalciumphosphat zu gewinnen und stellt auf Grund weiterer Versuche die Ansicht auf, daß unvorsichtige Abkühlen oder Oxydation bei der Thomasschlacke die Umwandlung des für die Düngung wirksamen $Ca_4P_2O_9$ derselben in unwirksames $(Ca_3P_2O_8)_2CaO$ bewirken. *Rosenheim.*

Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases von RUD. WEBER und E. SAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 70—75)

Verfasser haben verschiedene Glassorten auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und gebräuchliche Reagentien untersucht und gefunden, daß ein Glas

welches auf 1 T. Kalk 1.3—1.5 T. Alkali enthielt, am widerstandsfähigsten ist; nur muß es auch einem Trisilikat entsprechend zusammengesetzt sein, also 6 T. SiO_2 enthalten. Gläser mit höherem Kaligehalt sind leichter angreifbar, als Natrongläser; auch greift Wasser stärker an als Säuren, während selbst die besten Gläser, sowie Porzellan von Alkalien geätzt werden. Der Grad der Zersetzung durch Reagentien ist stets proportional derjenigen durch Wasser allein.

Moraht.

Über die Beurteilung der Glasgefäße zu chemischem Gebrauche, von F. MYLIUS und F. FORBSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 97—99.)

Verfasser fanden durch Analyse des widerstandsfähigsten Glases einen Gehalt von SiO_2 , CaO : Alkali = 7.2:1:1.1, etwas abweichend von den Resultaten von WEBER und SAUER. Sie bestätigen das proportionale Verhalten der Zersetzbarkeit durch Wasser und Reagentien und kündigen die Fortsetzung ihrer Versuche an.

Moraht.

Über die Einwirkung der Wärme auf Lösungen von Chromoxydsalzen von W. N. HARTLEY. (*Chem. News.* 65, 15.)

Verfasser findet in einigen thermo-chemischen Angaben von M. A. RECOURA (*Compt. rend.* 112, 1439) eine Bestätigung seiner schon früher (*Proceed.* 83, 372) aus spektroskopischen Untersuchungen gezogenen Schlüsse, daß der Übergang der violetten Chromsalze in grüne nicht allein auf eine einfache Abspaltung von Wasser, sondern auf eine vollständige Veränderung der Konstitution zurückzuführen sei.

Rosenheim.

Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode auch unter stark vermindertem Druck, von C. SCHALL. (*Journ. pr. Chem.* 45, 134.)

Zusammenstellung der schon früher vom Verfasser veröffentlichten Resultate. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 919, 1701.) Die Methode beruht darauf, daß der Druck einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz im Gaszustande mit dem durch Vergasung einer bekannten Substanz unter denselben Verhältnissen erzeugten Drucke verglichen wird. Als Vergleichssubstanz empfiehlt Verfasser die aus einer gewogenen Menge reinen Natriumcarbonates durch Schwefelsäure freigemachte Kohlensäure.

Rosenheim.

Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter wässriger Lösungen; Anwendung auf Rohrzucker, von RAOULT. (*Compt. rend.* 114, 268 bis 271.)

Herstellung einer unveränderlichen Titerflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers, von M. H. COURTONNE. (*Mon. scient.* [4] 6, 23—26.)

Hofmann.

Über die Mineralquellen von Aedepsos, von A. K. DAMBERGIS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 99—107.)

Verfasser teilt die zahlreichen Thermen von Aedepsos in sechs Gruppen ein, von denen er eine jede auf ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht hat.

Moraht.

Der Ammoniakgehalt im Regenwasser und in der Atmosphäre, v

A. MUNTZ. (*Compt. rend.* 114, 184—186.)

A. MUNTZ und V. MARCANO fanden früher in den Regenniederschlägen tropischer Gegenden (im Mittel) 1.55 mgr. Ammoniak für den Liter, während der Regen in gemäßigten Klimaten nur 0.50 mgr. (im Mittel) pro Liter enthielt. A. MUNTZ wendet sich gegen die hohen Resultate von ALBERT-LÉVY und weist unter Benutzung der Resultate anderer Autoren die Nähe großer Städte als Ursache der hohen Ergebnisse des letzteren nach. *Moraht.*

Über die Veränderung der spezifischen Gewichte von Salpetersäure durch einen Gehalt an Untersalpetersäure von G. LUNGE und

L. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 10.)

Während die für Schwefelsäure und Salzsäure aufgestellten Tabellen der spezifischen Gewichte auch ohne erhebliche Fehler für die etwas verunreinigten technischen Säuren brauchbar sind, verursacht bei der Salpetersäure schon ein geringer Gehalt an Untersalpetersäure eine bedeutende Abweichung. Die Verfasser haben diese untersucht und geben, da ein einfaches Zahlenverhältnis für die anzubringende Korrektur nicht existiert, eine Korrekturstabelle, die nach der Bestimmung der Untersalpetersäure durch Permanganat den von dem spezifischen Gewicht zu machenden Abzug angiebt. Nach der von LUNGE und REICH (1891) (165) aufgestellten Tabelle findet man dann den wahren Gehalt an Salpetersäure. *Rosenheim.*

Zur gasvolumetrischen Jod- und Säurebestimmung, von ANTON BAUMANN

(*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 71.)

Vorschriften für das Arbeiten nach der vom Verf. früher angegebene Methode (*Zeitschr. angew. Chem.* (1891), 207 und 450): Bildung von unterjodiger Säure durch Vermischung einer Jodlösung mit einer alkalischen Flüssigkeit und Zersetzung derselben im Entstehungszustande durch Wasserstoffsperoxyd.

Rosenheim.

Über die jodometrische Bestimmung von Chlorsäure in Chloraten, v

G. MC. GOWAN. (*Journ. chem. soc.* (1892), 87.)

Die zur jodometrischen Bestimmung der Chlorate vom Verf. empfohlene Methode ist eine Modifikation des BUNSENSchen Verfahrens und unterscheidet sich von der von KONINCK und NIHOUL (*Zeitschr. angew. Chem.* (1890) 47) angegebenen Methode nur durch die Anordnung des Apparates, welchen VERNECK schon zur Bestimmung von Nitraten mit Erfolg verwandt hatte (*Transact.* (1891) 59, 531) und durch die Benutzung von wässriger an Stelle von gasförmiger Salzsäure. Die abgewogene Probe wird in einem mit Gaszuleitungsrohr versehenen Trichter versehenen Kolben in 8 bis 10 ccm Wasser gelöst, ebensoviel rein konzentrierte Salzsäure zugegeben und im Kohlensäurestrom erhitzt. Ist die Lösung farblos geworden, so läßt man noch etwas Salzsäure (1:2) zufließen und kocht von neuem. Das in der Vorlage aus Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung gemessen. Am Apparat sind alle Kautschukverbindungen vermieden. Die angeführten Beleganalysen — welche teilweise beachtenswerte Differenzen mit der Theorie aufweisen — führen den Verf. im Gegensatz zu den Beobachtungen von FINKENER zu dem Schlusse, daß bei der Destillation von

Chlorsäuren Salzen mit Salzsäure in der That auf 1 Molekül Chlorat genau 3 Moleküle Chlor freigemacht werden. *Meyer.*

Quantitative Trennung der Barytgruppe, von A. GNITTNER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 73.)

Prüfung der Empfindlichkeit der Umsetzung von Baryumsalzen mit Gipslösung und Kaliumchromat; letzteres wird vom Verf. bevorzugt.

Rosenheim.

Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom, von P. JANNASCH und P. ETZ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892), 124--127.)

II. Die Trennung von Wismut und Blei. Die gefällten und getrockneten Metallsulfide werden durch mäßiges Erhitzen in einem Bromluftstrom in die Bromide übergeführt. Das leicht flüchtige Wismutbromid wurde in Salpetersäure aufgefangan, während das geschmolzene Bromblei quantitativ zurückblieb. Letzteres wurde entweder direkt oder als Sulfat gewogen, während das Wismut als Oxyd bestimmt ward. Im Bleibromid liefs sich kein Wismut und in der Vorlage kein Blei nachweisen. Zum Gelingen der Trennung ist ein starker Bromstrom und ein schnelles Verarbeiten des gefällten Sulfidgemisches nötig um die Bildung basischen Wismutsalzes zu vermeiden. *Morath.*

Über die Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd, von P. JANNASCH und V. WASOWICZ. (*Journ. pr. Chem.* 45, 95.)

Änderung des schon früher (*Journ. pr. Chem.* 41, 574) angegebenen Aufschlufsverfahrens: Statt Bromwasser dient eine Lösung von Wasserstoffsperoxyd zur Aufnahme der Zersetzungsprodukte. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien, von P. JANNASCH und K. ASCHOFF. (*Journ. pr. Chem.* 45, 103.)

Obige Methode ist bei bleihaltigen Sulfiden nur unter Beobachtung von Vorsichtsmafsregeln anwendbar. *Rosenheim.*

Einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes, von P. JANNASCH. (*Journ. pr. Chem.* 45, 110.)

Näheres im Original.

Rosenheim.

Bemerkung über die Molybdänsäurereaktion auf Wasserstoffsperoxyd, von M. G. DENIGÈS. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 4.)

Verfasser empfiehlt als haltbares Reagens eine Lösung von 10 g Ammoniummolybdat in 100 ccm Wasser, zu der man in einzelnen Portionen unter Abkühlen 100 ccm reine Schwefelsäure setzt. Zum Gebrauche erwärmt man einige ccm der Mischung bis zur Entfärbung und fügt die zu prüfende Lösung zu, worauf bei Gegenwart von H_2O_2 eine gelbe Färbung eintritt. *Hofmann.*

Über die quantitative Bestimmung von Molybdän, von E. PÉCHARD.
(*Compt. rend.* 114. 173—175.)

Weit besser zur Bestimmung des Molybdäns in Molybdaten als die Fällung als Schwefelmolybdän eignet sich folgende Methode: Beim mäfsigen Erwärmen eines Alkalimolybdates (bis 440°) im Salzsäurestrom sublimiert die Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ in langen weissen Nadeln quantitativ in den vorderen Teil des Rohres über, während Alkalichlorid völlig im Schiffchen zurückbleibt. Das Sublimat hinterlässt nach dem Eindampfen quantitativ Molybdänsäure; im Falle eines durch teilweise Reduktion gebildeten wasserunlöslichen Sublimats hat man das Rohr nur mit salpetersäurehaltigem Wasser auszuwaschen. Bei Analyse von Ammonmolybdaten genügen 440°, um das Ammoniak vollständig auszutreiben. Da Wolframate kein flüchtiges Sublimat bilden, eignet sich die Methode auch zur Trennung und Bestimmung des Molybdäns in Gemengen mit Wolframat. Die gegebenen Analysen sind sehr genau. *Moraht.*

Tschermak's Theorie der Chlorit-Gruppe und ihre Alternative.

Von

F. W. CLARKE.¹

In den Glimmern, Vermikuliten, der Clintonitgruppe und den Chloriten begegnen wir einer grossen Zahl von Mineralien mit ähnlichen Eigenschaften. Alle sind wahrscheinlich monoklin, alle besitzen gewöhnlich blätterige Struktur, und innerhalb gewisser Grenzen vertreten sie einander in ihrer Zusammensetzung. Die Ähnlichkeiten zwischen ihnen in der äusseren Erscheinung sind sehr grosse, und es ist deshalb eine gerechtfertigte Vermutung, dass sie auch gleiche Konstitution besitzen. Eine befriedigende Erklärung ihrer chemischen Struktur ist nötig, um ihre offenbare Verwandtschaft deutlich hervorzuheben; zugleich muss sie allgemein genug sein, um alle einzelnen Arten in eine einzige bestimmte Theorie einzuschliessen. Die Aufgabe ist leicht gestellt, aber ihre Lösung kann nur langsam erreicht werden. Wie andere ähnliche Aufgaben muss sie gelöst werden durch stufenweise Annäherung, und jeder Fortschritt zur Ordnung ist ein Gewinn, selbst wenn er nicht absolut entscheidend ist.

Unter den Forschern, welche unsere Kenntnis dieser Mineralien gefördert haben, kann keiner grösseres Vertrauen beanspruchen, als Professor TSCHERMAK. Seine aufeinanderfolgenden Abhandlungen über die Glimmer-, Clintonit- und Chlorit-Gruppe brachten stets grosse Fortschritte mit sich; und ob nun seine Auslegungen endgültig bestätigt oder verlassen werden, sie sind nichtsdestoweniger von wirklichem Wert für die Entwicklung unserer Kenntnis gewesen.

In seiner letzten Abhandlung² sucht Professor TSCHERMAK die chemische Struktur der Chlorite zu erklären und vermehrt das gültige Beweismaterial in höchst bewundernswerter Weise. Er teilt diese Gruppe von Mineralien in zwei Untergruppen ein, welche er Orthochlorite, bezw. Leptochlorite nennt, und für jede Einreihung wird eine besondere Begründung gebracht. Die Orthochlorite, welche Pennin, Klinochlor, Leuchtenbergit, Prochlorit und Korundophililit umfassen, werden einfach als Mischungen zweier Endprodukte,

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAET.

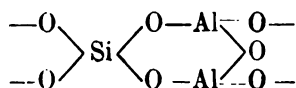
² Die Chloritgruppe, 2. Teil, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, 19. Febr. 1891.

Serpentin und Amesit, betrachtet; und so weit man lediglich die endgültige Zusammensetzung der Mineralien betrachtet, ist die Auslegung ganz befriedigend. In Bezug auf theoretische Gründe läßt sie einiges zu wünschen übrig, wie später hervortreten wird. Die Leptochlorite indes, oder die Chlorite außer der Hauptreihe lassen sich weniger leicht behandeln; und für sie werden im Anschluß an das Serpentin- und Amesit-Molekül noch vier andere Fundamentalverbindungen angenommen, nämlich zwei Abkömmlinge des Amesits, Strigovit und Chloritoid. Sechs Molekültypen sind im ganzen zu Grunde gelegt, welche durch Mischungen in verschiedenen Verhältnissen alle Arten erklären. Halb empirisch geschrieben, sind diese Moleküle die folgenden:

Serpentin	Sp.	$MgSi_2O_7 \cdot H_2 \cdot (MgOH)_2$
Amesit	At.	$Al_2SiO_7 \cdot H_2 \cdot (MgOH)_2$
„ 1 Abkömmling	At.'	$Al_2SiO_7 \cdot H_2 \cdot MgOH$
„ 2 „	At.„	$Al_2SiO_7 \cdot H_4$
Strigovit	St.	$SiO_2 \cdot Al_2SiO_7 \cdot H_2 \cdot (MgOH)_2$
Chloritoid	Ct.	$Al_2SiO_7 \cdot H_2 \cdot Mg$

Von diesen Verbindungen sind vier durch bekannte Mineralien repräsentiert; immerhin stützen sich die Formeln des Amesits und Strigovits nur auf je eine einzige Analyse und zwei Verbindungen die Moleküle At.' und At.„, sind hypothetisch. Empirisch entsprechen alle Chlorite von wohlausgeprägtem Charakter in ihrer Zusammensetzung Mischungen dieser sechs Moleküle, aber einige verwandte Mineralien, wie z. B. Epichlorit und Stilpnomelan, finden hierdurch noch keine Erklärung und müssen noch eingereicht werden.

Auf den ersten Blick scheinen die sechs Moleküle, wie sie oben geschrieben sind, auffallend gleich in ihrer Form zu sein. Aber wenn sie nach TSCHERMAK strukturgemäß geschrieben werden, so erscheinen sie ziemlich unähnlich. Serpentin erweist sich dann als ein Salz der Säure $H_6Si_2O_7$. Amesit mit seinen zwei Abkömmlingen und Chloritoid erscheinen als basische Orthosilikate. Strigovit ergibt sich als ein Salz der Säure $H_4Si_2O_6$. Das heißt, drei verschiedene Kieselsäuren sind in TSCHERMAK'S Theorie einbegriffen, und die zuerst auftretende Einfachheit des Schemas verschwindet. Indessen wird von allen sechs Molekülen, mit einziger Ausnahme des nicht aluminiumhaltigen Serpentin, vorausgesetzt, daß sie den Strukturkern



enthalten, von dem die offenbaren Ähnlichkeiten der Chlorite herühren mögen. Durch Chloritoid werden die Chlorite mit der Clintonitgruppe in eine Reihe gebracht, doch mit den Glimmern, wenigstens wie TSCHERMAK die letzteren bisher ausgelegt hat, treten keine besonderen Analogien in der Struktur hervor.

Angenommen, daß TSCHERMAK'S Theorie die bekannten That-sachen so vollkommen erklärt, wie er glaubt, so entsteht jetzt die Frage, ob seine Auslegungsweise die einzig mögliche ist. Wenn das der Fall ist, so ist die Aufgabe über die Chloritgruppe gelöst, und eine Kontroverse ist nicht am Platze. Doch wenn andere Schemata aufgestellt werden können, welche den That-sachen ebenso-gut entsprechen, so wird eine weitere Untersuchung notwendig. Aufser durch Beschaffung neuen experimentellen Beweismaterials können wir rivalisierende Systeme auch auf theoretischem Wege erörtern, und das System, welches das einfachste, allgemeinste und am besten durch Analogien unterstützte ist, wird dann den Vorzug verdienen. Schliesslich muß die Aufgabe natürlich mit Hülfe des Versuchs angefaßt werden, durch den allein die streitige Frage endgültig beigelegt werden kann.

In verschiedenen früheren Abhandlungen, von denen einige gemeinschaftlich mit anderen veröffentlicht worden sind,¹ habe ich die Hypothese aufzustellen gesucht, daß die mehr komplexen Silikate nichts als Substitutions-Abkömmlinge von normalen Salzen sind. Zum Beispiel lassen sich manche Mineralien leicht und natürlich darstellen als in solcher Weise abgeleitet von der normalen Aluminium-Verbindung $Al_4(SiO_4)_3$, indem der Reihe nach Aluminiumatome äquivalent durch andere Atome oder Gruppen ersetzt sind. Unter diesen Mineralien scheinen die Glimmer eine ansehnliche Familie zu bilden, und als zu ihnen gehörig fand man die Clintonitgruppe und einige Vermikulite. Auf diese Familie werde ich später zurückkommen.

In zwei ganz neuen Abhandlungen haben SCHNEIDER und ich versucht, durch experimentelle Methoden einiges positive Beweis-material zum Aufschluß der Natur der Chlorite zu erlangen. Daß unsere Resultate nicht endgültig sind, und daß TSCHERMAK'S Kritik derselben vollkommen berechtigt ist, erkenne ich gerne an, und doch haben wir Anhaltspunkte gefunden, welche nicht ohne Bedeutung

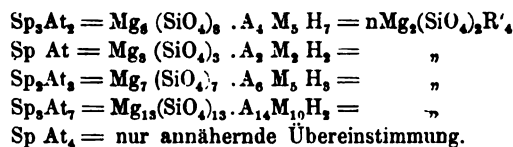
¹ Siehe *U. S. geol. Survey Bull.* No. 27, 42, 60, 64 und 78. Ebenso *Amer. Journ. of Sc.* (September 1891).

sind. Wir sind noch mit der Untersuchung der Reaktion zu trockener Chlorwasserstoffsäure und den Magnesiumhydroxyd-Silicaten beschäftigt, und wir hoffen, zur rechten Zeit ihren tatsächlichen Charakter und eigentümlichen Verlauf festzustellen. Bis jetzt haben wir jedesmal bei einem wirklichen Chlorit, den wir suchten, und ebenso beim Serpentin gefunden, daß die chemische Konstitution dargestellt werden kann durch eine Mischung von Molekülen von der allgemeinen Formel $Mg_2(SiO_4)_2R'_4$, in welcher R'_4 entweder AlH_2O_2 , $MgOH$ oder H sein kann, natürlich mit gewöhnlichen äquivalenten Ersatz von Aluminium und Magnesium durch drei- und zweiwertiges Eisen. Diese Moleküle sind scheinlich Substitutionsderivate der normalen Olivin-Verbindung, die gewöhnliche Formel des letzteren verdoppelt und als Mg_4 aufgestellt wird. Da wir das wirkliche Molekulargewicht eines Metallsilikates nicht kennen, so ist diese Verdoppelung der einfachsten möglichen Formel vollkommen zulässig; ein Grund wird später gebracht werden. Es ist dann aber hier, wenigstens ein paar Chlorite, ein Schema der Auslegung ganz anders als von TSCHERMAK gegeben, und wir haben zu entscheiden, welches ebenso genau und ebenso allgemein ist.

Unter Benutzung von TSCHERMAK'S Abhandlung als Grundlage der Vergleichung und bei Erörterung zunächst nur derjenigen Chlorite, die auch TSCHERMAK besprochen hat, finde ich, daß seine Arten von Orthochloriten, außer Corundophilit und Amesit, sich streng auf den oben angegebenen Formeltypus reduzieren lassen. Mit Ausnahme von Amesit, welcher später einmal besonderer Beachtung trachtet werden wird, kann jeder Orthochlorit geschrieben werden als $R'_n(SiO_4)_nR'_4$, mit wechselnden Beziehungen zwischen den verschiedenen Komponenten, die insgesamt durch R'_4 repräsentiert werden. In der That sind TSCHERMAK'S Formeln und die meinigen, obwohl ganz unähnlich, doch eigentümlich analog, wie das folgende Schema das sich auf seine Klassifikation der Orthochlorite stützt, deutlich zeigt. Seine Einteilung der Untergruppe ist folgende:

Pennin	Sp_2At_2 bis $SpAt$
Clinochlor	$SpAt$ bis Sp_2At_2
Prochlorit	Sp_2At_2 bis Sp_3At_3
Corundophilit	Sp_3At_3 bis $SpAt_4$

Wenn man diese Ausdrücke umformt und der Kürze wegen $AlH_2O_2 = A$ und $MgOH = M$ schreibt, so erhalten wir:



Im letzteren Falle, beim Corundophilit, stimmt TSCHERMAK'S Formel besser mit den thatsächlichen Analysen überein, als irgend eine aus meinem System abgeleitete Formel. Die Ursache der Abweichung wird später in Zusammenhang mit der Struktur des Amesits betrachtet werden. Obwohl der Unterschied nur gering ist, darf er doch nicht außer acht gelassen werden.

Im allgemeinen also kann man die Orthochlorite vorläufig als Mischungen der drei typischen oder ursprünglichen Salze $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{A}_4$, $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{M}_4$ und $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4$ betrachten. Ob diese Verbindungen für sich im Mineralreich existieren, ist eine offene Frage, die sich nicht leicht beantworten läßt. Für jede derselben gibt es Annäherungen. Ekmannit z. B. hat nahezu die Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2\text{H}_4$; aber es ist wahrscheinlicher, daß die eigentlichen Chlorite Mischungen von Salzen sind, die in der Mitte liegen. Einige Pennine z. B. entsprechen nahezu der Verbindung $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2\text{AMH}_2$; und andere gleiche Körper erscheinen unter den Mineralien, welche TSCHERMAK in die Untergruppe der Leptochlorite stellt. Eine Betrachtung der letzteren muß der weiteren Besprechung der Theorie vorangehen.

Nach TSCHERMAK bilden die Leptochlorite drei Untergruppen, und zwar die folgenden:

I. Daphnit	$\text{At}_5\text{At}'_5\text{Sp}$
Chamosit	$\text{At}_3\text{At}'_3\text{Sp}$
II. Metachlorit	$\text{At}_6\text{St}_2\text{Sp}_3$
Klementit	$\text{At}_4\text{St}_2\text{Sp}$
Cronstedtit	AtSt
Thuringit	AtSt
Euralith	At_3St_4
Strigovit	St
III. Diabantit	Ct_4Sp_7
Aphrosiderit	$\text{Ct}_6\text{At}_6\text{Sp}_4$ bis $\text{Ct}_3\text{At}_6\text{Sp}_4$
Delessit	$\text{Ct}_2\text{At}_2\text{Sp}_6$ bis CtSp
Rumpfit	$\text{Ct}_4\text{At}''_4\text{Sp}$

Epichlorit, Grengesit, Melanolith etc. betrachtet er als Chlorite, doch als noch nicht bestimmbar. Den Delessit von Friedrichsroda stellt er vorläufig in die erste Abteilung der Leptochlorite, zusammen mit Daphnit und Chamosit. Die angegebenen Formeln sind

Aus den eben angegebenen Formeln berechnet, werden sie:

	Daph. u. Cham.	Deless.	Thuring. G. & K.	Thuring. P. & S.
SiO ₂	24.39	30.30	23.81	21.54
Al ₂ O ₃	20.73	20.60	25.30	23.54
FeO	43.90	18.18	39.29	44.31
MgO	—	18.18	—	—
H ₂ O	10.98	12.74	11.60	10.61
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Kurz, diese Chlorite sind offenbar Verbindungen von genau demselben Typus wie die Orthochlorite. Daphnit und Chamosit weichen gering in entgegengesetzten Richtungen von der Theorie ab, indem der eine einen geringfügigen Überschufs an FeOH-Salz, der andere einen Überschufs an einer AlH₂O₂-Verbindung enthält. Nähere Übereinstimmung konnte billigerweise nicht erwartet werden.

Um die noch übrigbleibenden Leptochlorite passend auszulegen, müssen wir auf den Grundgedanken der Substitutionshypothese zurückkommen. Vom normalen Orthosalz ausgehend, erhalten wir auf einmal die folgende wahrscheinliche Reihe von Abkömmlingen:

Olivin	Mg ₄ (SiO ₄) ₃
	Mg ₅ (SiO ₄) ₂ R' ₂
Orthochlorite	Mg ₃ (SiO ₄) ₃ R' ₄
	Mg(SiO ₄) ₃ R' ₆

In dem ersten dieser Abkömmlinge, der Zwischenverbindung zwischen dem Orthochlorit-Typus und Olivin, finden wir den Schlüssel zu den meisten der Leptochlorite. Bei abermaliger Besprechung der hauptsächlich von TSCHERMAK berücksichtigten Analysen erhalten wir, wenn wir Strigovit und Rumpfit einer gesonderten Untersuchung überlassen, die beigefügten halb empirischen Ausdrücke:

Metachlorit,	ZÉYNEK	Fe ⁴⁴ ₄₅ (SiO ₄) ₄₀ · H ₁₃ A ₄₁ M ₂₀
Euralith,	WINK,	Mg ₆₅ (SiO ₄) ₅₆ · H ₅₉ A ₃₂ M ₄
Diabantit,	HAWES,	Mg ₆₉ (SiO ₄) ₅₆ · H ₅₂ A ₂₅ M ₉
Klementit,	KLEMENT,	Mg ₆₁ (SiO ₄) ₄₈ · H ₇ A ₅₆ M ₇
Delessit	HEDDLE ¹ ,	Mg ₇₅ (SiO ₄) ₆₇ · H ₃₉ A ₃₈ M ₁ + 34aq.
Cronstedtit,	LUDWIG,	Fe ₄₉ (SiO ₄) ₃₅ · A ₄₄ nahezu
Aphrosiderit,	RAMMELBERG	Fe ₅₄ (SiO ₄) ₄₁ · H ₃ M ₆ A ₄₄

Metachlorit, der an einem Ende dieser Reihe steht, entspricht nahezu den Orthochloriten, während Aphrosiderit am anderen Ende sich der Zusammensetzung Fe₃(SiO₄)₂A₂ nähert. Alle anderen Mineralien dieser Reihe fallen zwischen diese Grenzverbindungen.

¹ Delessit von BOWLING QUARRY. Die Proben von DUMBUCK und LONG CRAIG stimmen gut mit diesen überein.

Auf die allgemeine Form reduziert, werden diese Ausdrücke

Metachlorit	$4R'_2(SiO_4)_2R'_4 + 1R'_3(SiO_4)_2A_2$
Euralith	7 „ + 3 „
Diabantit	4 „ + 3 „
Klementit	1 „ + 1 „
Delessit	1 „ + 2 „
Cronstedtit	1 „ + 4 „
Aphrosiderit	0 „ + 1 „

Diese Verhältnisse sind natürlich nicht streng genau, aber weichen nicht mehr von den betrachteten Analysen ab, wie die Analysen der verschiedenen Spezialitäten in irgend einer Art untereinander verschieden sind. Im letzteren Fall zeigen die tatsächlichen Analysen geringe Verwandtschaft mit dem Orthochlorit-Typus, aber die Annäherung an die Theorie ist nichtsdestoweniger ganz beträchtlich. Man wird sehen, daß der Wert von R'_2 im zweiten Glied jedes Ausdruckes konstant ist; d. h., daß entweder AlH_2 oder das entsprechende Ferri-Radikal vorliegt; dagegen sind die Werte des dritten Gliedes ziemlich verschieden. Im Metachlorit sowie im Daphnit und Chamosit ist $R'_4 = A_2MH$; im Cronstedtit ist es A_4 , und im Delessit H_4 . Im Klementit haben wir $R'_4 = A_2$, im Diabantit $3R'_4 = M_4H_8$ und im Euralith $7R'_4 = A_{22}H_6$. Solche Verhältnisse sind übrigens schwer genau festzustellen wegen der Unsicherheiten in den Wasserbestimmungen. In HEDDLES Analyse indes ist das Wasser, das bei 100° abgegeben wird, von dem welches bei höheren Temperaturen zurückgehalten wird, gesondert und die Resultate sind dementsprechend günstig für die Theorie. In seinem Delessit z. B. wird das Wasser teilweise Krystallwasser und das Mineral von BOWLING QUARRY stimmt gut mit der Formel $2Mg_3(SiO_4)_2A_4, 2aq + Mg_3(SiO_4)_2H_4$ überein, in der etwa $\frac{2}{7}$ des Magnesiums durch zweiwertiges Eisen ersetzt sind. Wenn man die Zusammensetzung jedes Minerals aus der im folgenden angegebenen Formel berechnet und die Resultate mit den reduzierten Analysen vergleicht, aus welchen die Ausdrücke abgeleitet wurden, kann man die Genauigkeit beurteilen, mit welcher die Thatsachen und die Theorie übereinstimmen.

Metachlorit	$4Fe_3(SiO_4)_2A_2(FeOH)H + Fe_3(SiO_4)_2A_2$
Euralith	$7Mg_3(SiO_4)_2R'_4 + 3Mg_3(SiO_4)_2A_2$
Diabantit	$4Mg_3(SiO_4)_2R'_4 + 3Fe_3(SiO_4)_2A_2$
Klementit	$Mg_3(SiO_4)_2A_2M + Mg_3(SiO_4)_2A_2$
Delessit	$Mg_3(SiO_4)_2H_4 + 2Mg_3(SiO_4)_2A_2, 2aq.$
Cronstedtit	$Fe_3(SiO_4)_2(Fe''H_2O_2)_4 + 4Fe_3(SiO_4)_2(Fe''H_2O_2)_2$
Aphrosiderit	$Fe_3(SiO_4)_2A_2$

	Metachlorit		Euralith		Diabantit	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
SiO ₂	23.82	24.57	37.74	38.15	34.05	34.34
Al ₂ O ₃	20.42	20.88	18.48	19.45	12.80	12.51
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
FeO	45.76	44.23	—	—	26.32	26.49
MgO	—	—	30.91	29.24	16.70	16.35
H ₂ O	10.00	10.32	12.87	13.16	10.13	10.31
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

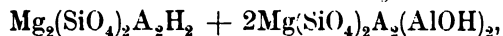
	Klementit		Cronstedtit		Aphrosiderit	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
SiO ₂	28.85	28.78	21.18	21.56	24.54	25.31
Al ₂ O ₃	30.36	30.57	—	—	22.59	21.52
Fe ₂ O ₃	—	—	35.74	34.48	—	—
FeO	—	—	35.19	36.20	43.87	45.57
MgO	28.73	28.78	—	—	—	—
H ₂ O	12.06	11.87	7.89	7.76	9.00	7.60
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Delessit

	Gefunden	Berechnet
SiO ₂	34.00	33.83
Al ₂ O ₃	19.34	19.17
MgO	30.24	30.08
H ₂ O	10.36	10.15
Aq	6.06	6.77
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Bei Reduzierung der Daten und Berechnung der Formeln habe ich gewöhnlich angenommen, daß R" ganz Magnesium oder ganz Eisen sei, je nachdem das eine oder das andere vorherrschte. Nur, im Diabantit war das Verhältnis zwischen dem Fe und Mg so einfach daß es wünschenswert erschien, beide in Rechnung zu ziehen. Ferner habe ich verhältnismäßig einfache Beziehungen zwischen komponierenden Molekülen benutzt, und zwar lieber, als die komplizierteren Ausdrücke, welche eine genauere Übereinstimmung zwischen den Analysen und der Theorie ergeben könnten. Das heißt, wenn Mg₂(SiO₄)₂R'₄ und Mg₃(SiO₄)₂A₂ thatsächlich in dem Verhältnis von 11 zu 10 standen, so habe ich nach der Grundlage von 1 : 1 gerechnet. Die meisten Abweichungen zwischen „Gefunden“ und „Berechnet“ rühren von dieser Ursache her; was aber den Cronstedtit betrifft, welcher am wenigsten von allen übereinstimmt, so enthält er wahrscheinlich eine geringe Beimengung einer mehr basischen Verbindung, wahrscheinlicher Weise vom Charakter des Amesits.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, von allen TSCHERMAK'schen typischen Chloriten den Strigovit, Rumpfit, Amesit und zum Teil Corundophilit zu betrachten. Von diesen leiten sich die ersten drei jeder von einer einzigen Analyse ab, und das in Betracht kommende Beweismaterial ist deshalb nicht entscheidend. Für Strigovit scheint die allgemeine Formel $H_4Fe''_2Al_2Si_2O_{11}$ zu passen, welche in dem Konstitutionsausdruck, welchen ihm TSCHERMAK beilegt, schon angeführt ist. Dieselbe kann ebenfalls geschrieben werden $Fe_2(SiO_4)_2 \cdot H(AlH_2O_2)(AlOH)$, welche zum Orthochlorit-Typus gehört, mit der zweiwertigen Gruppe $AlOH$ an Stelle von R'_2 . Im Rumpfit welcher die empirische Formel $H_{28}Mg_7Al_{16}Si_{10}O_{85}$ besitzt, tritt dieselbe Gruppe $AlOH$ auf, und ebenso ein Molekül von der Form des letzten Olivin-Abkömmlings $Mg(SiO_4)_2R'_6$. Im einzelnen stimmt Rumpfit sehr nahe mit der Zusammensetzung überein:

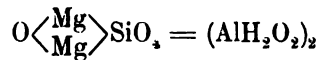


welche mit der wie gewöhnlich reduzierten Analyse von FIRTSCH die folgende Vergleichung liefert:

Rumpfit.		
	Gefunden	Berechnet
SiO ₂	31.01	30.20
Al ₂ O ₃	42.02	42.79
MgO	13.73	13.42
H ₂ O	13.24	13.59
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00

Es muß daran erinnert werden, daß TSCHERMAK behufs Erklärung des Rumpfits die Existenz des konstituierenden Moleküls At" annahm, welches in keinem seiner anderen Chlorite auftritt. In seinem Schema sowohl wie in dem meinen nimmt das Mineral eine Ausnahmestellung ein, und unzweifelhaft macht dieses weiteres Studium nötig.

Im Amesit, welcher mit Corundophilit vorkommt, treffen wir auf einen anderen Chlorit von besonderer Zusammensetzung. Er ist das am meisten basische Glied der Gruppe und enthält mehr Sauerstoff im Verhältnis zu seinem Silicium, als irgend ein anderer bekannter Chlorit. Seine Formel, wie sie TSCHERMAK schreibt, ist $Al_2SiO_7, H_2(MgOH)_2$, welche sich als ein Analogon seines Serpentinmoleküls mit Al_2 an Stelle von $MgSi$ erweist. Da wir kein experimentelles Beweismaterial besitzen, das uns als Stütze dienen kann so können wir mit gleicher Richtigkeit auch annehmen, daß der Amesit die Struktur



besitze, wobei er eine den anderen Chloriten analoge Konstitution erhält und zu diesen in ähnlicher Beziehung steht, wie die Clintonitgruppe zu den Glimmern. Unter dieser Voraussetzung bilden die Glimmer und Chlorite, wie schon an anderem Orte gezeigt worden ist¹, folgende zwei parallele Reihen von Verbindungen:

Normales Orthosilikat	$Al_4(SiO_4)_3$		$Mg_4(SiO_4)_2$
Davon abgeleitet	Glimmer		Chlorite
Muscovit	$Al_3(SiO_4)_3R_3$	Aphrosiderit	$Mg_3(SiO_4)_2R_2$
Normaler Biotit	$Al_2(SiO_4)_3R_3$	Orthochlorite	$Mg_2(SiO_4)_2R_2$
„ Phlogopit	$Al(SiO_4)_3R_3$		$Mg(SiO_4)_2R_2$
Clintonit	$Al \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle R''$	Amesit	$O \left\langle \begin{matrix} Mg \\ Mg \end{matrix} \right\rangle SiO_4 = R_2$
	$SiO_4 = R_3$		

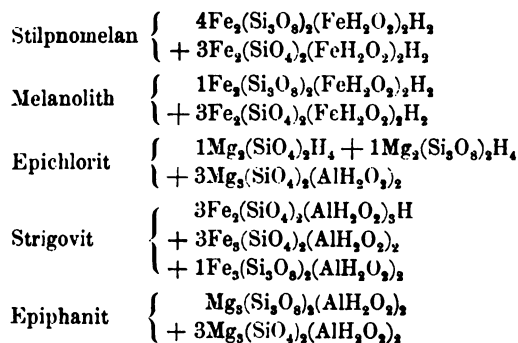
In gewissen Beziehungen ist dies allgemeine Schema nicht unvereinbar mit TSCHERMAK's Ansichten. Die Orthochlorite z. B. betrachtet er als Mischungen von Serpentin und Amesit, indem er die Struktur jener Verbindungen in besonderer Weise darstellt. Wenn aber Serpentin $Mg_2(SiO_4)_2H_3(MgOH)$ geschrieben wird, und Amesit, wie ich eben vorgeschlagen habe, so ist der Theorie der Substitution Genüge geleistet, und die Orthochlorite können als Zwischenstufen zwischen den zwei Endausdrücken klassifiziert werden. Indessen lassen sich jetzt die Leptochlorite schwieriger einreihen, und der geringe Gewinn an offenbarer Einfachheit in der Orthoreihe wird durch anderweitigen Verlust aufgehoben. Es ist indes ganz wahrscheinlich, daß Corundophilite eine Mischung ist, welche Amesit-Moleküle enthält, und die Formel, welche ich dem letzteren Mineral zuschreibe, ist bis zu einem gewissen Grade durch die Thatsache unterstützt, daß beide Mineralien in inniger Vereinigung mit Diaspor vorkommen. Bei Chester, dem einzigen Fundort sowohl für Corundophilite als auch für Amesit, welche durch Analysen vertreten sind, werden die Chlorite gewöhnlich in Adern mit Diaspor einerseits und Schmirgel andererseits gefunden. Demgemäß kann die Gruppe AlH_2O_2 wenigstens ebensogut im Amesit gefunden werden, wie die Magnesiumgruppe $MgOH$.

Noch eine andere Analogie zwischen den Glimmern und den Chloriten ist hervorzuheben. In den Phengit-Muskoviten, in einigen

¹ CLARKE und SCHNEIDER, *Amer. Journ. Sc.* (September 1891).

Phlogopiten und in den Lithionglimmern ist das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff geringer als 1 : 4 und nähert sich oft 1 : 3. Diese Veränderlichkeit läßt sich, wie ich in meiner Abhandlung über „eine Theorie der Glimmergruppe“¹ gezeigt habe, leicht durch Annahme einer Beimengung von Molekülen erklären, welche die Gruppe Si_3O_8 an Stelle von SiO_4 enthalten. Dieser Äquivalentwert ist in den Feldspat-Reihen voll anerkannt, und unter den Glimmern wird nachdrücklich darauf hingewiesen durch die Existenz von LORENZEN'S Polyolithionit, in welchem die Gruppe Si_3O_8 vollkommen SiO_4 ersetzt. Kommt diese Gruppe ebenfalls in den Chloriten vor?

Am Schlusse seiner Besprechung der Leptochlorite schließt TSCHERMAK eine Anzahl von Mineralien als zweifelhaft aus, entweder wegen ungenügender Analysen, oder Unsicherheit im beschriebenen Material. Im besonderen macht er die Arten Grengesit, Hullit, Melanolith und Stilpnomelan namhaft, welchen er noch Epichlorit hinzufügt. Alle diese Mineralien, zugleich mit Epiphanit und möglicherweise Strigovit, können auf die typische Form durch Annahme der Gegenwart von Si_3O_8 reduziert werden. Für Grengesit und Hullit sind die Analysen nicht genügend, und die sich daraus ableitenden Formeln haben deshalb kein Gewicht. Strigovit ist schon erklärt worden dadurch, daß man in ihm die Gruppe AlOH annahm. Eine nochmalige Betrachtung ist hier jedoch des Hervorhebens wert, da sie eine Formel liefert, zwischen welcher und der früher gegebenen man die Wahl hat. Die Formeln, welche ich erhalten habe, sind die folgenden:



Hier finden wir, daß Stilpnomelan und Melanolith den Orthochlorit-Typus besitzen; Epiphanit entspricht dem Aphrosiderit, und

¹ *Bulletin, U. S. Geolog. Survey No. 64.*

die anderen Arten sind Zwischenstufen wie die meisten Leptochlorite. Die erörterten Analysen sind folgende:

Stilpnomelan, aus Antwerp, N. Y.	von BRUSH.
Melanolith, Somerville, Mass.	von H. WURTZ.
Epichlorit, aus dem Harz,	VON RAMMELSBERG.
Strigovit, Striegau	VON WEBSKY.
Epiphanit, Wernland,	VON IJELSTRÖM.

Die reduzierten Analysen sind folgende:

	Stilpnomelan.		Melanolith.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
SiO ₂	42.85	41.80	34.25	33.46
Fe ₂ O ₃	24.74	26.01	29.32	29.74
FeO	23.69	23.41	26.48	26.76
H ₂ O	8.72	8.78	9.95	10.04
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

	Epichlorit.		Strigovit.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
SiO ₂	43.94	45.50	29.51	30.20
Al ₂ O ₃	17.45	16.58	24.78	24.25
FeO	—	—	36.05	36.24
MgO	27.38	28.17	—	—
H ₂ O	10.93	9.75	9.66	9.31
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Für Epiphanit macht IJELSTRÖMS Analyse keine Reduktion nötig, wenn wir mit einem Verhältnis von Mg:Fe = 7:5 rechnen.

	Gefunden.	Berechnet.
SiO ₂	37.10	37.66
Al ₂ O ₃	21.13	21.34
FeO	20.00	18.83
MgO	14.03	14.64
H ₂ O	7.83	7.53
	<u>100.09</u>	<u>100.00</u>

Die Übereinstimmungen sind hinreichend genau, um die Gültigkeit der Hypothese, auf welchen die Berechnungen beruhen, zu bestätigen, obwohl sie nicht in allen Fällen so gut sind, wie man wünschen möchte. Außerdem bringen die aufgestellten Formeln einige Ordnung in das Chaos und verdienen deshalb Beachtung, bis einigermaßen bessere vorgeschlagen sind.

Da TSCHERMAKS Theorie und die meinige beide die bekannten Thatsachen recht gut erklären, muß eine experimentelle Untersuchung der endgültige Schiedsrichter zwischen ihnen sein. Bis das Experiment Gründe zur Entscheidung geliefert hat, kann füglich jede Theorie als Anleitung benutzt werden. Die meine ist aufgestellt als eine mögliche Vereinfachung des Problems; aber beide können durch etwas noch Allgemeineres verdrängt werden. Keine Theorie erschöpft alle Möglichkeiten der Frage, und keine kann beanspruchen, viel mehr als ein Schritt vorwärts zu sein in der Reihe von Annäherungsversuchen, durch welche die Wahrheit schliesslich erreicht werden kann.

Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären.

Von
EDMUND THIELE.

Mit 2 Figuren im Text.

In den letzten Jahren ist eine Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, welche sich mit den Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Molekularstruktur beschäftigen, und zwar beruhen diese Arbeiten auf der Beobachtung des Absorptionsspektrums gefärbter Lösungen oder gefärbter Dämpfe. Ein Element, dessen Lösungen sowohl, wie dessen Dampf wegen ihrer besonders charakteristischen Farben Gegenstand vielfacher Spektraluntersuchungen gewesen sind, ist das Jod. VICTOR MEYER hat in seinen klassischen Arbeiten über die Dampfdichten der Halogene nachgewiesen, daß die im Joddampf enthaltenen Moleküle bis zu einer Temperatur von circa 600° der Formel J_2 entsprechen, bei steigender Temperatur jedoch allmählich zerfallen, bis bei circa 1700° nur noch Atome J existieren. Es lag nun vorliegender Arbeit der Gedanke zu Grunde, die Änderung der Molekulargröße des Joddampfes auch in der Änderung des Spektrums zu verfolgen, und zwar des Absorptionsspektrums, da es, wie unten weiter folgt, möglich schien, den Joddampf schon bei einer Temperatur zu dissoziieren, bei welcher er noch nicht selbstleuchtend war. Wenn nun auch dieses Ziel nicht erreicht ist, so möge es doch gestattet sein, über die folgenden Versuche zu berichten, weil dieselben vielleicht in anderer Beziehung Interesse darbieten. Den Gedanken, welcher zu diesen Versuchen Veranlassung gab, verdanke ich Herrn Prof. KRÜSS, dem ich auch für die Anregung und freundliche Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit zu teil werden liefs, sehr verpflichtet bin.

Daß die Anwesenheit fremder Gasmoleküle den Dissoziationsgrad eines gasförmigen Körpers stark beeinflussen kann, ist durch viele Arbeiten bewiesen worden.¹

¹ V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 401.
HORSTMANN " " " " **3**, 78; **11**, 1287.
V. MEYER " " " " **15**, 2771.
BILTZ " " " " **21**, 2015.
V. MEYER " " " " **23**, 311.

Speziell die Dampfdichte des Jod ist in Atmosphären von Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Salzsäuregas untersucht worden, ohne daß sich bei diesen Gasen eine verschiedene Beeinflussung der Dichteänderung gezeigt hat. Es sollte nun versucht werden, ob bei Anwesenheit anderer Gasmoleküle die Dissoziation des Joddampfes vielleicht schon bei tieferer Temperatur eintreten würde. Bei der Wahl dieser Gase lag es nahe, die Dämpfe derjenigen Substanzen zu nehmen, welche das Jod mit verschiedener Farbe lösen, natürlich nur solche, bei welchen aller Voraussicht nach eine chemische Einwirkung durch das Jod bei höherer Temperatur ausgeschlossen war. Es wäre ja nicht undenkbar gewesen, daß diese Substanzen, welche das in Lösung befindliche Jodmolekül anscheinend verschieden beeinflussen, auch auf das Jod im dampfförmigen Zustande verschieden einwirken würden.

Die ersten Versuche wurden in dem gewöhnlichen V. MEYERSCHEN Apparat im Schwefeldampfe ausgeführt, und zwar nach der von V. MEYER und R. DEMUTH angegebenen Methode¹ durch Beimengung einer gewogenen Menge des betreffenden Lösungsmittels zum Jod. Als erstes Lösungsmittel wurde Äthyläther gewählt. Eine Einwirkung des Jod auf den Äthyläther war kaum anzunehmen; auch fand sich in der Litteratur keine Bemerkung hierüber.² Diese ersten Versuche mit dem Äthyläther ergaben sehr überraschende Resultate. Die Berechnung geschah in der Weise, daß das der gewogenen Menge Äther zukommende Volum von dem gefundenen Volum abgezogen und für die Differenz die Dampfdichte des Jod berechnet wurde.

Die Resultate waren folgende:

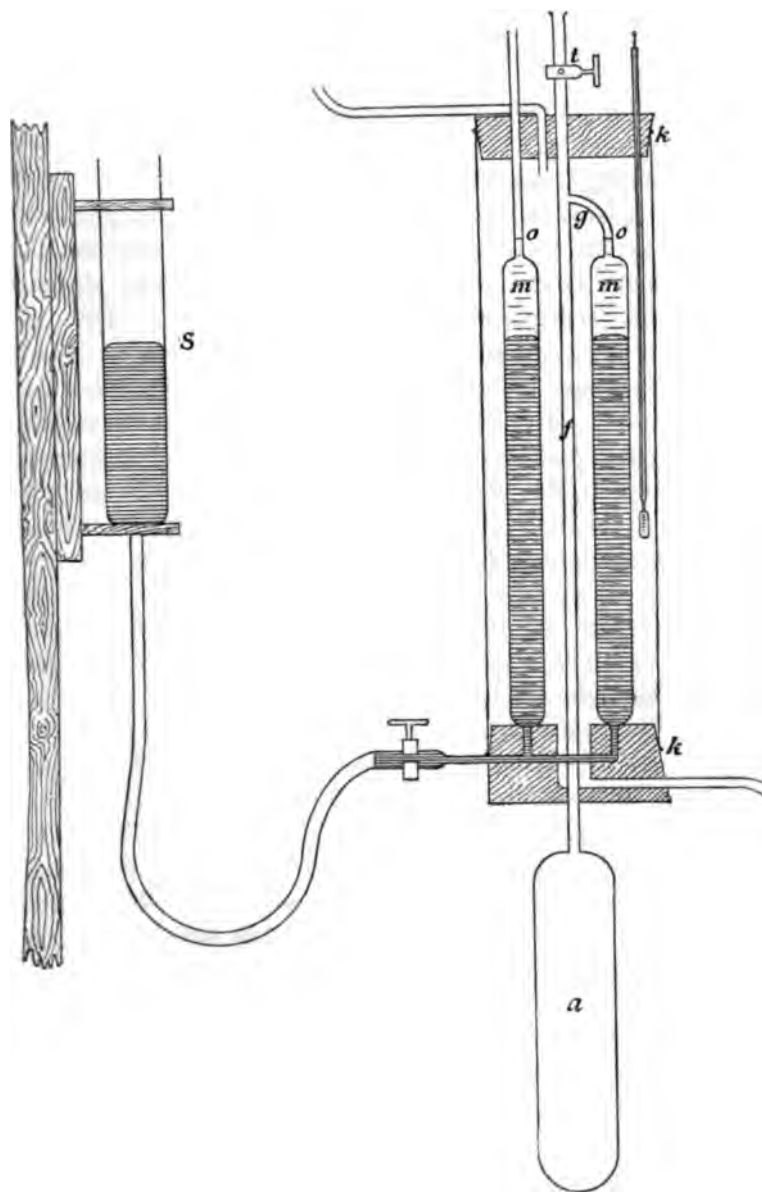
Angew. Menge Jod	Angew. Äther	J% auf Äther	Gefund. D
0.0195	0.078	25	4.25
0.0225	0.0695	32.4	4.95
0.0209	0.0536	38.9	5.62
0.0606	0.0545	111	7.65

Da im erkalteten Apparat eine Zersetzung des Äthers direkt nicht bemerkbar, andererseits die Möglichkeit einer Dissoziation des

¹ *Tagebl. d. Naturforscherverslg.* (1889). Sekt. f. Chem.

² Erst nach Abschluss dieser Versuche wurde die Bemerkung von TRAUBE und NEUBERG (*Ber.* 24, 520) über die Einwirkung von Jod auf Äther in der Hitze gefunden.

Joddampfes nicht ausgeschlossen war, wurde nun ein Apparat konstruiert, der gestattete, das Jod direkt in einer Atmosphäre des



Lösungsmittels zu verdampfen. Bei diesem Apparat mußte der außerhalb des Schwefelbades befindliche Teil zusammen mit dem

Mefsrohr auf einer konstanten, über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegenden Temperatur erhalten werden; ferner war erforderlich dafs alle Gummiverbindungen vermieden wurden. Als Sperrflüssigkeit ergab sich naturgemäfs Quecksilber. Die Ablesung des Volumens geschah in der zuerst von FR. MEIER und CRAFTS angegebener Weise.¹ Die Konstruktion des Apparates wird aus nebenstehender Zeichnung klar werden.

Der Inhalt der Birne *a* beträgt circa 150 ccm. Der Hals *f* ist verhältnismäfsig lang, die Weite des Rohres aber möglichst gering, circa 3 mm. Das kapillare Gasentbindungsrohr *g* ist sehr kurz und direkt an das Manometer *m* angeschmolzen. Als Fallvorrichtung diente der von V. MEYER angegebene weitdurchbohrte Hahn.² Der ganze Apparat wird durch grofse Korkstopfen in einem weiten Glasrohr festgehalten, welches unten nur die Birne und oben die Fallvorrichtung frei läfst. Durchleiten von Wasserdampf durch diesen Mantel erhält den Apparat auf konstanter Temperatur. Die Längenverhältnisse der Birne *a*, des Halses *f* und des Manometers *m* sind so gewählt, dafs der untere Stopfen des Mantels direkt auf dem Schwefelbade aufsteht. Es ist hierauf besonders zu achten, da sich sonst der untere Teil des Halses *f* abkühlt und bei der leichten Diffusion der Gase in den angewandten Atmosphären an dieser Stelle feste Substanz abgeschieden wird. Das Niveau des Quecksilbers im Manometer, welches in halbe ccm eingeteilt ist und noch kleinere Abschätzungen gestattet, wird durch die Schlittenvorrichtung *S* eingestellt. Da der Hahn nicht mit sehr weiter Durchbohrung zu erhalten war, konnten die gewöhnlichen Wägeeimerchen nicht benutzt werden. Auch war das Jod leider nicht in Stäbchenform zu bringen. Es wurde nun das Jod in circa 1 mm weiten dünnwandigen Röhrchen — nach Art der Röhrchen zu Schmelzpunktsbestimmungen —, deren Länge je nach der anzuwendenden Menge Jod gewählt wurde, abgewogen und in den zum Versuch vorbereiteten Apparat gebracht. Es ergab sich, dafs bei diesem Verfahren die Verdampfung zu langsam vor sich ging, ein Übelstand, welcher indafs durch folgende Abänderung beseitigt werden konnte. Nachdem das Jod im Röhrchen abgewogen war, wurde dasselbe mit dem unteren Ende in heifsen Sand getaucht und das Jod in der unteren Spitze geschmolzen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 851. NILSON-PETTERSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 987. BILTZ und VICTOR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2767.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1624.

Diese wurde nun vorsichtig über einem Tiegelchen abgebrochen, gewogen, dann erhitzt und wieder gewogen. Die Differenz ergibt dann die Menge Jod, welche durch das Abbrechen der Spitze von der ursprünglich abgewogenen Menge Jod wieder weggenommen ist. Das nun an beiden Enden offene Röhrchen wurde durch den Hahn in den Apparat gebracht, und die Verdampfung erfolgte fast augenblicklich.

Um die Anwendbarkeit des Apparates zu prüfen, wurden zunächst 2 Versuche in trockener Luftatmosphäre vorgenommen, deren Resultate folgende waren:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.1685	21.5	98	717.01	8.73
0.1055	13.5	98	713.55	8.75

Es wurde nun mit den beabsichtigten Versuchen begonnen, und zwar wurden zuerst Dampfdichtebestimmungen in Ätheratmosphäre ausgeführt. Durch einen fein ausgezogenen Trichter wurde die Birne bis zu ungefähr einem Drittel mit absolutem Äther gefüllt. Dann wurde bei geöffnetem Hahn angeheizt, das Quecksilber im Manometer, das vorher ungefähr eingestellt war, genau auf den Nullpunkt gebracht, und nach längerem Erhitzen, wenn das sichtbare Ausströmen des Ätherdampfes aus dem Hahn nachgelassen hatte, dieser geschlossen. Die weitere Ausdehnung der Ätheratmosphäre wurde dann durch vorsichtiges Öffnen und Schließen des Hahnes reguliert. Nachdem das Volumen konstant geworden war, wozu, vom Anheizen des Apparates ab gerechnet, ungefähr 1½ Stunden erforderlich sind, wurde das Jod auf die angegebene Weise in den Apparat gebracht. Die augenblickliche Verdampfung ergab ein Volum, welches ungefähr für die gewöhnliche Dampfdichte richtig war, aber bald zunahm, zuerst schnell, dann langsamer und nach ungefähr einstündigem Erhitzen konstant wurde.

In den folgenden Bestimmungen ist das auf diese Weise abgelesene Volum in Rechnung gebracht:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.1083	21.5	98	711.69	5.17
0.1049	24	98	713.02	4.90
0.0692	16	98	715.45	4.83
0.0715	16.5	98	718.83	4.81

Nach dem Erkalten des Apparates schien nun aber das Jod in der Birne doch verändert, was jetzt bei der größeren Menge angewandten Jods leichter zu bemerken war, als bei den ersten

Versuchen. Um eine etwaige chemische Veränderung des Jods festzustellen, wurde nach den beiden letzten Versuchen das Jod im erkalteten Apparat titriert.

Es ergab sich:

Angewandte Menge Jod:	Gefundene Menge Jod:
0.0692	0.00575
0.0715	0.00432

Die Voraussetzung einer Dissoziation des Jods hat sich also bestätigt. Jod wirkt auf Äther bei der Temperatur des siedenden Schwefels schon unter gewöhnlichem Druck ein.¹

Eine Bestimmung in Chloroformatmosphäre ergab folgende Resultate:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene
0.0893	11.5	98	704.35	8.789
0.0802	11.5	98	715.52	8.53

Nach dem letzten Versuch wurde das Jod titriert.

Es ergab sich:

Angewandte Menge Jod	Gefundene Menge Jod
0.0802	0.08019

Eine Abweichung von der bekannten Dichteänderung des Joddampfes findet also weder in Chloroform- noch in Ätheratmosphäre (wenn man bei letzterem Versuch von der später stattfindenden Zersetzung absieht) statt. — Sowohl in Äther- wie in Chloroformatmosphäre diffundiert der Joddampf sehr schnell in den unteren Teil des Halses. Eine Sublimation ist aber bei der Temperatur des Wasserdampfmantels nicht zu befürchten.

¹ Um die bei Einwirkung von Jod auf Äther entstehenden Produkte näher kennen zu lernen, wurde Jod und Äther im Rohre eingeschmolzen circa 7 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Lösung fast der Druck im Rohr gering. An den Wandungen hatte sich eine schwarze Substanz abgeschieden: Kohle. Ferner waren kleine quadratische Kryställchen bemerkt. Die Lösung enthielt Äther und eine ölige, in H₂O unlösliche, weinähnlich riechende, nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Substanz. In Äther unlöslich, leicht löslich in Alkohol, stark hygroskopisch und ebenfalls jodhaltig bleibt eine feste Substanz zurück. Sie krystallisiert aus der Lösung in Äther durch Zusatz von Äther in langen feinen Nadelchen und ist anscheinend jodwasserstoffsaurer Salz. Alle diese Substanzen wurden jedoch in so geringer Menge erhalten, daß eine weitere Untersuchung, die ja auch nicht im Bereiche dieser Arbeit lag, ausgeschlossen war.

Anschließend an diese Untersuchungen wurden mit demselben Apparat noch folgende Versuche ausgeführt:

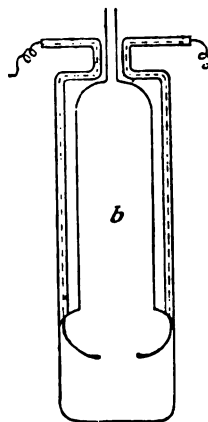
1. Dampfichtebestimmung von Jod in Wasserstoffatmosphäre.

Das Resultat war:

Angew. Menge Jod	Vol.	t	b	Berechnete D.
0.1021	12.8	98	724.02	8.8

2. Es wurde die Birne nach der in der Zeichnung angedeuteten Form *b* verändert.

Durch die beiden seitwärts angeschmolzenen Glasröhren wurden in den unteren Teil der Birne Platindrähte eingeführt, zwischen denen während des Versuches kräftige Induktionsfunken übersprangen. Der Apparat war mit Stickstoff gefüllt.



Der Versuch ergab:

Angew. Jod	Vol.	t	b	Gefundene D
0.2845	36.3	97.5	716.90	8.72

Auch bei dieser Versuchsanordnung war keine Abweichung von der theoretischen Dampfichte für J_2 zu beobachten. Es stimmt dieses letztere Ergebnis überein mit den Untersuchungen von PERMAN¹ und steht im Gegensatz zu den Angaben von THOMSON,² das der Dissoziationsgrad des Joddampfes durch den Induktionsfunken stark beeinflusst wird.

Die Hoffnung, durch die angewandten Versuchsbedingungen eine Möglichkeit zu finden, das Absorptionsspektrum des einatomigen Joddampfes schon bei einer Temperatur zu beobachten, bei welcher derselbe noch kein eigenes Licht aussendet, hat sich nicht erfüllt. Jedoch scheinen Spektraluntersuchungen der verschieden gefärbten Jodlösungen im Zusammenhang mit Molekulargewichtsbestimmungen nach den neuen Methoden günstigere Resultate zu liefern; über diese Versuche soll an anderem Orte berichtet werden.

¹ Royal Soc. Proc. 48, 45. ² Chem. News. 55, 252.

Die beschriebene Modifikation der VICTOR MEYER'schen Dampfdichteapparates dürfte vielleicht geeignete Verwendung finden, wenn es sich bei Dampfdichtebestimmungen darum handelt, durch Wahl einer bestimmten Atmosphäre, besonders einer Atmosphäre einer leicht flüchtigen Substanz, wie z. B. Äther, die Verdampfung, beziehungsweise Dissoziation des zu untersuchenden Körpers zu beeinflussen. Auch für Bestimmungen in den gewöhnlich angewandten Atmosphären ist der Apparat zu empfehlen, da die Ablesung des Volumens durch Verdrängung einer Quecksilbersäule in obiger Form eine sehr bequeme und genaue ist.

Chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.

Die Elektrolyse von Metall-Formiaten.

Von

HILL SLOANE WARWICK.¹

Da die Leichtigkeit, mit welcher einige Metallformiate durch Erhitzen, oder wie in dem Falle von Silber und Quecksilber selbst durch die Einwirkung des Lichtes zu Metall reduziert werden, hoffen liefs, das Formiate mit besonderem Vorteil zur Elektrolyse dienen könnten, so wurden folgende Reihen von Experimenten ausgeführt an Lösungen von Kupfer-, Zink- und Cadmium-Formiaten, um den Einflufs der Verdünnung, der Temperatur und der Pol-Entfernung ebenso wie die zur quantitativen Bestimmung und Trennung notwendigen Bedingungen kennen zu lernen. Der Strom wurde erzeugt von einer Batterie von zehn Zellen des „crowfoot“-Typus, von denen jede Zelle 3.1 dm Höhe, 1.9 dm Durchmesser und einen Inhalt von 2 l besafs. Die Dimensionen der Zinkplatten waren 1.5 cm zu 1.5 cm, die der radialen, den positiven Pol bildenden Kupferplatten gleichfalls 1.5 cm zu 1.5 cm. Mit Hülfe dieser Batterie wurde ein verhältnismäfsig konstanter Strom von 2.8 ccm Knallgas in der Minute, nachdem die Zellen einige Zeit in Thätigkeit gesetzt waren, erzeugt.

Die Stromstärke wurde mit einem gewöhnlichen Voltmeter gemessen und beim Beginn, sowie zu Ende eines jeden Experimentes bestimmt. Zur Ausfällung kleiner Mengen Metall benutzte man 3.8 cm breite Elektroden von dickem Platinblech, welche 3.8 cm in die Flüssigkeit eintauchten. Für Quantitäten über 0.05 g erwiesen sich dieselben als ungenügend, indem dann das Metall grofse Neigung zeigte, sich schwammig an den Ecken niederzuschlagen. Bei den ersten Bestimmungen wurde eine, ungefähr 67 g wiegende Platinschale von 150 ccm Inhalt angewandt, später eine solche von 117 g Gewicht und 275 ccm Inhalt. Die mittelst der gröfseren Schale erhaltenen Resultate waren notwendigerweise etwas weniger genau, als die mit der kleineren. Der positive Pol bestand aus einem dicken Platindraht, dessen unterer Teil zu einer horizontalen Spirale gewunden war. Für einige der Trennungen wurde es vorteilhafter gefunden, an Stelle der Spirale einen kleinen Platintiegel von 2.5 cm

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

Höhe und 2.8 cm Durchmesser anzuwenden, welcher mit einer Kork verschlossen war, durch den ein Kupferdraht bis zum Bode des Tiegels ging. Zur Regulierung des Abstandes zwischen de Polen verwendete man ein Filtrier-Stativ, in dessen beweglicher Arm eine gewöhnliche Klemmschraube eingefügt war, mit der di Anode verbunden wurde.

Folgende Formiate wurden dargestellt:

Cupriformiat.

Dieses Salz erhielt man durch Fällen einer heißen Kupfervitrio Lösung mit Kalilauge, vollständiges Auswaschen des Niederschlage durch Dekantieren und Auflösen desselben in Ameisensäure von spezifischen Gewicht 1.015. Letztere wurde auf die gewöhnlich Weise aus Oxalsäure und Glycerin dargestellt, indem man durc das Gemisch einen Wasserdampfstrom hindurchleitete, um eine z starke Temperaturerhöhung und damit die Bildung von Zersetzungsprodukten zu verhindern. Das Salz krystallisierte man durc freiwillige Verdunstung in einem Strom warmer Luft. Beim Unkrystallisieren resultierten in reichlicher Ausbeute große, blau monokline Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ welche in trockener Luft verwittern, in acht Teilen Wasser löslich sind und beim Kochen in das kaum lösliche basische Salz $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, verwandelt werden.

Zinkformiat.

Eine Lösung von gewöhnlichem krystallisierten Zinksulfat wurde mit einem Überschuss von Soda fast bis zum Sieden erhitzt, da gefällte basische Karbonat durch Dekantation völlig ausgewaschen und in heißer Ameisensäure gelöst. Die Lösung konzentriert man und ließ sie stehen, nachdem von einem geringen, bei Erhitzen gebildeten Niederschlag, der mit Rhodankalium die Eisenreaktion gab, abfiltriert worden war. Es schieden sich monokline Prismen von der Formel $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, isomorph mit dem Cadmiumsalz, luftbeständig und löslich in 24 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Cadmiumformiat.

Dieses Salz wurde bereitet durch Auflösen von durch Destillation im Vacuum gereinigtem Cadmium in Salpetersäure, Neutralisieren

mit einer heissen Lösung von Kaliumkarbonat, Dekantation des Niederschlags bis zur Reinheit und Auflösen des letzteren in Ameisensäure. Es entstanden grosse monokline Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die luftbeständig und leicht löslich in Wasser sind.¹

Bleiformiat.

Eine Mischung der Lösungen von Bleiacetat und Natriumformiat wurden stehen gelassen. Nach und nach schieden sich grosse, weisse, wasserfreie, rhombische Krystalle ab in Form radialer Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, wobei aber teilweiser Zerfall in freie Säure und ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung eintritt.

Cobaltoformiat.

Eine heisse Lösung von Cobaltosulfat neutralisierte man mit Natronlauge, wusch den Niederschlag durch Dekantation, bis nur noch Spuren des Fällungsmittels vorhanden waren, löste ihn in Ameisensäure und verdampfte im warmen Luftstrom. Das Salz krystallisierte in Krusten, bestehend aus schlecht ausgebildeten Individuen von der Formel $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welche sich schwierig zu einer rötlich gefärbten Flüssigkeit lösen.

Manganoformiat.

Dieses Salz wurde dargestellt aus Manganokarbonat, indem man eine heisse Lösung von Mangansulfat mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte und so rasch als möglich dekantierte, wobei nur noch Spuren löslicher Salze in dem Niederschlage zurückblieben. Die Lösung des Niederschlags in Ameisensäure liess man langsam krystallisieren; die so erhaltenen Krystalle wurden umkrystallisiert. Dieselben bilden dann kleine, blafs-rötliche monokline Prismen, löslich in fünfzehn Teilen Wasser, und enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

¹ In der letzten Ausgabe von WARTTS'S *Dictionary of Chemistry* sind die Formeln $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ und $\text{Cd}(\text{HCO}_2)_2$ für das Kupfer- resp. Cadmiumsalz aufgeführt, entgegen den Angaben aller anderen Autoren. Zur Entscheidung dieser Frage angestellte Versuche ergaben die Richtigkeit der oben erwähnten Formeln, wie auch letztere für gewöhnlich in gleicher Weise geschrieben werden.

Nickeloformiat.

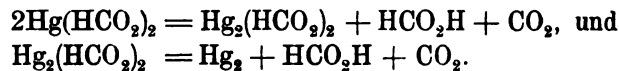
Eine Lösung von Nickelchlorür behandelte man mit einem geringen Überschufs von Natronlauge, dekantierte die Fällung mehrere Male mit heifsem Wasser, löste sie in Säure und verdampfte. Die resultierende grünliche Kruste von sehr kleinen, glänzenden, grünen Nadeln war $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ferriformiat.

Der mit einem Überschufs von Ammoniak in Ferrichlorid entstandene Niederschlag wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen, darauf mit Ameisensäure bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur digeriert; erst in einigen Stunden erfolgte die vollständige Lösung des Eisenhydroxyds. Die tiefrote Lösung überliess man der freiwilligen Verdunstung. Gelblich-rote Nadeln in radialen Krystall-Büscheln schieden sich ab, welche ein liches, lockeres, kohärentes Pulver bildeten. Wenn das Salz bei mäfsiger Temperatur getrocknet wurde, war es in kaltem Wasser mit saurer Reaktion ziemlich löslich. Wässerige Lösungen desselben werden beim Erwärmen trübe infolge teilweiser Zersetzung in Eisenhydroxyd und freie Säure. Eine ähnliche Zersetzung erleiden die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen. (Die Darstellung dieses Salzes wurde wegen seiner gröfseren Löslichkeit der des Ferroformiates vorgezogen.)

Mercuriformiat.

Quecksilberoxyd wurde in Ameisensäure gelöst, aber schon beim gelinden Erwärmen der Lösung zersetzte sich diese in das sehr spärlich lösliche weifse Mercuriformiat, Kohlendioxyd und Ameisensäure, entsprechend folgenden Gleichungen:



Der Niederschlag war grau gefärbt durch die Anwesenheit von metallischem Quecksilber. Die Neigung, sich zu zersetzen, ist beim Salze so grofs, dafs diese Umwandlungen in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Platz greifen, und zwar leicht im Lichte, doch auch, allerdings langsamer, selbst im dunkeln. Das Mercurosalz bildet kleine, glänzende Kryställchen, unlöslich in Wasser, und wird bei fortgesetztem Erwärmen vollständig zu metallischem Quecksilber reduziert. Die Formiate von Silber, Wismut

und Zinn wurden nicht dargestellt, da sie für obige Zwecke aus verschiedenen Gründen nicht brauchbar erschienen.

Um die Genauigkeit der mit den bekannten gewichtsanalytischen Methoden erhaltenen Resultate vergleichen zu können mit denjenigen, welche die elektrolytische Bestimmung lieferten, wurde eine Reihe von Versuchen mit den zum besonderen Studium gewählten Metallen ausgeführt. Die benutzte gewichtsanalytische Methode war dieselbe für alle drei Metalle, nämlich die gewöhnliche Bestimmung und Wägung als Oxyd.

Kupfer (bestimmt als CuO).

	Kupferformiat Angew. in g	Theorie Cu in g	Cu in gef. CuO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.8024	0.2252	0.2261	+ 0.39%
2.	0.7924	0.2226	0.2232	+ 0.27%
3.	0.7063	0.1984	0.1982	— 0.10%
4.	0.7063	0.1984	0.1979	— 0.25%

Dafs die beiden ersten Bestimmungen zu hoch sind, rührt vielleicht von verwittertem Salz her. Alle folgenden Wägungen wurden ausgeführt auf einem bedeckten Uhrglas; die erhaltenen Resultate stimmten dann gut mit der Theorie.

Zu den folgenden elektrolytischen Bestimmungen des Kupfers wurden Lösungen des Kupferformiates von bekanntem Gehalt verwendet.

Kupfer (elektrolytisch bestimmt).

	Kupfer in der Lösung	Gef. Kupfer	Freie Ameisensäure	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Differenz in % von der Theorie
1.	0.1434 g	0.1438	12ccm	125	46	+ 0.27
2.	0.1074 g	0.1075	15 „	„	16	+ 0.09
3.	0.0987 g	0.0988	5 „	„	17	+ 0.10
4.	0.0987 g	0.0987	10 „	„	16	+ 0.00
5.	0.1074 g	0.1077	10 „	„	16	+ 0.27
6.	0.1057 g	0.1056	10 „	„	17	— 0.09
7.	0.1057 g	0.1052	15 „	„	17	— 0.47
8.	0.1101 g	0.1104	10 „	„	42	+ 0.27

In diesen Experimenten wurde eine Platinschale als Kathode und die Draht-Spirale als Anode benutzt. Ein Strom von 0.8 bis 1.60 ccm Knallgas in der Minute ging über Nacht durch die Lösungen; die Pole waren um 2.5 cm voneinander entfernt. Vor dem Schliessen des Stromes wurde der Stand der Flüssigkeit in der Schale durch Zufügen von Wasser erhöht und noch eine halbe

Stunde der Strom hindurchgeleitet. Es schied sich dabei kein Kupfer mehr an der reinen Oberfläche der Schale ab zum Beweise, daß das Metall vollständig gefällt war. Der Strom wurde hierunterbrochen und die Flüssigkeit rasch ausgegossen, die Schale in heißem Wasser ausgewaschen und schließlic bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur auf einer warmen Eisenplatte getrocknet. Dann stellte man die Schale bei Seite, bis sie die Temperatur des Zimmers angenommen hatte, und wog sie. Die Flüssigkeiten zeigten kaum nur ganz geringe Spuren einer Reaktion auf Kupfer bei der Prüfung mit Ferrocyankalium. Die Zeit variierte von sechzehn bis sechsundvierzig Stunden, ohne das Resultat einigermaßen zu beeinflussen. Keine wahrnehmbare Oxydation trat während des Trocknens ein, obgleich der Niederschlag etwas dunkel war. Er bildete einen kompakten, festhaftenden Überzug, der sich in Salpetersäure leicht löst.

Eine Vergleichung der erhaltenen Resultate zeigte entschieden, daß nicht allein die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seiner ameisensauren Lösung ausführbar, sondern auch ebenso genau ist, wie die gewöhnliche gewichtsanalytische Methode.

Zink (bestimmt als ZnO).

	Zinkformiat Angew. in g	Theorie Zn in g	Zn in gef. ZnO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.5508	0.1875	0.1870	— 0.26
2.	„	„	0.1876	+ 0.05
3.	„	„	0.2869	— 0.31
4.	„	„	0.1872	— 0.16

Bei den vier nach gewöhnlicher gewichtsanalytischer Methode ausgeführten Bestimmungen wurde das Zink schließlic als Kupfer gewogen und zur Vergleichung dann in Metall übergeführt.

Zink (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Zn in g	Gef. Zn	Freie Säure	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Knallgas in der Minute	Differenz von der Theorie
1.	0.0625	0.0614	keine	100	16	1.8 ccm	—
2.	0.0625	—	10 ccm	„	16	1.8 „	—
3.	0.1250	—	15 „	„	16	2.0 „	—
4.	0.0818	0.0476	5 „	„	17	0.8 „	—
5.	0.0818	0.0816	15 „	„	17	1.7 „	—
6.	0.0818	0.0819	15 „	„	16	1.7 „	+
7.	0.0513	0.0513	25 „	„	16	1.7 „	—
8.	0.1026	0.1021	10 „	„	17	1.7 „	—
9.	0.1026	0.1023	15 „	„	43	1.8 „	—
10.	0.1006	0.1007	10 „	„	16	1.7 „	+
11.	0.1006	0.1003	10 „	„	16	1.7 „	—

Obige Versuche mit Zinkformiat wurden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Bei 1., 2., 3., 4. diente die Schale als Kathode und die Draht-Spirale als Anode; die Resultate waren sowohl mit und ohne freie Säure nicht befriedigend, indem das Metall sehr schwammig und nicht vollständig sich abschied, wie eine Probe mit Ferrocyankalium zeigte. Dann verwendete man die Schale als Anode, und das Zink schlug sich an dem als Kathode benutzten Platintiegel nieder. Der Gehalt an freier Säure variierte von 10 zu 25 ccm. Der Niederschlag war grau und festhaftend an den Seiten und dem Boden, aber etwas schwammig an seiner Oberfläche. Um den Rand des Tiegels zeigte das Metall eine schwarze Farbe. Die schließliche Wägung ist genau, aber erfordert große Sorgfalt, um Verluste durch sich ablösende, lose Metallteilchen zu vermeiden.

Der Niederschlag war nicht regelmässig verteilt; der Boden des Tiegels erschien mehr oder weniger frei von Zink wegen des dort sich ansammelnden Gases. Die Zeit des Elektrolysierens belief sich durchschnittlich auf sechzehn Stunden. Ströme, welche genügten, Kupfer niederzuschlagen, reichten hier nicht aus, selbst wenn die Elektroden in geschlossenen Kontakt gebracht wurden. Um befriedigende Resultate zu erreichen, ist ein Strom von 1.6 bis 1.8 ccm Knallgas in der Minute erforderlich, wobei die Pole sich berühren müssen.

Cadmium (bestimmt als CdO).

	Cadmiumformiat angew. in g	Theorie Cd in g	Cd in gef. CdO	Differenz in % von der Theorie
1.	0.4224	0.1988	0.1983	— 0.25
2.	0.4224	0.1988	0.1982	— 0.30

Beide Resultate sind etwas zu niedrig, vielleicht infolge einer Reduktion des Oxydes zu Metall und darauf folgenden Verlust durch Verflüchtigung.

Cadmium (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Cd in g	Gef. Cd. in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Differenz in % von der Theorie
1.	0.0497	0.0498	15 ccm	100	16	+ 0.20
2.	0.0994	0.0996	10 „	„	18	+ 0.20
3.	0.0994	0.0991	10 „	„	16	— 0.30
4.	0.1231	0.1228	10 „	„	44	— 0.40
5.	0.1231	0.1229	10 „	„	17	— 0.16
6.	0.0984	0.0984	10 „	„	16	—
7.	0.0984	0.0985	10 „	„	16	+ 0.10
8.	0.1004	0.1005	10 „	„	16	+ 0.09
9.	0.1004	0.1002	10 „	„	17	— 0.19

Die Schale war Kathode, die Spirale Anode, ausgenommen in 1., in welchem Fall das Cadmium auf dem Tiegel niedergeschlagen wurde und die Schale als Anode diente. Die Entfernung der beiden Pole betrug 2.5 cm. Die oben erwähnten Variationen der Versuchsbedingungen verursachten keine bemerkenswerte Differenz der Resultate. Der Niederschlag wurde augenscheinlich bei mäßigem Erwärmen nicht oxydiert. Der Strom lieferte 1.25 bis 1.5 ccm Knallgas in der Minute. Die Flüssigkeiten prüfte man bei Beendigung eines jeden Versuches auf Cadmium; aber es konnte dasselbe nicht nachgewiesen werden, ein Beweis, daß das Metall vollständig als solches abgeschieden wurde. Es bildete einen festen und anhaftenden Überzug von weißer Farbe mit hellem Metallglanz.

I. Einfluß der Verdünnung auf die Abscheidung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gef. Cu	Freie Säure	ccm H ₂ O	ccm Knallgas in der Min.	Zeit in Stunden
1.	0.0717	0.0199	3 Tropfen	100	1.75	1
2.	0.0358	0.0111	$\frac{3}{2}$ "	"	"	"
3.	0.0179	0.0057	$\frac{3}{4}$ "	"	"	"
4.	0.0089	0.0028	$\frac{3}{8}$ "	"	"	"
5.	0.0044	0.0014	$\frac{3}{16}$ "	"	"	"
6.	0.0022	0.0006	$\frac{3}{32}$ "	"	"	"
7.	0.0011	0.0002	$\frac{3}{64}$ "	"	"	"

Die Entfernung der Pole war 2.5 cm. Die Fläche der Elektroden betrug (3.8 cm × 3.17 cm) × 2. Die Fällung wurde ausgeführt in Gefäßen von 400 ccm Inhalt, 10 ccm Höhe, 7.6 cm Durchmesser. Der Niederschlag erschien glänzend und festhaftend, das Metall ist nicht schwammig, obgleich die Menge der vorhandenen freien Säure sehr gering war. Die erhaltenen Resultate stehen in vollem Einklang mit der Theorie, entsprechend dem Gesetz, daß die Menge eines in gegebener Zeit abgeschiedenen Metalles proportional ist der Stärke der Lösung.

II. Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer	Freie Säure	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Temperatur in Centigr.
1.	0.0211	0.0019	keine	150	1	20°
2.	"	0.0046	"	"	"	40°
3.	"	0.0080	"	"	"	60°
4.	"	0.0119	"	"	"	80°

Die Fläche der Elektroden war $(3.5 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$, der Abstand zwischen den Polen 2.8 cm. Der Strom gab 1.25 ccm Knallgas die Minute. 1. war in geringem Maße schwammig und hatte an seiner Oberfläche einen geringen Anflug von grünem basischen Salz. 3. war etwas dunkel, kaum schwammig an der Oberfläche, aber festhaftend. Die Menge niedergeschlagenen Metalls wuchs mit der Temperatur, wie folgt: 0.0027 g (20 bis 40°), 0.0034 g (40 bis 60°), 0.0039 g (60 bis 80°).

Das Verhältnis der Zunahme stieg also mit der Temperatur und war am größten zwischen 60 bis 80°. Bei diesen Versuchen wurden die Bestimmungen in neutraler Lösung ausgeführt, bei den folgenden jedoch setzte man 15 ccm Ameisensäure zu.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer	Freie Säure	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Temperatur in Centigr.
1.	0.1057	0.0104	15 ccm	150	1/2	20°
2.	"	0.0164	"	"	"	40°
3.	"	0.0237	"	"	"	60°
4.	"	0.0319	"	"	"	80°

Die Entfernung der beiden Pole betrug 2.9 cm, die Fläche der Elektroden $(3.5 \text{ cm} \times 3.8 \text{ cm}) \times 2$, die Stromstärke 7.5 ccm Knallgas in der Minute. Das Verhältnis der Zunahme war: (20 bis 40°) 0.0060 g, (40 bis 60°) 0.0073 g, (60 bis 80°) 0.0082 g

Der Vergleich beider Versuchsreihen beweist, daß die Anwesenheit von verdünnter freier Säure in kleiner Menge kaum einen Einfluss auf die Quantität des gefällten Metalls, selbst bei erhöhter Temperatur, ausübt.

III. Einfluss des Pol-Abstandes auf die Fällung von Kupfer.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer in g	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Abstand der Elektroden
1.	0.1974	0.0133	700	1	1.58 cm
2.	"	0.0106	"	"	3.16 "
3.	"	0.0093	"	"	4.75 "
4.	"	0.0084	"	"	6.33 "
5.	"	0.0078	"	"	7.91 "
6.	"	0.0073	"	"	9.50 "
7.	"	0.0064	"	"	12.66 "

Die Elektrodenfläche war $(3.8 \text{ cm} \times 3.48 \text{ cm}) \times 2$, an freier Säure wurden 10 ccm zugesetzt. 1. war ganz wenig schwammig, 7. saß sehr fest in den Ecken der Schale. Die Verminderung betrug von

1. zu 2. 0.0027 g, von 2. zu 3. 0.0013 g, von 3. zu 4. 0.0009 g, von 4. zu 5. 0.0006 g, von 5. zu 6. 0.0005 g. Der Strom lieferte 1.75 ccm Knallgas die Minute.

Die oben beschriebenen Versuche wurden in einer Krystallisierschale (15.2 cm zu 7.6 cm; Inhalt 900 ccm) ausgeführt. Zu der folgenden Reihe benutzte man ein Gefäß von 10 cm Höhe und 7.6 cm Durchmesser.

	Angew. Kupfer in g	Gefälltes Kupfer in g	ccm H ₂ O	Zeit in Stunden	Abstand der Elektroden
1.	0.1434	0.0302	200	1	1.58 cm
2.	"	0.0248	"	"	3.16 "
3.	"	0.0208	"	"	4.75 "
4.	"	0.0172	"	"	6.33 "

Der Strom gab 1.75 ccm Knallgas die Minute; die Elektrodenfläche war (3.8 cm × 3.16 cm) × 2, die Menge vorhandener freier Säure 5 ccm. Die Verminderung betrug von 1. zu 2. 0.0054 g, von 2. zu 3. 0.0040 g, von 3. zu 4. 0.0036 g. In beiden Reihen wurde das Verhältnis der Verminderung rasch kleiner, wie der Abstand zwischen den Elektroden wuchs.

Experimente, welche unter ähnlichen Bedingungen wie die obigen angestellt wurden, nur daß die freie Säure fehlte, schlugen fehl, da das abgeschiedene Metall außerordentlich schwammig war.

I. Einfluß der Verdünnung auf die Fällung von Cadmium

	Angew. Cadmium in g	Gefälltes Cadmium	ccm H ₂ O	freie Säure	Zeit in Stunden	Knallgas \bar{r} der Minute
1.	0.0994	—	100	—	1/4	1.75 ccm
2.	0.0497	—	"	—	1/2	"
3.	0.0994	—	"	0.5 ccm	1/2	"
4.	0.0994	0.0218	"	5 "	1	"
5.	0.0497	0.0109	"	5/2 "	"	"
6.	0.0248	0.0053	"	5/4 "	"	"
7.	0.0124	0.0026	"	5/8 "	"	"
8.	0.0062	0.0011	"	5/8 "	"	"

Bei 1. und 2. wurde keine freie Säure zugegeben, bei 3. 0.5 ccm; alle drei Versuche ergaben kein Resultat. Die Säuremenge wurde dann auf 5 ccm erhöht und das Experiment unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Fällung war festhaftend und kompakt. Der Pol-Abstand betrug 3.16 cm, die Pol-Fläche (2.85 cm × 3.8 cm) × 2.

II. Einfluss der Temperatur auf die Fällung von Cadmium.

	Ang. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H ₂ O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.1231	0.0240	150	10 ccm	1.75 ccm	20°
2.	0.1231	—	"	"	"	40°
3.	0.0497	0.0088	145	25 ccm	"	20°
4.	0.0497	0.0110	"	"	"	40°
5.	0.0497	0.0210	"	"	"	60°
6.	0.0497	0.0257	"	"	"	80°

2. war sehr schwammig und bedeckt von einem weissen, gelatinösen Überzug, der Cadmiumhydroxyd glich. Die Cadmium-Menge wurde dann um mehr als die Hälfte verringert, während die Quantität der vorhandenen freien Ameisensäure auf 25 ccm erhöht wurde. 5. und 6. waren etwas schwammig, aber festhaftend. Die Zunahme betrug von 20 zu 40° 0.0022 g, von 40 zu 60° 0.0100 g, von 60 zu 80° 0.0047 g. Die Menge des niedergeschlagenen Metalls stieg mit der Temperatur, indem sie bei 80° am grössten war; aber das Verhältnis raschster Zunahme lag bei 60°, wo es fast fünfmal gröfser war, als bei 40°, und mehr als zweimal gröfser, wie bei 80°. Diese Resultate sind so verschieden von den mit Kupfer erhaltenen, dass eine zweite Versuchsreihe ausgeführt wurde, bei welcher die Menge vorhandenen Cadmiums noch mehr verkleinert wurde, um eine festhaftende Fällung des Metalls bei höheren Temperaturen sicher zu stellen. Die erzielten Resultate sind jedoch in voller Übereinstimmung mit den soeben beschriebenen, und zwar folgende:

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccm H ₂ O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigr.
1.	0.0198	0.0022	135	15 ccm	1.25 ccm	20°
2.	0.0098	0.0031	"	"	"	40°
3.	0.0198	0.0078	"	"	"	60°
4.	0.0198	0.0102	"	"	"	80°

III. Einfluss des Pol-Abstandes auf die Fällung von Cadmium.

	Angew. Cadmium in g	Gef. Cadmium in g	ccmH ₂ O	Knallgas in der Minute	Abstand der Elektroden
1.	0.0994	—	700	2.2 ccm	1.58 cm
2.	0.0994	0.0059	"	1.25 "	"
3.	0.0994	0.0023	"	0.8 "	"
4.	0.0994	0.0009	"	"	3.16 cm
5.	0.0994	0.0002	"	"	6.33 "
6.	0.0994	—	"	"	12.66 "

Obgleich bei 1. und 2. 20 ccm freie Ameisensäure vorhanden war, schlugen beide Versuche fehl, denn letzterer ist nur approximativ, indem man das Metall wog, trotzdem beim Abwaschen einige Teilchen weggeschwemmt wurden. Die Stromstärke wurde alsdann auf 0.8 ccm Knallgas die Minute reduziert. Festhaftende Fällungen wurden nun erhalten, aber in so kleinen Quantitäten, daß 5. nur noch eine Spur Metall lieferte. Das Verhältnis der Verminderung war von 3. zu 4. 0.0014 g, von 4. zu 5. 0.0007 g, die Elektrodenfläche (3.8 cm × 3.48 cm) × 2, die Zeit eine Stunde, vorhandene freie Säure gleich 10 ccm.

I. Einfluß der Verdünnung auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gefälltes Zink	ccm H ₂ O	Freie Säure	Knallgas in der Min.
1.	0.1250	0.0300	100	0.5 ccm	1.75 ccm
2.	0.0625	0.0155	"	0.25 "	"
3.	0.1250	0.0173	"	5 "	"
4.	0.0625	0.0083	"	$\frac{5}{2}$ "	"
5.	0.0313	0.0043	"	$\frac{5}{4}$ "	"
6.	0.0156	0.0028	"	$\frac{5}{8}$ "	"

1., 2., 5. und 6. waren schwammig, besonders das letztere. Die Entfernung der Pole betrug 3.16 cm, die Pol-Fläche (2.85 cm × 3.8 cm) × 2, die Zeit eine Stunde.

II. Einfluß der Temperatur auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gef. Zink in g	ccm H ₂ O	Freie Säure	Knallgas in der Min.	Temperatur in Centigrad
1.	0.1539	—	150	10 ccm	0.3 ccm	20°
2.	0.1026	0.0145	"	"	1.8 "	20°
3.	0.1026	—	"	"	1.8 "	40°
4.	0.0205	—	"	—	0.3 "	20°
5.	0.0205	—	"	—	0.8 "	20°
6.	0.0205	—	"	—	1.3 "	20°
7.	0.0513	0.0029	145	5 ccm	0.9 "	20°
8.	0.0513	0.0019	"	"	"	40°
9.	0.0513	0.0010	"	"	"	60°
10.	0.0513	—	"	"	"	80°
11.	0.0513	—	"	"	"	80°
12.	0.0513	—	"	—	"	80°

1., 3., 5. und 6. waren sehr schwammig. Bei 4. und 11. trat keine Fällung von Metall ein; 12. war schwammig und bedeckt mit einem weißen Überzug von Zinkhydroxyd. Bei 80° wurde in Gegenwart von freier Säure kein Metall niedergeschlagen, wenn der

Strom nicht zu stark war. Das Verhältnis der Abnahme mit der Zunahme der Temperatur betrug zwischen 20 und 40° 10 mg, zwischen 40 bis 60° 9 mg; zwischen 60 und 80° entstand kein Niederschlag. Der Pol-Abstand war 2.85 cm, die Pol-Fläche (3.8 cm × 3.16 cm) × 2, die Dauer des Experimentes eine Stunde.

III. Einfluss des Pol-Abstandes auf die Fällung von Zink.

	Angew. Zink in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Min.	Zeit in Std.	Pol- Abstand
1.	0.0102	0.0046	10 ccm	700	1.9 ccm	3	1.58 cm
2.	0.0102	0.0023	"	"	"	"	3.16 "
3.	0.0102	0.0015	"	"	"	"	6.33 "
4.	0.0102	0.0003	"	"	"	"	12.66 "

Die Pol-Fläche war (3.8 cm × 3.43 cm) × 2, der Niederschlag fest und zusammenhängend. Verglichen mit den Versuchen an Kupfer und Cadmium, ist das Resultat von 4. zu niedrig.

Blei (elektrolytisch bestimmt).

Wegen der Neigung von Blei und Mangan, am positiven Pol sich in Form von Peroxyd abzuscheiden, erschien es rätlich, eine Reihe von Experimenten über die Metalle selbst auszuführen, bevor man deren Trennung versuchte. Die Resultate waren folgende:

	Angew. Blei in g	Gef. Blei in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Min.	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie
1.	0.1153	—	5 ccm	100	1 ccm	16	—
2.	0.1153	—	20 "	"	1.2 "	48	—
3.	0.1153	—	5 "	"	2.8 "	3	—
4.	0.1153	—	20 "	"	2.8 "	16	—

50 ccm einer Bleilösung wurden zu jedem der obigen Experimente benutzt. Bei allen schlug sich das Blei in schwammigem Zustande auf der Kathode nieder und mehr oder weniger Peroxyd an der Anode.

Da das feuchte auf der Kathode niedergeschlagene Metall rasch sich oxydiert, selbst wenn es festhaftet und zusammenhängend ist, so sind die erhaltenen Resultate stets zu hoch, und hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, das Blei als Peroxyd an der Kathode zu bestimmen, indem man für dessen Abscheidung in dieser Form sorgt durch den Zusatz von Salpetersäure zur Flüssigkeit. Die oben gegebenen, mit freier Ameisensäure erhaltenen Resultate sind nicht derart, daß sie einen Versuch, die Trennung des Bleis vom

Kupfer, noch vom Cadmium oder Zink analog auszuführen, fertig erscheinen lassen.

Mangan (elektrolytisch bestimmt).

	Angew. Mangan in g	Gef. Mangan in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Min.	Zeit in Stdn.	Diff. The
1.	0.0554	0.0552	5 ccm	100	2.2 ccm	17	
2.	0.0554	0.0556	5 „	„	2.7 „	18	
3.	0.1108	0.1101	20 „	„	2.8 „	24	
4.	0.0554	—	30 „	„	1.6 „	16	

Die Platinschale war Anode, die Draht-Spirale diente als Kathode. Bei kleinen Quantitäten freier Säure (1. und 2.) schieden sich beträchtliche Mengen von Manganperoxyd an beiden Polen ab, bei gröfseren Quantitäten (3. und 4.) dagegen wurden nur sehr geringe Spuren davon auf der Kathode gefunden. Die Abscheidung bei 4. nicht vollständig. Das Peroxyd bildete in der Schale einen schwarzen, glänzenden Überzug, der auch in feuchtem Zustande abblätterte, aber beim Erhitzen abblätterte.

Das an der Kathode abgeschiedene Mangan wurde mittelst kleinen Stückchens Filtrierpapier weggewischt, das Papier dann abgeseiht und die Asche dem Inhalt der Schale zugefügt, welcher sehr stark geglüht wurde, um das Manganperoxyd in Mn₂O₃ zu überführen, in welcher Form man es schliesslich zur Wägung brachte. In der Flüssigkeit von 3. fanden sich noch Spuren Mangan.

Elektrolytische Trennungen.

Cadmium von Mangan.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Mangan in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stund.	Di- v. d. i
1.	0.0497	0.0554	0.0425	35 ccm	75	0.8 ccm	16	
2.	0.0497	0.0554	0.0440	35 „	„	1.0 „	„	
3.	0.0497	0.0554	0.0498	25 „	„	2.7 „	17	
4.	0.0511	0.0554	0.0509	20 „	„	2.4 „	19	
5.	0.0511	0.0554	0.0697	5 „	150	2.7 „	18	
6.	0.1022	0.1108	0.1098	20 „	75	2.5 „	17	
7.	0.1022	0.1108	—	40 „	150	2.8 „	45	
8.	0.0511	0.0554	0.0514	30 „	75	2.7 „	18	

Bei den vorhergehenden Experimenten über das Mangan wurde gefunden, dass die Gegenwart von 20 ccm freier Säure g

um die Fällung von Peroxyd an der Kathode, abgesehen von äußerst geringen Spuren, zu verhindern. Aber die Gegenwart von Cadmium in der Lösung übt augenscheinlich einen gegenteiligen Einfluss aus, da der Zusatz von selbst 40 ccm freier Säure nicht im stande war, die Ascheidung von Spuren Mangan am negativen Pol aufzuheben: 7. Bei 5., welches 5 ccm freier Säure enthielt, war der Niederschlag von Manganperoxyd an der Kathode unter sonst gleichen Bedingungen fast fünfmal gröfser, als in einer Lösung von Mangan, zu welcher kein Cadmium zugesetzt worden. Bei allen oben beschriebenen Versuchen benutzte man die Platinschale als Anode, den Platintiegel als Kathode. Bei 1. und 2. wurde das Cadmium nicht vollständig niedergeschlagen, bei 6. und 7. fand man Spuren von Cadmium. Mehr oder weniger Mangan war in allen Niederschlägen vorhanden, aber nur in Spuren bei Gegenwart von mehr als 20 ccm freier Säure. 4. und 7. erwiesen sich als sehr schwammig; die anderen Fällungen zeigten diese Eigenschaft, und zwar an der Peripherie des Tiegels, kaum, und waren festhaftend. Die besten Resultate wurden erhalten unter den bei 3., 4. und 8. angegebenen Bedingungen. Um aber einen zusammenhängenden Niederschlag von Cadmium, frei von allen Spuren Mangan, zu bekommen, ist es klar, dafs die Menge freier Säure erhöht und die Pole weiter voneinander entfernt werden müssen. Unter diesen Bedingungen mufs man jedoch einen stärkeren Strom anwenden, als ihn die Batterie von „crowfoot“-Zellen, mit welcher meine Experimente ausgeführt wurden, liefert.

Zink von Mangan.

	Angew. Zink in g	Angew. Mangan in g	Gef. Zink	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0562	0.0554	—	30 ccm	90	2.9 ccm	17	—
2.	0.0562	0.0554	—	20 „	100	„	16	—

Die Schale diente als Anode, der Tiegel als Kathode. Beide Versuche schlugen fehl, da das Zink schwammig war, Manganperoxyd enthielt und nicht vollkommen gefällt wurde.

Kupfer von Zink.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Zink in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1074	0.0818	—	5 ccm	100	1.8 ccm	46	—
2.	0.1074	0.0818	—	„	„	1.2 „	17	—
3.	0.1074	0.1124	—	„	„	0.8 „	16	—

	Angew. Kupfer in g	Angew. Zink in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Diff. v. d. ir
4.	0.1074	0.0818	0.1072	15 ccm	100	0.8 ccm	16	—
5.	0.1074	0.0818	0.1073	20 „	„	„	17	—
6.	0.0987	0.0818	0.0990	20 „	„	„	„	+
7.	0.0987	0.0818	0.0984	20 „	„	0.6 ccm	16	—
8.	0.1057	0.1006	0.1052	15 „	„	0.8 ccm	„	—
9.	0.1052	0.1006	0.1051	15 „	„	„	18	+
10.	0.1057	0.1006	0.1058	15 „	150	„	„	+
11.	0.1057	0.1006	0.1059	20 „	„	„	19	+
12.	0.1057	0.1006	0.1053	20 „	„	„	21	—
13.	0.1057	0.1006	0.1060	20 „	„	„	16	+

Wie aus obigem ersichtlich, läßt sich Kupfer frei von abgesehen von ganz geringen Spuren, ausfällen, indem man schwachen Strom und Lösungen mit 15 bis 20 ccm freier Ammoniumsulfat-Säure benutzt. Wendet man stärkere Ströme an, oder vermindert man die Menge freier Säure, so wird das gefällte Kupfer verunreinigt durch beträchtliche Quantitäten mit niedergeschlagenen Zinks. Wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, scheidet sich kein Zink ab und das Kupfer in zusammenhängender, festhafter Form.

Cadmium von Zink.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Zink in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Diff. v. d. ir
1.	0.1231	0.0818	—	15 ccm	100	0.2 ccm	17	—
2.	0.1231	0.0818	0.1229	30 „	„	0.8 „	19	—
3.	0.1231	0.0818	0.1234	30 „	„	0.8 „	43	+
4.	0.1231	0.0818	0.1426	35 „	„	1.25 „	16	+1
5.	0.1231	0.0818	0.1233	30 „	„	0.8 „	„	+
6.	0.0492	0.0409	—	15 „	„	0.8 „	„	—
7.	0.0492	0.0409	0.0842	15 „	„	1.25 „	„	—
8.	0.0984	0.1026	0.0322	35 „	„	0.8 „	19	—
9.	0.0492	0.0409	0.0494	15 „	„	0.8 „	41	+1
10.	0.0984	0.1026	0.1735	35 „	75	1.25 „	17	—
11.	0.0984	0.1026	0.0722	35 „	„	0.8 „	„	—
12.	0.0984	0.1026	0.0982	25 „	125	0.8 „	18	—
13.	0.0984	0.1026	0.0985	„	„	0.8 „	16	+1
14.	0.1004	0.1006	0.1001	„	„	1.0 „	48	—
15.	0.1004	0.1006	0.0993	„	„	1.0 „	17	—
16.	0.1004	0.1006	0.1000	„	„	1.0 „	„	—
17.	0.1004	0.1006	0.1001	„	„	1.0 „	18	—
18.	0.1004	0.1006	0.1008	„	„	1.0 „	20	+1
19.	0.1004	0.1006	0.0999	„	„	1.0 „	16	—

Die sieben ersten Bestimmungen wurden in einer Platinschale von ca. 67 g Gewicht ausgeführt, die anderen in einer viel größeren Schale, die 117 g wog. Die mit der letzteren erhaltenen Resultate waren nicht so zufriedenstellend, als jene mit der kleinen Schale: 2., 3., 5., obgleich eine qualitative Prüfung des Niederschlags und der Lösung zeigte, dass die Trennung gelang: 9., 12. bis 19. Der Abstand zwischen den Polen beeinflusst die Resultate beträchtlich. Bei 6. war der positive Pol in vollkommenem Kontakt mit der Schale; das gefällte Cadmium enthielt Zink. Bei 9. waren alle Bedingungen die gleichen, wie bei 6., ausgenommen, dass der Pol-Abstand 2.5 cm betrug; der Niederschlag war jetzt frei von Zink. Mit 0.2 ccm Knallgas die Minute schied sich nur eine kleine Menge Cadmium aus: 1., indem der größere Teil in Lösung blieb. Mit 1.25 ccm dagegen wurde Zink als dunkelgrauer Überzug auf dem Cadmium niedergeschlagen: 7., selbst bei Gegenwart von 35 ccm freier Säure: 10. In Lösungen, welche 0.10 g von jedem Metall enthielten, genügte ein Strom von 0.8 bis 1.0 ccm Knallgas die Minute, um eine befriedigende Abscheidung bei Gegenwart von 25 ccm Ameisensäure herbeizuführen: 12. bis 19. Bei kleineren Metallmengen: 9. sind 15 ccm freie Säure hinreichend. Die Fällungen in obigen Versuchen waren festhaftend und zusammenhängend. Es zeigte sich keine Neigung, schwammig zu werden, sogar bei Niederschlägen, die große Quantitäten Zink enthielten.

Kupfer von Cadmium.

Angew. Kupfer in g	Angew. Cadmium in g	Gefälltes Metall in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
0.1074	0.0984	0.2061	10 ccm	100	0.8 ccm	17	—

Dieses Resultat war nicht unerwartet, namentlich bei Betrachtung dessen, was wir schon über das Verhalten dieser Metalle kennen gelernt haben. Der Niederschlag zeigte sich sehr dunkel und schwammig. Beide Metalle wurden vollständig gefällt. Zwei weitere Versuche verliefen gleichfalls nicht befriedigend. Bei dem einen wurde die Stromstärke auf 0.3 ccm Knallgas die Minute reduziert, bei dem zweiten 25 ccm Ameisensäure zugegeben, ohne dass eine Trennung bewirkt werden konnte.

Kupfer von Eisen.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Eisen in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden
1.	0.1057	0.1248	0.1035	25 ccm	125	0.8 ccm	20
2.	0.1057	0.1248	—	„	150	„	42
3.	0.1057	0.1248	0.1019	„	„	„	19
4.	0.1057	0.1248	0.0999	„	„	„	17
5.	0.1057	0.1248	0.1014	„	„	„	18

Obgleich freie Säure in beträchtlicher Menge (25 ccm) war, wurde das Ferriformiat in der Lösung zersetzt unter von Ferrihydroxyd, welches sich als ein hellgelber Schaum Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Es bildete auch Kr Ende des Kupfer-Niederschlags, welche mit einer solchen an der Schale festhafteten, daß jeder Versuch, sie mech entfernen, fehlschlug. Bloßes Abspülen half nichts, und en Mafsregeln führten einen Verlust an Kupfer herbei: 1. und dünnte Salzsäure wurde zu 2. hinzugefügt; aber, während s von Kupfer auflöste, entfernte sie doch nicht den Nieders Eisenhydroxyd vollständig. Auch verdünnte Schwefelsäu ohne Erfolg angewandt: 3. Bei der letzten Bestimmung s am Ende der siebzehnten Stunde 20 ccm konzentrierte Ox und liefs den Strom noch eine Stunde länger einwirken. der Oberfläche schwimmende Schaum wurde zwar aufgel der Niederschlag auf dem Kupfer kaum merklich angegriff genommen an der Peripherie, hatte das Kupfer einen hellen me Glanz, war fest und adhärent.

Cadmium von Eisen.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Eisen in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute
1.	0.0984	0.1248	0.0996	25 ccm	150	0.8 ccm
2.	0.0984	0.1248	0.1021	„	„	„

Der gleiche störende Einfluß machte sich hier geltend. Versuche wurden angestellt, das Eisen zu entfernen, a Erfolg. Bei der ersteren der angeführten Bestimmungen 10 ccm einer Oxalsäure-Lösung vor Beendigung des Versu gefügt, bei der zweiten 20 ccm der gleichen Lösung. D hydroxyd verschwand aus der Flüssigkeit, auf der Oberfl Cadmiums blieben jedoch noch festhaftende Krusten dessel

Zink von Eisen.

Da bei einigen Vorversuchen das Eisen ähnliche Neigung zeigte, wie bei den vorausgehenden Bestimmungen, an den Seiten der Schale sich abzuscheiden, wurden sie nicht weiter fortgesetzt.

Kupfer von Cobalt.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Cobalt in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1101	0.1080	0.1105	100 ccm	175	1.0 ccm	21	+0.36
2.	0.1101	0.1080	0.1095	„	„	„	17	-0.54
3.	0.1101	0.1080	0.1097	„	„	„	17	-0.36
4.	0.1101	0.1080	0.1107	„	„	„	18	+0.54
5.	0.1101	0.1080	0.1098	„	„	1.2 ccm	17	-0.27
6.	0.1101	0.1080	0.1097	„	„	1.0 ccm	16	-0.36

Beim Versuch, eine Lösung von Cobaltoformiat für obige Bestimmungen herzustellen, zeigte es sich, daß das nach der schon beschriebenen Methode erhaltene Salz in Wasser schwer löslich war. Die Lösung wurde deshalb durch doppelte Umsetzung, wie folgt, bereitet: 6.563 g Natriumformiat, gelöst in 500 ccm Wasser, mischte man mit dem gleichen Volum Wasser, welches 8.728 g Cobaltchlorür enthält.

Von dieser Lösung wurden je 50 ccm verwendet, welche einem Gehalt von 0.1080 g Cobalt entsprachen. Die Entfernung zwischen den Polen betrug 3.8 cm, mit Ausnahme von 1. und 4., bei welchen sie 2.8 cm war. Die beiden letzteren erschienen schwammig, die übrigen kaum schwammig. Da die anderen Bedingungen übereinstimmten, muß der Unterschied im Charakter der Niederschläge augenscheinlich von dem Pol-Abstande herrühren. Spuren von Cobalt fanden sich in all den Kupfer-Fällungen. Das Kupfer war vollständig abgeschieden, ausgenommen bei 3., 5. und 6., in deren Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eine gelblichbraune Färbung hervorrief.

Der Kupfer-Niederschlag war dunkel von Farbe und festhaftend, obwohl er am Boden der Schale sich nicht sehr kompakt abgeschieden hatte.

Kupfer von Nickel.

	Angew. Kupfer in g	Angew. Nickel in g	Gef. Kupfer in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1101	0.1028	0.1095	75 ccm	175	1.0 ccm	20	-0.54
2.	0.1101	0.1028	0.1097	100 ccm	„	„	17	-0.36
3.	0.1101	0.1028	0.1097	„	„	„	18	-0.36
4.	0.1101	0.1028	0.1098	„	„	1.2 ccm	17	-0.27
5.	0.1101	0.1028	0.1096	„	„	1.0 ccm	17	-0.46
6.	0.1101	0.1028	0.1098	„	„	„	17	-0.27

Dieselbe Schwierigkeit stellte sich ein bei Bereitung einer entsprechenden Lösung von Nickeloformiat, wie man sie beim Cobalt beobachtet hatte, und es wurde daher auch in analoger Weise der Weg der doppelten Umsetzung eingeschlagen: 500 ccm Lösung enthielten 8.3077 g Nickelchlorür und 6.2469 g Natriumformiat. In beiden Fällen hatte man einen geringen Überschufs von ameisen-saurem Natrium angewandt. Das Kupfer enthielt Spuren von Nickel; seine Flüssigkeiten färbten sich kaum bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff. Die Bedingungen waren ähnlich den bei Cobalt angeführten und die Resultate in gleicher Weise befriedigend.

Cadmium von Cobalt.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Cobalt in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0984	0.1080	—	25 ccm	100	0.5 ccm	22	—
2.	0.0984	0.1080	—	„	150	0.8 „	45	—
3.	0.0984	0.1080	—	50 „	„	1.5 „	18	—

Es wurde natürlich erwartet, daß Cadmium durch einen schwachen Strom von Cobalt und Nickel vollkommen getrennt niedergeschlagen würde, aber ein Blick auf die soeben beschriebenen Resultate beweist, daß eine Trennung sich nicht bewerkstelligen läßt.

Sogar bei einem Strom von 1.5 ccm Knallgas die Minute wurde das Cadmium nicht ganz ausgefällt und war mit Cobalt (3.) verunreinigt. 1. war sehr schwammig und die Lösung enthielt noch Cadmium nach vollen 22 Stunden. Der Strom wurde dann verstärkt und 45 Stunden einwirken lassen: 2.; Cadmium fand sich jedoch in der Lösung, Cobalt im Niederschlag. Die Entfernung zwischen den Elektroden betrug 2.8 cm.

Cadmium von Nickel.

	Angew. Cadmium in g	Angew. Nickel in g	Gef. Cadmium in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.0984	0.1028	0.0758	35 ccm	150	0.5 ccm	19	—
2.	0.0984	0.1028	0.1045	„	„	1.5 „	21	—
3.	0.0984	0.1028	0.1348	50 ccm	125	1.5 „	17	—

Die Resultate sind ebenso unbefriedigend wie bei Cobalt. Cadmium wurde in allen drei Lösungen gefunden, und mehr oder weniger Nickel in den Niederschlägen. Bei 3. schied sich das Nickel als grauer Beschlag auf dem Cadmium ab. Die Fällung war fest und

adhärent trotz der dunkeln Farbe. Die Entfernung der Elektroden betrug 2.5 cm, bei 3. aber 2.8 cm.

Zink von Cobalt.

	Angew. Zink in g	Vorh. Cobalt in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
1.	0.1006	0.1080	—	50 ccm	175	3 ccm	17	—
2.	0.1006	0.1080	—	100 „	„	5 „	18	—

Zink von Nickel.

	Angew. Zink in g	Vorh. Nickel in g	Gef. Zink in g	Freie Säure	ccm H ₂ O	Knallgas in der Minute	Zeit in Stunden	Differenz v. d. Theorie in %
3.	0.1006	0.1028	—	50 ccm	175	2.7 ccm	18	—
4.	0.1006	0.1028	—	100 „	„	5.0 „	18	—

2. und 4. wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt; der Pol-Abstand war 2.2 cm. Der Strom wurde erzeugt von einer Batterie BUNSEN'scher Elemente. Sogar bei einer Stromstärke von 5 ccm Knallgas die Minute fanden sich in der Lösung noch Spuren von Zink, während beträchtliche Mengen von Cobalt und Nickel als Überzug auf dem Zink sich abschieden. 1. und 3. waren gleichfalls mißglückt. Eine auch nur annähernde Trennung konnte also nicht erreicht werden.

Überblick.

Als ein Resultat der vorhergehenden Versuche wurde gefunden, daß die Menge in gegebener Zeit abgeschiedenen Kupfers, Cadmiums oder Zinks proportional ist der Stärke der Lösung, daß ferner die Gegenwart freier Säure bei mäßiger Quantität das Ergebnis nicht wesentlich beeinflusst.

Beim Vergrößern des Abstandes zwischen den Polen verminderte sich die Menge niedergeschlagenen Metalls, aber das Verhältnis der Verminderung nahm ab mit dem Wachsen der Entfernung der Elektroden.

Temperaturerhöhung verursachte eine Vergrößerung der Menge niedergeschlagenen Metalls, indem das Verhältnis der Vergrößerung am höchsten war bei 80° in neutralen und sauren Kupferlösungen, und bei 60° in Cadmiumlösungen mit freier Säure. Andererseits verkleinerte sich die Menge Zinks, welches aus mit freier Säure versetzten Lösungen ausgefällt wurde, mit dem Steigen der Temperatur, wobei gegen 80° nichts sich abschied.

Versuche, in neutralen Lösungen eine zusammenhängende und festhaftende Fällung von Cadmium und Zink herbeizuführen, schlugen fehl.

In saurer Lösung wurde Kupfer und Cadmium vollständig und zufriedenstellend niedergeschlagen. Die Zink-Niederschläge waren schwammig, aber die Abscheidung dieses Metalls eine vollkommene. Blei schied sich sowohl in neutralen, als auch in sauren Lösungen hauptsächlich am negativen Pol, ab. Mangan wurde an beiden Polen ausgefällt, aber die Menge Peroxyd, die sich an der Kathode niederschlug, wurde auf bloße Spuren reduziert durch Zufügen freier Säure.

Die folgenden Trennungen konnten in befriedigender Weise durchgeführt werden: Kupfer vom Zink, Cobalt und Nickel, und Cadmium vom Zink und Mangan.

Versuche, Kupfer in Gegenwart von Eisen und Cadmium, sowie Zink bei Anwesenheit von Eisen, Cobalt und Nickel niederzuschlagen blieben ohne Erfolg. Auch war es nicht möglich, wenn die letzteren drei Metalle vorhanden waren, Cadmium zu bestimmen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. EDGAR F. SMITH, an dessen Veranlassung die Untersuchung unternommen wurde, meinen besten Dank aussprechen. Seiner Unterstützung und seinem Rat ist es vor allem zu verdanken, dass obige Arbeit zu wertvollen Resultaten führte.

Universität von Pennsylvanien.

Studien über das Monomagnesiumphosphat.

Von
JULIUS STOKLASA.

I.

L. SCHAFFNER publizierte in den *Annalen der Chemie und Pharmazie* im Jahre 1845 (Heft I, S. 145) eine Abhandlung über die Zersetzungs-Produkte des Magnesiumphosphates. Den Anlaß zu dieser Abhandlung gab dem Autor die Publikation von RIFFAULT,¹ welcher zuerst konstatierte, daß sich das saure und basische Phosphat beim Trocknen des Dimagnesiumphosphates bildet. SCHAFFNER isolierte nach langem und mühsamem Operieren das Monomagnesiumphosphat, welches mit freier Phosphorsäure verunreinigt war. Das Präparat bildete eine weiße, gallertartige, stark sauer reagierende und in Wasser lösliche Masse, welche durch Einwirkung von Alkohol heftig zersetzt wurde. Die Eigenschaft, daß die Lösung dieser weißen Verbindung durch Alkohol in eine in Wasser unlösliche Substanz und freie Phosphorsäure zersetzt wird, läßt mich vermuten, daß es SCHAFFNER schon damals gelungen ist, ein unreines Monomagnesiumphosphat zu bereiten. Bisher waren und sind uns die näheren Eigenschaften und die Zusammensetzung des Monomagnesiumphosphates unbekannt.

I. Bereitung des Monomagnesiumphosphates.

Chemisch reines Magnesiumoxyd wurde in einer Porzellanschale mit reiner konzentrierter Phosphorsäure von spez. Gewicht 1.4 auf dem Wasserbade behandelt; ich bemerke noch, daß dieses Gemisch 5—7% freie Phosphorsäure enthalten muß. Sodann wurde das Gemisch auf dem Wasserbade so weit abgedampft, bis sich auf der Oberfläche eine krystallinische Masse auszuscheiden anfang. Die abgekühlte Masse wurde in einem besonderen Apparate unter fortgesetztem Kühlen mit Äther gewaschen, die Krystalle zwischen Filtrierpapier abgepreßt und wiederholt mit Äther so lange gewaschen, bis der Abdampfrückstand der Waschflüssigkeit keine freie Phosphorsäure andeutete. Nachher wurde das Präparat im Luftstrome bis zum konstanten Gewicht getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt.

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1845).

Das auf diese Art bereitete Monomagnesiumphosphat bildet kleine kugelförmige, aus radial gruppierten Kryställchen bestehende Aggregate.

Die Analyse dreier Präparationen ergab, daß dieser Verbindung die Formel $\text{MgH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Berechnet:		Gefunden:		
		I	II	III
MgO	15.74	15.14	15.38	15.42
P ₂ O ₅	55.90	55.60	55.55	55.61
H ₂ O	28.35	29.00	28.86	28.54
	<u>99.99</u>	<u>99.74</u>	<u>99.79</u>	<u>99.57</u>

Das Monomagnesiumphosphat enthält also zwei Moleküle Krystallwasser. Das Wasser wurde derart bestimmt, daß ein Gemenge von 1.25 g Substanz mit wasserfreiem Kupferoxyd bis zum konstanten Gewichte geglüht wurde.

Die Phosphorsäure und das Magnesiumoxyd wurden auf folgende Art bestimmt.

5 g Substanz wurden mit 1000 ccm Wasser versetzt und eine Stunde tüchtig geschüttelt. Das Monomagnesiumphosphat löste sich zu einer klaren Lösung, ohne einen geringsten Rückstand zu hinterlassen. Von der Lösung wurden 25 ccm abgemessen, Ammoniak zugesetzt und der entstandene Niederschlag wieder in Salzsäure aufgelöst. Nachdem die Lösung erkaltete, wurde wiederum Ammoniak bis zur starken Alkalität und sodann 10 cc Magnesiummixtur zugesetzt. Das Gemisch wurde in einem Kolben mittelst Mischvorrichtung zwanzig Minuten lang geschüttelt. Aus dem gewogenen Pyrophosphat wurde die Phosphorsäure berechnet.

Zur weiteren Bestimmung des Magnesiumoxyds wurden 25 ccm von der oben besprochenen Lösung abgemessen, Ammoniak zugesetzt, der gebildete Niederschlag mit Salzsäure aufgelöst und die abgekühlte Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und zwanzig Minuten geschüttelt. Aus dem gewogenen Pyrophosphat wurde das Magnesiumoxyd berechnet.

1. Verhalten des Monomagnesiumphosphates gegen das atmosphärische Wasser.

Um die eventuelle Hygroskopizität des betreffenden Phosphates zu untersuchen, wurden 5.246 g des Präparates No. III auf ein Uhrglas abgewogen, an das Fenster gestellt und das Präparat mit einem Becherglas von ca. 3 Liter Inhalt bedeckt; es wurde ein

Becherglas mit Ausguß benützt, so daß die Luft genügenden Zutritt hatte. Vom 1. September bis 30. November wurde jeden Tag das Gewicht des Präparates festgestellt und gleichzeitig die Temperatur und die Feuchtigkeit der Luft bestimmt. Die Feuchtigkeit der Luft schwankte zwischen 70—94% bei 1—15° C.

Das Monomagnesiumphosphat zog in Maximum 1.52%, in Minimum 0.2% Wasser an. Bei einem anderen Versuche wurde die Luft mit Wasserdämpfen in dem Maße gesättigt, daß dieselbe 90% Feuchtigkeit zwischen 5—10° C. enthielt. In diesem Falle hat das Präparat nach sieben Tagen höchstens 1% Wasser angezogen. Es wurde wiederum die Luft mit Wasserdämpfen gesättigt, und zwar so, daß bei 30° C. das Psychrometer auch 90% Feuchtigkeit andeutete. Das Präparat enthielt nach sieben Tagen 1.9% hygroskopisches Wasser. Enthält die Luft weniger Wasser, als sie bei einer bestimmten Temperatur annehmen kann, so bleibt das Gewicht des Monomagnesiumphosphates fast unverändert.

Wird das Monomagnesiumphosphat unter eine Glocke, wo sich auch eine Schale mit Wasser befindet, gestellt, so zieht dasselbe schon in 24 Stunden 6—7% Wasser an. In trockener Luft verliert das Monomagnesiumphosphat das hygroskopische Wasser und gelangt im Laufe einiger Tage in seinen ursprünglichen Zustand wieder zurück. Die eben angeführten Versuche beweisen, daß das Monomagnesiumphosphat nicht hygroskopisch ist.

2. Über die Löslichkeit des Monomagnesiumphosphates in Wasser.

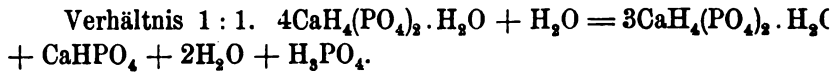
Das Monomagnesiumphosphat besitzt ganz andere Eigenschaften als das Monocalciumphosphat, was die Löslichkeit desselben in Wasser anbetrifft.¹

Das Monocalciumphosphat wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. In konzentrierten Lösungen ist die Zersetzung energisch, in einer verdünnten Lösung nimmt sie ab, und schon beim Verhältnisse 1 : 200 ist sie so gering, daß man dieselbe nicht mehr konstatieren kann. Die Verhältnisse der Zersetzung richten

¹ Über die Beschaffenheit und die Eigenschaften des Monocalciumphosphates. I. und II. Teil. Von JULIUS STOKLOSA. Besonderer Abdruck aus den *Ber. d. kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.* Prag (1889). Wasserlösliche Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten. Von JULIUS STOKLASA. *Die landwirtsch. Vers.-Stat.* Berlin (1890—91).

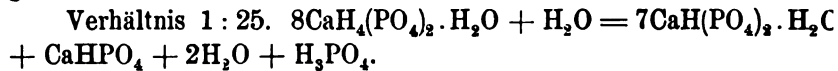
sich je nach verschiedener Menge von wirksamen Molekülen, und zwar durch den Einfluss der Materie. Die Attraktion der Moleküle hängt von der Menge des Monocalciumphosphates im Wasser ab. Die Löslichkeit nimmt zu, wie die Molekularattraktion abnimmt.

Die Reaktion läuft nach den durchgeführten Analysen in verschiedenen Reihen.



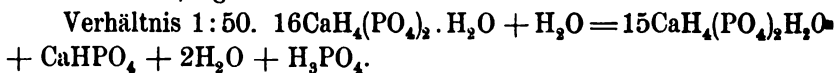
Berechnet:		Gefunden:	
CaHPO ₄	13.49%	CaHPO ₄	14.5%
P ₂ O ₅	7.04 „ (freie Phosphorsäure)	P ₂ O ₅	7.51 „

Nach der Theorie werden 25% Monocalciumphosphat zersetzt gefunden 26%.

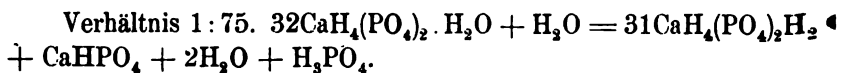


Berechnet:		Gefunden:	
CaHPO ₄	6.74%	CaHPO ₄	7.55%
P ₂ O ₅	3.52 „ (freie Phosphorsäure)	P ₂ O ₅	3.85 „

Theoretisch werden 12.5% Monocalciumphosphat zersetzt; es wurden 13.54% gefunden.

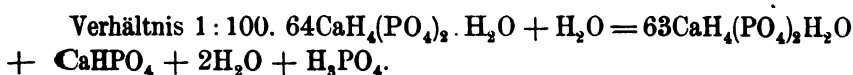


	Berechnet:	Gefunden:
CaHPO ₄	3.37%	3.77%
P ₂ O ₅ (freie Phosphorsäure)	1.76 „	2.06 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	6.25 „	6.30 „

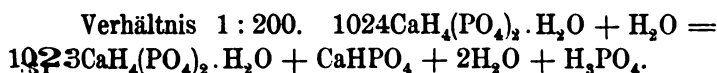


	Berechnet:	Gefunden:
CaHPO ₄	1.68%	1.54%
P ₂ O ₅ (freie Phosphorsäure)	0.87 „	0.91 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	3.13 „	2.30 „

Die Zersetzung folgt in dieser Reihe weiter; wohl findet man je weiter, desto weniger Dicalciumphosphat als sich wirklich bildet. Die Ursache liegt darin, dass das Dicalciumphosphat ein wenig in Wasser löslich ist. Deshalb liefert auch die sämtliche Phosphorsäure höhere Resultate, als der Theorie entsprechen, und man findet wohl auch weniger zersetztes Monocalciumphosphat, wie es aus vorliegendem Beispiele folgt:



	Berechnet:	Gefunden:
CaHPO ₄	0.83%	0.70%
P ₂ O ₅ (freie Phosphorsäure)	0.43 „	0.50 „
Zersetztes Monocalciumphosphat	1.57 „	0.95 „



	Berechnet:	Gefunden:
CaHPO ₄	0.05%	Die Lösung wurde vollständig klar.
P ₂ O ₅ (freie Phosphorsäure)	0.021 „	Keine Reaktion mehr.
Zersetztes Monocalciumphosphat	0.10 „	

Theoretisch wird bei dem Verhältnisse 1 : 200 noch 0.1% Monocalciumphosphat zersetzt, eine Menge, zu deren Bestimmung unsere analytischen Methoden nicht ausreichen.

Wenn man das eben besprochene graphisch abbildet, so stellt in einem Quadratnetze die Ordinate Löslichkeitsverhältnisse und die Abscisse den gefundenen Procentgehalt des löslichen Monocalciumphosphates vor. In solcher Abbildung sieht man, dafs die Löslichkeitskurve am Anfang sich gegen die Abscisse bauchig bildet, dann verwandelt sie sich in eine Assymptote und endlich vereinigt sie sich mit der Axe.

Treten wir nun zu einer näheren Untersuchung des Monomagnesiumphosphates.

Verhältnis 1 : 1. Es wurden 20 g Monomagnesiumphosphat in 20 ccm Wasser gelöst. Nach halbstündigem Schütteln trübte sich die Lösung sehr schwach.

Das Filtrat wurde zu 200 ccm verdünnt, und die Analyse ergab:

Freie Phosphorsäure	Spuren
Gesamt-P ₂ O ₅	55.49%
MgO	15.24 „

Das Verhältnis 1 : 10.

10 g MgH₄(PO₄)₂ · 2H₂O wurden zu 100 ccm Wasser gesetzt.

Die Lösung blieb nach zweistündigem Schütteln klar.

Freie Phosphorsäure habe ich in der Lösung nicht mehr konstatiert.

Gefunden: P ₂ O ₅	= 55.68%
MgO	= 15.52 „

Das Verhältnis 1 : 25.

Es wurden 4 g $\text{MgH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser gelöst.

Die Lösung war vollständig klar. Die Analyse ergab:

$\text{P}_2\text{O}_5 = 55.84\%$

$\text{MgO} = 15.51 \text{ ,}$

Aus dem oben Beschriebenen folgt, dafs das Monomagnesiumphosphat von Wasser nicht zersetzt wird. Das Verhältnis 1 : 1 zeigt die Zersetzung des Monomagnesiumphosphates in Hundertstel Procenten. Unsere analytischen Methoden sind nicht so genau, dafs wir diese Zersetzung noch beweisen können.

Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure.

Von

A. ROSENHEIM und C. FRIEDHEIM.

Die Trennung der Vanadinsäure von den neben ihr in den sog. komplexen Salzen sich findenden Säuren ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden: So sind Arsen und Molybdän nach der Reduktion der Lösung mittels schwefliger Säure zunächst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen und dann behufs Trennung von den Basen nach Oxydation des Filtrates durch Salpetersäure die Vanadinsäure als Quecksilberoxydulsalz abzuscheiden.¹ Bei Gegenwart von Wolframsäure muß man das Gemenge der Quecksilbersalze beider Säuren in rauchender Salzsäure lösen und nach Abscheidung der Wolframsäure durch Wasser und Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff die Vanadinsäure durch Eindampfen des Filtrates bestimmen.² Deswegen zieht man es vielfach vor, in einem Teile der Substanz die Gesamtsumme der Säuren durch Glühen der Quecksilberoxydulsalze unter Zusatz von Natriumwolframat,³ in einem anderen die Vanadinsäure maßanalytisch zu bestimmen, wofür zwei Methoden in Betracht kommen: Reduktion der Verbindung mittels schwefliger Säure in schwefelsaurer Lösung und Oxydation des gebildeten Vanadyls durch Kaliumpermanganat,⁴ oder Destillation derselben mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumbromid, Auffangen des infolge der Reduktion zu Vanadyl gebildeten Halogens in Kaliumjodid und Titration mittelst Natriumthiosulfat.⁵

Man muß leider zu diesen Differenzbestimmungen greifen, wenn, wie z. B. bei den phosphorsäure- und vanadinsäurehaltigen Verbindungen, eine direkte Abscheidung der Vanadinsäure in wägbarer Form unmöglich ist; im übrigen ist die Anwendung der Permanganatmethode eine beschränkte. Bei Gegenwart von MoO_3 und As_2O_5 , die ja durch schweflige Säure auch reduziert werden, ist sie gänzlich ausgeschlossen, und neben Wolframsäure ist die Erkennung des Endpunktes der Titration, wie früher gezeigt,⁶ ungemein erschwert.

¹ SCHMITZ-DUMONT, *Dissertation* Berlin (1891) LIBERT dto.

² FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 353.

³ WOLCOT GIBBS, *Am. chem. Journ.* 8, 318.

⁴ ROSCOE, *Lieb. Ann.*, Suppl., 6, 102, MANASSE *ibid.* 240, 57.

⁵ HOLVERSCHIEDT, *Dissertation* Berlin (1890).

⁶ ROSENHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1, 23, 3208.

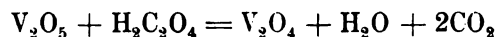
Bequemer gestaltet sich die Destillationsmethode, leidet aber neben der Veränderlichkeit der Thiosulfatlösung an dem großen Nachteil, daß infolge des Zusatzes von Kaliumbromid in derselben Substanzmenge eine Bestimmung des Alkalis ausgeschlossen erscheint.

In den Fällen, wo eine gewichtsanalytische Bestimmung der Vanadinsäure unmöglich ist, vermeidet die im folgenden erörterte indirekte Methode, die jede Titration umgeht, obige Übelstände:

Die Vanadinsäure oder das Vanadat wird in schwefelsaurer Lösung durch Oxalsäure zu Vanadyl reduziert und die entwickelte Kohlensäure gewogen. Diese Methode schließt sich also an die von FRESSENIUS und WILL¹ zur Wertbestimmung des Braunsteins und die von VOHL zur Bestimmung von Chromsäure² vorgeschlagene an.

Schon BERZELIUS erwähnt,³ daß Oxalsäure Vanadinsäure zersetze, wobei die gelbe Lösung durch Grün in Blau übergeht,⁴ und gleichlautende Angaben sind in die Lehr- und Handbücher übergegangen, aber — soweit wir ermitteln konnten — ist nirgends bewiesen, daß die Reduktion hierbei in der That bis zum Vanadyl geht, vielmehr scheint man dies nur aus der blauen Farbe der Lösung gefolgert zu haben, was umsoweniger statthaft ist, da auch das Vanadinoxydul in schwefelsaurer Lösung einen lavendelblauen Farbton zeigt.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion in der That im Sinne der Gleichung



verläuft, wurde eine bestimmte Menge reinen Ammonvanadats,⁵ dessen Gehalt an Vanadinsäure vor jedem Versuche durch Glühen ermittelt wurde, durch eine Mischung gleicher Volumteile kalt gesättigter Oxalsäure und zehncprocentiger Schwefelsäure zuerst unter gelindem Erwärmen, darauf unter Kochen zersetzt und die entbundene Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert. Als Zersetzungsapparat diente der in ROSE-FINKENER'S Handbuch zuerst beschriebene,⁶ jüngst von FINKENER vervollkommnete,⁷ der, leider zu wenig bekannt, alle

¹ FRESSENIUS, *Quant. Anal.* 2, 350.

² ibidem 1, 381.

³ *Lehrbuch*, 5. Aufl. 3, 1059.

⁴ Vergl. auch HALBERSTADT, „Neue Trennungsmethode der Vanadinsäure von Metallen mittelst oxalsauren Ammons, *Zeitschr. analyt. Chem.* 22, 1.

⁵ Über die Darstellung s. b. ROSCOE, HOLVERSCHIEDT l. c., ferner PETERSEN, *Journ. pr. Chem.* 40, 293.

⁶ 2, 786.

⁷ *Mitteil. a. d. Kgl. techn. Versuchsanstalten* 7, 156.

sonstigen Apparate durch seine Vorzüge weit in Schatten stellt. Derselbe wurde auch zur Analyse der übrigen Verbindungen verwendet.

Nach obiger Gleichung müssen 182.4 Gewichtsteile Vanadinsäure ($V = 51.2$, Mittel der Werte von Roscoe [$O = 16$]) 88 Gewichtsteile Kohlensäure oder $100 V_2O_5 : 48.246 CO_2$ entwickeln. Die folgenden Versuche beweisen, daß dies der Fall, somit obige Gleichung richtig und die bisherige Annahme begründet ist.

	Angewendetes Ammonvanadat	Darin enthaltene V_2O_5	Gefundene CO_2 :	Also auf 100 Teile:
1.	0.4234	0.32796	0.1582	48.238
2.	0.3456	0.26677	0.1287	48.244
3.	0.3922	0.30274	0.1460	48.227

Im Mittel werden also auf 100 V_2O_5 entwickelt 48.236 CO_2 , also verhält sich

$$V_2O_5 : CO_2 = \frac{100}{182.4} : \frac{48.236}{44} = 0.5482 : 1.0960 = 1 : 2$$

I. Vanadinsäurebestimmung in Vanadaten.

Bei Alkalinanadaten läßt sich Wasser und Säure in derselben Probe bestimmen. Der Glührückstand wird mit Wasser ev. unter Zuhülfenahme verdünnter Schwefelsäure gelöst, in den Zersetzungsapparat gespült und darauf mittelst Oxalsäure die Kohlensäure freigebracht.

1. Ammonvanadat.

	Angew. Menge	Gefundene CO_2	Durch Glühen ermittelter V_2O_5 -gehalt	Aus der gefundenen CO_2 berechnet	Differenz
1.	0.4234	0.1582	77.46	77.45	—0.01
2.	0.3456	0.1287	77.19	77.18	—0.01
3.	0.3922	0.1460	77.19	77.16	—0.03
4.	0.9340	0.3474	77.19	77.10	—0.09
5.	0.7162	0.2663	77.19	77.07	—0.12
6.	0.4198	0.1562	77.19	77.12	—0.07

2. Fünfdrittel vanadinsaures Kali¹ $K_3V_5O_{14} + 5aq.$

Angewendet	Gefundene CO_2	V_2O_5 -gehalt	Aus der gef. CO_2 berechnet	Differenz
0.6484	0.2070	nach der Formel berechnet 66.38	66.17	—0.04
0.4646	0.1482	durch $KMnO_4$ gefunden von RADAU: 66.18 durch HCl und KBr von uns: 66.21	66.12	—0.09

¹ RADAU, *Lieb. Ann.* 221, 120.

II. Vanadinsäure neben Phosphorsäure.

Fügte man vor Zusatz der Oxalsäure und Schwefelsäure verdünnte Phosphorsäure zur Lösung, so wurde das Resultat obiger Versuche nicht geändert; die Methode war also auch für die Untersuchung der Vanadiumphosphate anwendbar.

Es ergaben 0.2893 g Vanadiumphosphat 0.0597 g CO₂, also 42.77% V₂O₅, statt, wie durch Destillation mit HCl und KBr ermittelt, 42.84% und 0.3532 eines Vanadiumammoniumphosphats¹ 0.0714 g CO₂ d. h. 41.84% V₂O₅ statt 41.91% durch HCl und KBr ermittelt.

III. Vanadinsäure und Wolframsäure.

Verdünnte Oxalsäure wirkt ebenso wenig auf eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Wolframiaten ein und läßt die Farbe der gefällten Säure rein gelb, wie auf eine solche, die behufs Vermeidung des Ausfallens der Wolframsäure mit Phosphorsäure angesäuert ist. Letztere Vorsichtsmaßregel, die, um ein ruhiges Kochen zu ermöglichen, bei den Bestimmungen nötig sein würde, erwies sich als überflüssig, da bei nicht zu viel Schwefelsäure Oxalsäure in Wolframiaten keine Fällung hervorbringt.² Hierbei entstehen anscheinend stabile Verbindungen, deren Untersuchung in Angriff genommen ist.

0.6242 g $\text{6Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 42\text{aq}$ parawolframtrivanadinsaures Natron »—« ergaben 0.0367 g CO₂, d. h. 12.17% V₂O₅ statt der berechneten 12.27% und der gewichtsanalytisch gefundenen 12.21%.³

0.6193 g triwolframsesquivanadinsaures Natron $5\text{Na}_2\text{O}, 6\text{WO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 42\text{aq}$ ergaben 0.0551 g CO₂, also 18.44% V₂O₅ statt der berechneten 18.51%.⁴

IV. Vanadinsäure und Molybdänsäure.

Wie oben auseinandergesetzt, ist die Untersuchung der Vanadiummolybdate mit Schwierigkeiten verbunden, da eine Titration derselben durch KMnO₄ unmöglich ist. Molybdate werden durch Oxalsäure nicht reduziert, daher ist die Bestimmung der Vanadinsäure nach unserer Methode möglich. Außerdem läßt sich die HOLVERSCHEIDTSche Methode auch hier gut anwenden.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1531.

² ROSCOE-FINKENER, *Handbuch* **2**, 509.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1508.

⁴ *ibidem* **23**, 1527.

Angewendet wurde ein bisher nicht beschriebenes dimolybdän-
divanadinsaures Ammoniumsalsz $3[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{MO}_3] + 2[(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5]$
+ 18aq, welches sich neben $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3 + 11\text{aq}$ bei der
Einwirkung von Molybdänsäure auf Ammoniumvanadat in warmer
Lösung bildet. (Gefundener V_2O_5 durch Destillation. Gehalt 33.37%.
Berechnet 33.50%).

Angew. Subst. in g	Gef. CO_2 in g	V_2O_5 in %	Diff.
0.6391	0.1026	33.27	—0.10
0.5144	0.0826	33.28	—0.09
0.5329	0.0858	33.37	0
1.0606	0.1704	33.30	—0.07

Der durch die vorstehenden Versuche bewiesenen Zuverlässigkeit
der Methode gesellt sich als ein wesentlicher Vorteil vor der die
gleiche allgemeine Anwendbarkeit besitzenden HOLVERSCHIEDTSCHEN
Destillationsmethode mittels HCl und KBr der Umstand hinzu, daß
sie die Bestimmung der Basis in derselben Probe gestattet. Nach
dem Eindampfen zur Schwefelsäurekonsistenz behufs Zerstörung der
Oxalsäure, ev. Oxydation durch Salpetersäure und Neutralisation mit
Ammoniak werden die Säuren durch Quecksilberoxydulnitrat entfernt
und die Basis im Filtrat bestimmt.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin N.

Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaub-Explosionen.

Von

T. E. THORPE.¹

Mit einer Figur im Text.

Dafs der Staub, welcher bei den Operationen der Kohlegewinnung nebenher gebildet wird, und welcher sich deshalb in gröfserer oder geringerer Menge in allen Kohlengruben vorfinden mufs, unter gewissen Bedingungen eine Kohlengrubenexplosion hervorrufen oder verstärken kann, wird jetzt sehr allgemein angenommen. Es sind jedoch nicht alle Bergfachleute einig, welche Rolle der Staub bei der Explosion spielt. Einige Bergwerks-Ingenieure und Kohlengruben-Direktoren sind geneigt, seine Wirkung als völlig sekundär zu betrachten; sie glauben, dafs nur in Gegenwart schlagender Wetter der Kohlenstaub durch irgend einen der Bestandteile, welche eventuell eine Explosion einleiten, entzündet werden kann, und dafs selbst nach der Entzündung seine explosive Verbrennung rasch gehemmt wird, wenn die Mitwirkung schlagender Wetter aufhört. Allerdings wird jetzt von allen Seiten zugegeben, dafs Luft, welche nur eine so geringe Beimengung schlagender Wetter enthält, dafs sie nicht explosiv ist, explosiv werden kann, wenn sie mit Kohlenstaub, der genügend fein verteilt ist und eine genügend grofse Menge an brennbarer Materie enthält, gemischt ist. Immerhin sind auch manche Ingenieure und Bergwerks-Inspektoren von grofsem Geschick und grofser Erfahrung der Meinung, dafs Kohlenstaub allein, das heifst bei völliger Abwesenheit schlagender Wetter, Anlaf zu heftigen Explosionen geben kann. In der That ist es sehr schwer, dem Material zu widerstehen, welches zum Beweise dieser Ansicht von Herrn WILLIAM GALLOWAY, den Herren ATKINSON und anderen in so reichlicher Menge gebracht worden ist. Es ist dieses eine Ansicht, welche eine auf den ersten Blick ersichtliche Stütze erlangt durch die Explosionen, die, wie bekannt geworden, in Mehlmühlen vorkommen, in denen, wie in den wohlbekanntesten Fällen der Annapolis-Mühlen in Amerika und der Tradeston-Mühle bei Glasgow, Funken aus den Steinen den feinen Mehlstaub entzündet haben, infolgedessen die Gebäude zusammengestürzt sind.

¹ Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von HERMANN MORAHT.

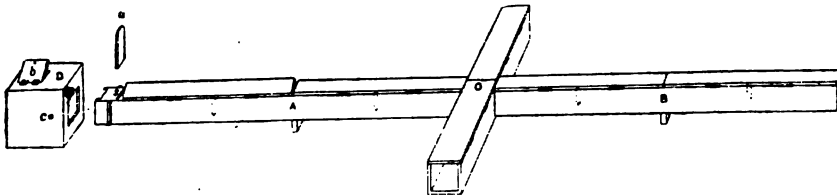
Eine Reihe von Kohlengruben-Explosionen vergangener Jahre sind mit ganz besonderer Sorgfalt untersucht worden, und ihre primäre Ursache und nachfolgender Verlauf sind mit fast absoluter Sicherheit ausfindig gemacht. Behält man die Bedingungen, unter denen die Katastrophen eintraten, im Auge, so erscheint es unmöglich, die Überzeugung von sich zu weisen, daß wenigstens in einigen dieser Fälle die Explosion in einer Luft ihren Anfang nahm, die absolut frei von schlagenden Wettern war, und daß sie durch Staub fortgepflanzt wurde, welcher durch Erschütterung oder Schwingung in die Luft der Gänge und Arbeitsräume des Bergwerks geschleudert war. So lange, wie Staub zugegen war oder in die Luft geschleudert werden konnte, so lange mußte die Explosionswelle sich fortsetzen und an Stärke gewinnen. In der That wächst in der bergmännischen Welt der Glaube mehr und mehr, daß die heftigen Explosionen, wie die von Abercorn, Risca, Seaham und Penygraig, welche festgestelltermaßen sich durch die ganze Grube verzweigten und fast jeden Teil derselben durchdrangen, eher Kohlenstaub zuzuschreiben sind als schlagenden Wettern. Diese letztere Ursache erfordert entweder die Annahme, daß plötzlich und gleichzeitig Gasausbrüche in einem weiten Areal des Bergwerks eintraten, oder daß, wenn sonst kein anderer Grund zur Annahme solcher Ausbrüche vorliegt, ein Zustand der Ventilation vorhanden war, wie er nirgends in einer gut regulierten Grube möglich ist. Es ist außerdem bezeichnend, daß heftige Explosionen dieser Klasse selten in sehr nassen Gruben vorkommen, obwohl solche Gruben beträchtliche Mengen an schlagenden Wettern enthalten können, wie es in der That häufig der Fall ist.

Es ist längst erkannt worden, daß eine große Anzahl dieser Ereignisse in Zusammenhang mit der Anwendung eines Sprengstoffes, und ganz besonders des Schießpulvers steht, der zur Herstellung von Schächten oder zur Einrammung von Stützen oder zum Absprengen von Kohle verwandt wurde. Im Laufe eines Jahres werden eine große Anzahl von Sprengschüssen in einem Bergwerk abgefeuert und natürlich in den meisten Fällen mit unreinem Material. Doch kommt es gelegentlich vor, entweder weil das Sprengloch überfüllt ist, oder weil der Schießgrand schlecht oder die Stopfung sorglos ausgeführt ist, daß der Schuß nach außen getrieben wird und die Explosion ihre Kraft dazu leiht, den Schießgrand herauszuschleudern; hierbei tritt dann eine heftige Erschütterung in der Luft und ein lauter Knall auf. Dann schießt eine mächtige Flamme aus dem Loch,

besonders, wenn man Schiefspulver anwendet, und der suspendierte Staub entzündet sich und wird mit großer Raschheit verzehrt. Die heftige Bewegung der Luft jagt frischen Staub vom Boden der Decke und den Wänden auf, und dadurch wird die Flamme in Gang erhalten und dauert so lange an, als sie mit fein verteiltem brennbaren Material gespeist wird.

Ein nach aufsen getriebener oder überladener Schufs kann dann eine Explosion hervorrufen entweder durch Entzündung eines explosiven Gemenges von Gas und Luft, welches durch die Erschütterung eine Staubwolke aufreißt, die auf ihrem Wege mit explosiver Gewalt brennt, oder die Flamme des Schusses kann direkt den Staub ohne Hinzukommen schlagender Wetter entzünden.

Vor einigen Jahren bin ich in der Lage gewesen, das allgemeine Phänomen einer Staubexplosion meinen Zuhörern vermittelt eines Apparates zu veranschaulichen, welcher nach dem Prinzip erdacht war, welches Mr. GALLOWAY in seinen Versuchen bei Shoinpid angenommen hatte, und welcher in seiner letzten Form durch beifolgende Figur dargestellt wird.



Er besteht aus einem langen engen Kasten *A* und *B*, welcher in zwei Stücken verfertigt ist, die zusammen 4 m lang sind und im äußeren Umfang 1.3 cm tief und 1.3 cm weit sind. Überall paßt der längere Kasten in die Seiten eines ähnlichen Kastens *O* von 2 m Länge hinein, welcher als Kreuzgang dient und veranschaulicht, wie die Explosion durch alle Teile der Grube wandern kann, so lange wie sie mit Staub gespeist wird. Die Kästen sind an beiden Enden offen und oben mit Deckeln versehen, die durch starke Haken und Klammern befestigt sind. Sie werden quer über der Oberfläche durch Kreuzstücke festgehalten und müssen fest aus bestem Eichenholz verfertigt und mit Schrauben verbunden sein. Am einen Ende des längeren Kastens ist ein gut passender Schließer oder Schieber *a*, welcher sich durch ein Brett *s* und in Rinnen an den Seiten bewegt. Dieses Ende des langen Kastens ist in die eine Seite des viereckigen

Kastens *D* von 22 □ cm eingelassen, welcher oben ebenfalls mit einem Deckel *b* versehen ist. Bei *c* befindet sich ein schmales Rohr, durch welches ein Kautschukschlauch von einem Gasometer, der mit Gruben- oder Leuchtgas gefüllt ist, eingelassen werden kann. Eine graduierte Glasglocke, welche mit einem Hahn versehen ist und in einer weiteren mit Wasser gefüllten Glocke hängt, ist im ganzen die bequemste Anordnung, um eine solche Gasmenge in den Kasten einzuleiten, dafs sie mit der darin enthaltenen Luft ein explosives Gemenge bildet. Dann wird auf den Boden der Kästen ihrer ganzen Länge nach eine geringe Menge Kohlenstaub gestreut, und die Deckel werden vermittelst der Klammern fest zugemacht. Um die direkte Wirkung des nach ausen getriebenen Schusses zu veranschaulichen, wird der Lauf einer kleinen Pistole, welche mit einer nicht scharfen Patrone geladen ist, durch den Deckel *b* eingeschaltet.

Beim Abfeuern der Patrone wird die Staubwolke, welche durch die Explosion erzeugt ist, entzündet, und eine häufig mehr als meterlange Flamme wird aus dem jenseitigen Ende des Kastens herausgeschleudert. Um die Wirkung einer lokalen Explosion schlagender Wetter nachzuahmen, wird der hölzerne Schlieser *a* durch das Brett *s* niedergelassen. Die nötige Menge an Gas, entweder Sumpfo- oder Leuchtgas, um eine explosive Mischung zu erzeugen (durch einen Vorversuch bestimmt), wird dann durch die Öffnung *c* eingeleitet, während der Deckel *b* natürlich geschlossen ist. Beim Herausnehmen des Schliesers *a* und Hineinhalten einer leuchtenden Kerze, entweder durch das Brett *s* oder durch die Öffnung *c*, erzeugt die Explosion augenblicklich eine Wolke von Kohlenstaub, welche durch ihre heftige Verbrennung eine fortschreitende Wolke durch die ganze Länge des Kastens emporreißt, wodurch die Flamme weitergetrieben und aus dem jenseitigen Ende oft bis zu einer Entfernung von 2 oder 3 m herausgejagt wird.

Das Gelingen des Versuchs scheint von der Natur des Kohlenstaubes und der Art der Anfangs-Explosion abhängig zu sein. Einige Staubsorten wirbeln durch die Erschütterung nicht leicht auf, und die Flamme durchwandert nur eine verhältnismäfsig kurze Strecke in dem Kasten. Der Feuchtigkeits-Zustand der Luft und ebenso des Staubes scheint das Resultat zu beeinflussen. Um den Staub im geeigneten Zustand feinsten Verteilung zu erhalten, mufs er durch sehr feines Musselin gesiebt oder durch ein Sieb geprefst werden, das aus der feinsten Gaze verfertigt ist.

Für Vorlesungs-Demonstrationen ist Lycopodiumpulver oder die Samen von Keulenmoos (*Lycopodium Claratum*), wie er von Pyrotechnikern und zur Erzeugung theatralischer Lichteffekte benutzt wird, ein sehr guter und vollkommener Ersatz für Kohlenstaub welcher durch seine Verbrennung immer einen einigermaßen lästigen Rauch erzeugt; außerdem ist es fast unvermeidlich, daß Teil zusammengeballten oder unverbrannten Staubes auf den Tisch oder in den Zuhörerraum hineingeschleudert werden. Der Same des Keulenmooses hat eine Zusammensetzung, welche der der Braunkohle näher liegt als der Steinkohle. 100 Teile der Sporen enthalten bei 100° getrocknet, wie ich fand:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
68.09	9.79	18.90	1.22	2.00

Mit dieser Substanz können alle charakteristischen Erscheinungen einer Staub-Explosion schnell und leicht beobachtet werden. In der That gestattet die Anwendung von Lycopodium-Pulver die Untersuchung mancher dieser Phänomene mit größerer Leichtigkeit und Sicherheit, als wenn man Kohlenstaub selbst anwendet. Zum Beispiel wird der Verlauf einer Kohlengruben-Explosion jetzt auch nach der besonderen Art beurteilt, in welcher der zusammengeballte oder unverbrannte Staub an den Grubenstützen, Gebälken oder anderen Gegenständen in der Bahn der Explosionswelle oder des Luftstoßes abgelagert oder angesetzt ist. Eine Folge dieser Kennzeichen ist daß der Ausgangspunkt und die Ursache der Explosion häufig mit Gewißheit angegeben werden kann. Wie man fand, wird der unverbrannte Staub zum größten Teil hinter dem Hindernis abgelagert und nicht an der Fläche, welche dem vorrückenden Luftstrom zu gekehrt ist.

Die Ursache davon kann man leicht durch Bildung von Wirbeln erklären, welche den Staub hinter das Hindernis jagen.

Diese Erscheinung kann in der beschriebenen Einrichtung leicht durch Einschaltung kleiner Holzpflocke am Boden des Kastens veranschaulicht werden, wobei man nach der Explosion findet, daß das Lycopodium in regelmäßiger und symmetrischer Weise von der Vorderseite des Pflockes fortgefegt und hinter demselben aufgeschichtet wurde. Es ist wohlbekannt, daß eine Kohlengruben-Explosion und besonders eine Staubexplosion bei ihrem Fortschreiten an Heftigkeit zunimmt. An ihrem Entstehungsort findet man für das Aufwirbeln oft verhältnismäßig wenig Beweise: Lampen, Werkzeuge, Kleider etc

findet man häufig in den Lagen, in welchen ihre Eigentümer sie zurückgelassen haben. Dagegen liegen Hunderte von Metern davon entfernt die Anzeichen von Verwüstung und Zerstörung überall auf der Hand. Hindernisse, wie Wandschirme und Luftschächte werden niedergeweht, Wagen werden durcheinandergeschleudert, und in einigen Fällen wird jedes Kleidungsstück zerfetzt; sogar die Schuhe sind von den Körpern der Leute abgerissen. Die fortschreitend wachsende Gewalt der Explosion wird gut durch die wachsende Ausdehnung reiner Stellen vor den Pflöcken, je weiter die Flamme gegen das Ende zu vorrückt, veranschaulicht.

Es ist häufig bemerkt worden, dafs brennbare oder leicht entzündliche Körper von der Flamme, welche ein Bergwerk durchheilt, unberührt oder unverzehrt gelassen sind. Zum Beispiel bleibt das Pulver in den Flaschen oder Büchsen, welche die Leute benutzten, obwohl es frei exponiert und in der Nachbarschaft der Sprenglöcher war, oft unverbrannt. Wenn man kleine Häufchen Schiefspulver in Zwischenräumen längs des Kastens innerhalb der Bahn einer Staubexplosion bringt, wird man finden, dafs sie selten in Brand gesetzt werden. Kleine Stücke Zunderpapier werden selten entzündet, und dann nur bei den offenen Enden des Kastens, wo die Flamme am stärksten ist. Schiefsbaumwolle indes wird an allen Stellen der Bahn entzündet.

Es ist behauptet worden, dafs bei einer Kohlengruben-Explosion der Luftstofs häufig so heftig und die daraus folgende Druckverminderung teilweise so groß ist, dafs die occludierten schlagenden Wetter thatsächlich aus der Oberfläche der Kohle heraustreten und dabei sozusagen die Explosion nähren können. Es muß nach dem Beweismaterial, welches im ersten Bericht der „Royal Commission on Explosions from Coal Dust in Mines“ veröffentlicht ist, den Anschein erwecken, dafs diese sogenannte „Suction Theory“ von manchen Kohlengruben-Direktoren aufrecht erhalten wird. Vermittelt eines Manometers, welches nach demselben Prinzip konstruiert war wie das, durch welches ich vor einigen Jahren¹ den „Raum niedrigen Druckes“ am BUNSEN-Brenner demonstrierte, wenn das Gas zurückgeschlagen ist und infolgedessen Luft durch die Löcher am Fusse gesogen wird, habe ich den Beweis zu erbringen gesucht für die Existenz einer Druckverminderung längs der Seiten des Ganges

¹ Journ. chem. Soc. (1877) 627.

während des Verlaufs einer Staubexplosion. Das Manometer wurde an verschiedenen Stellen des Apparates während mehrerer aufeinanderfolgender Explosionen angesetzt, aber es trat nicht das geringste Anzeichen für eine solche Verminderung auf; im Gegenteil zeigte sich stets ein starker Druck gegen die Seiten und Decke des Kastens genau dem widersprechend, wie es die „Suction Theory“ verlangt.

Royal College of Sciences. S. Kensington-London.

Referate.

Gesetzmäßigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten, von
L. M. WINKLER (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 171—175).

Bekanntlich nehmen die Absorptionskoeffizienten der Gase im Wasser mit Zunahme der Temperatur ab. Verfasser leitet nun für H_2, N_2, CO, NO, O_2 aus eigenen Beobachtungen ab: erstens, daß die prozentuelle Abnahme der Größe der Absorptionskoeffizienten der Kubikwurzel des Molekulargewichtes des betreffenden Gases nahe zu proportional ist, zweitens, daß sich der Zusammenhang zwischen den Absorptionskoeffizienten β und β_1 bei zwei verschiedenen Temperaturen und den entsprechenden Werten der relativen inneren Reibung des Wassers, μ und μ_1 durch folgende Formel geben läßt:

$$\frac{\beta - \beta_1}{\beta} = \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \frac{\sqrt[3]{V_m}}{k},$$

wobei k als Konstante für obige Gase den Mittelwert 3.785 hat.

Hofmann.

Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, von A. FOCK (*Zeitschr. Kryst.* 20, 76—84).

Enthalten den Versuch, die Symmetrie der Krystalle in Übereinstimmung zu bringen mit der Symmetrie der Affinitätsrichtungen innerhalb eines Krystallmoleküls. Als Objekt dienen der Natronsalpeter und Calcit, wobei für N und C die jetzt herrschenden stereochemischen Vorstellungen als Basis genommen sind.

Hofmann.

Magnetismus und Atomgewicht, von P. BACHMETJEW (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 566—569).

Verfasser hält ein früher (*Journ. d. russ. chem.-phys. Ges.* 21, 39; *Exners Rept.* 27, 557) von ihm aufgestelltes Schema, welches die Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften und den Atomgewichten der Elemente ausdrückt, gegenüber der von ERRERA (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 88) aufgestellten Regel aufrecht und wendet sich gegen einige von diesem Forscher erhobene Einwürfe.

Moraht.

Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse, von O. WIEDEBURG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 143—151.)

Es wird in der von NERNST aufgestellten und von PLANCK erweiterten Theorie der Hydrodiffusion ein Fehler in der mathematischen Deduktion nachgewiesen, der durch eine zu frühzeitige Beschränkung der Betrachtung auf sehr verdünnte Lösungen veranlaßt wurde. Berücksichtigt man dies, so ergeben sich die Endformeln obiger Theorie nicht in so einfacher Form, als sie bisher aufgestellt sind.

Hofmann.

Einige Vorlesungsversuche, die Diffusion der Gase betreffend, von
HEINRICH BILTZ. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 152—157.)

Hofmann

Über die Löslichkeit von Mischkrystallen, von W. NERNST. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 137—142.)

Hofmann.

Zur Messung osmotischer Drucke, von G. TAMMANN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 97—108.)

Verfasser empfiehlt zur schnelleren Herstellung der Ferrocyanokupfermembran Konzentrationen von 1 Grammmolekül Kupfersulfat und 0,33 Grammmolekül Ferrocyankalium im It zu nehmen, was beachtenswerte Vorteile vor dem PFEFFERSchen Verfahren bietet.

In einem neuen Apparate bestimmt er — die Proportionalität zwischen Druck und filtrierender Wassermenge auch für ein System aus zwei Lösungen und semipermeabler Wand voraussetzend — den osmotischen Druck für Kupfersulfat und Rohrzucker. Die Resultate bestätigen die von VAN'T HOFF gefundene Beziehungen zwischen osmotischem Druck und der Gefrierpunktserniedrigung.
Hofmann.

Über die Bestimmung des Zustandes gelöster Salze aus dem Studium der Kontraktion, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 355—359)
Morahit.

Die physikalische Beschaffenheit einiger Lösungen von Sulfiden, von HAROLD PICTON. (*Journ. chem. soc.* 61, 137—147.)

Durch Eintragen von Metallsalzlösungen in überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser, sowie durch Behandlung von Metallhydraten oder in Wasser suspendierten, frischgefällten Metallsulfiden mit Schwefelwasserstoffgas können zuerst beständige, klare Lösungen verschiedener Metallsulfide, z. B. des Quecksilbers Arsens und Antimons erhalten werden. Diese Lösungen erweisen sich bei genauer mikroskopischer Untersuchung als Suspensionen sehr kleiner Teile, zeigen aber andererseits auch das Verhalten von Lösungen (Diffusion, Bewegung der kleinsten Teile) und bilden nach PICTON den Übergang zwischen wirklichen und „Pseudolösungen“.
Rosenheim.

Über Lösung und Pseudolösungen, von HAROLD PICTON und S. ERNEST LINDEE. (*Journ. chem. soc.* 61, 148—172.)

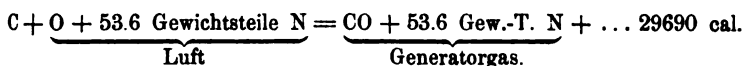
Verfasser untersucht im Anschluß an die vorhergehende Abhandlung Lösungen sowohl anorganischer, wie organischer colloidalen Körper und weisen nach, daß zwischen den Eigenschaften feinverteilter Suspensionen, colloidalen Lösungen und wirklicher Lösungen krystallisierender Körper nur Gradunterschiede bestehen.
Rosenheim.

Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter wässriger Lösungen
Anwendung auf Rohrzucker, von M. F. M. RAOULT. (*Bull. soc. chim.* [3] 7—8, 130—134 und *Zeitschr. physik. Chem.* 9, 343—346.)

Verfasser verbessert auf eine im Original einzusehende Weise das Verfahren derart, daß es ihm gelingt, die Gefrierpunktserniedrigungen bis zu $\frac{1}{500}$ Grad zu messen. Seine Versuche mit Rohrzucker bestätigen das früher von ihm erhaltene Resultat, daß Lösungen desselben, wenn sie einen bestimmten Grad der Verdünnung überschritten haben, ein fortschreitendes Anwachsen der Molekulardepression zeigen.
Hofmann.

Über Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratargas und von Kohlendioxid-generatargas, von ALEX. NAUMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 556 ff.)

Das Generatargas, welches durch Verwandlung überschüssiger Kohle durch Luft in Kohlenoxyd bereitet wird, entsteht nach der Gleichung:



Es wird gezeigt, wie diese Bildungswärme am besten in bleibende chemische Energie verwandelt werden kann:

1. man leitet mit der Luft so viel Wasser in den Generator, wie durch Kohle auf Kosten der 29690 cal. zu H_2 und CO reduziert werden kann (Wassergeneratorgas),

2. oder man leitet mit der Luft so viel CO_2 in den Generator, wie auf Kosten der 29690 cal. durch Kohle zu $2CO$ reduziert werden kann (Kohlen-dioxydgeneratorgas).

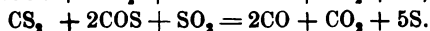
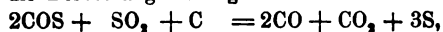
Eine genaue Berechnung der Zusammensetzung, Verbrennungswärme, Flammentemperaturerhöhung und Wärmeabgabe der Verbrennungsgase beweist deutlich den höheren Wert dieser Gase gegenüber dem Generatorgas. Die theoretische Überlegung ist schon teilweise in der Praxis verwertet, der sie noch manche wertvolle Fingerzeige liefert. Moraht.

Über den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und Entzündungstemperatur des Knallgases, von FRANZ FREYER und VICTOR MEYER
(Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 622 ff.)

Während nach früheren Versuchen von V. MEYER, KRAUSE und ASKENASY (Lieb. Ann. 264, 85) reinstes elektrolytisch bereitetes Knallgas bei 606° nur in hermetisch verschlossenen Gefäßen explodiert, nicht aber, wenn es das erhitzte Gefäß ohne Druck durchstreicht, geschieht dies, wenn das Gefäß durch Dämpfe stark siedenden Chlorzinks erhitzt wird. Mit Hilfe eines kleinen, sinnreich konstruierten Luftthermometers aus Platin ward der Siedepunkt des Chlorzinks zu 730° bestimmt; der des Bromzinks wurde zu 650° gefunden. Da reinstes, langsam das Gefäß durchströmendes Knallgas in lebhaft kochendem Bromzink noch nicht explodiert, so liegt seine Explosionstemperatur zwischen 650° und 730° , rund bei 700° , also ca. $100-200^\circ$ höher, als man bisher annahm. Moraht.

Über die Zersetzung der schwefligen Säure durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen, von SCHEURER-KESTNER. (Compt. rend. 114, 296—298.)

Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine zur Weißglut erhitzte Kohlenschicht zersetzt sich das Gas nach der Gleichung: $2SO_2 + 3C = 2CO + CO_2 + 2S$. Die von BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. [5] (1883), 554) beobachtete Bildung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid bei Rotglut tritt bei Weißglut nicht ein, da die Zersetzung weitergeht:



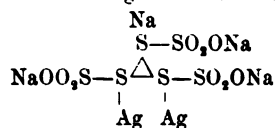
Diese Erfahrungen bestätigen die früher (Compt. rend. 114, 117) für die Bildung von Wasserglas aus Alkalisulfat, Kieselsäure und Kohle aufgestellte Gleichung: $3R_2SO_4 + 6SiO_2 + 5C = 3S + 4CO_2 + CO + 3(R_2O \cdot 2SiO_2)$. Moraht.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure, von K. BARTH. (Zeitschr. physik. Chem. 9, 176—219.)

Wir können nur die Hauptresultate dieser hoch interessanten Arbeit wiedergeben: 1. Es wird nachgewiesen, daß die Isomerie der von RÖHRIG und SCHWICKER Z. anorg. Chem. I.



erhaltenen Salze KSO_3ONa und NaSO_3OK in wässriger Lösung unhaltbar ist. Die Isomerie der festen Körper wird auf chemischem Wege wahrscheinlich gemacht. 2. Es werden die von PÉAN DE ST. GILLES. (*Ann. Chim. Phys.* [3] 96, 95) durch Auflösen von HgO in primären Alkalisulfiten erhaltenen Doppelsulfite als Salze der Quecksilbersulfosäure HgSO_3R^1 erwiesen. Die Zersetzbarkeit dieser Salze durch Wasser und Säuren ist den Wasserstoffionen der letzteren zuzuschreiben. Hierbei bestätigen sich die von OSTWALD für die Säuren gefundenen Affinitätskoeffizienten. Die Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Chlormetallen, Alkalien, Alkalisulfiten in ihrer Lösung beruht auf der Bildung von Körpern, wie ClHgSO_3R u. HOHgSO_3R . — 3. ClHgSO_3K wird durch AgO in $\text{O} \begin{matrix} \text{HgSO}_3\text{K} \\ \text{HgSO}_3\text{HgSO}_3\text{K} \end{matrix}$, ClHgSO_3Na aber in $\text{O} \begin{matrix} \text{HgSO}_3\text{Na} \\ \text{HgSO}_3\text{Na} \end{matrix}$ übergeführt, HOHgSO_3Na dagegen in Lösung erhalten. — 4. Die Nichtzerlegbarkeit des Doppelmoleküls von Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat führt zur Auffassung derselben als komplexe Verbindungen wie:



Hofmann.

Über die Veränderung einer angesäuerten Natriumthiosulfatlösung bei Belassung der Zersetzungsprodukte in der Lösung, von ARTHUR COLEFAX. (*Journ. chem. soc.* 61, 176—199.)

Verfasser untersucht die Existenzfähigkeit der unterschwefligen Säure und die Zersetzungsprodukte sowie die Geschwindigkeit und die Grenze der Zersetzung angesäuertem Natriumthiosulfatlösungen. *Rosenheim.*

Über einige Metallhydrosulfide, von S. E. LINDER und HAROLD PICTON. (*Journ. chem. soc.* 61, 114—136.)

Verfasser finden, daß die durch Schwefelwasserstoff in Metallsalzlösung, oder in Suspensionen von Metallhydroxyden im Wasser gebildeten Niederschläge in vielen Fällen beständige Hydrosulfide sind, deren Zusammensetzung von der Acidität der Lösung abhängig ist. Die wirklichen Sulfide werden als polymer mit sehr hohen Molekulargewichten angesprochen. *Rosenheim.*

Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen, von A. GRITTEB. *Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 170.

Verfasser beschreibt einige vorteilhafte Modifikationen der Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach SAUER, giebt aber dem Verfahren von ESCHKA, welches den Gesamtschwefelgehalt bestimmt, wegen seiner größeren Einfachheit den Vorzug. Die Bestimmung des Schwefels in der Asche geschieht nach der Oxydation mit Bromwasser und Salzsäure und dem Ausfällen von Eisen und Thonerde in der üblichen Weise als Baryumsulfat. *Rich. Meyer.*

Einwirkung der Alkalimetalle auf Borsäure; kritisches Studium *Verfahren zur Darstellung amorphem Bors,* von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 319—324.)

Verfasser hat genau nach den Angaben von GAY-LUSSAC und THÉNARD DEVILLE und WOHLER, sowie BERZELIUS die Borpräparate dieser Forscher dargestellt und analysiert; er findet, daß bei Einwirkung eines Alkalimetalls auf

Borsäure durch die auftretende große Wärmeentwicklung der größere Teil des gebildeten Bors sich mit dem Überschuss des Alkalimetalls und dem Metall verbindet, aus welchem das angewandte Gefäß besteht. Der bisher für amorphes Bor gehaltene Körper ist demgemäß ein Gemenge von Bor, Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure. *Moraht.*

Darstellung amorphen Bors, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 392—397.)

Durch Elektrolyse geschmolzener Borsäure, welche durch Zusatz von 20% Borax leitend gemacht war, wurde am positiven Pol eine Abscheidung amorphes Bors erhalten, doch war die Menge wegen der Neigung des Bors, sich bei der hohen Temperatur (1200°) wieder zu verbinden, sehr gering. Nach Besprechung der früheren Angaben über Einwirkung von Magnesium auf Borsäure erklärt Verfasser die teilweisen Widersprüche durch die Existenz zweier Bormagnesiumverbindungen, von denen die eine von Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Borwasserstoff zersetzt wird, die andere gegen Wasser, Salz- und Salpetersäure beständig ist; letztere wurde gut krystallisiert erhalten. Bringt man ein inniges Gemenge reiner, wasserfreier, frisch geschmolzener Borsäure mit reinem, eisenfreiem Magnesiapulver (210 g B_2O_3 und 70 g Mg) auf lebhafte Rotglut, so tritt nach 15 Minuten eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. Die erkaltete Masse ist außen schwarz, innen kastanienbraun und ganz mit weissen Krystallen von Magnesiumborat durchwachsen. Zur Reinigung werden die ausgesuchten braunen Stücke je einen Tag lang mit viel Wasser und Salzsäure, dann sechs Mal mit reiner Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser, einer 10%igen alkoholischen Kalilauge, wieder mit Wasser und endlich mit 50%iger Flußsäure gewaschen. Der gewaschene Rückstand wird im Vacuum über P_2O_5 getrocknet und enthält 94—95% Bor, 2.3—4% Magnesium und 1.2—1.6% an unlöslichem Rückstand. Durch nochmaliges Schmelzen dieses Präparates mit dem 50fachen Gewicht wasserfreier Borsäure erhält man nach gleichem Auswaschen ein fast magnesiumfreies Bor: 98.30% B, 0.37% Mg, 1.18% unlöslichen Rückstandes. Diese letztere Verunreinigung, die aus Borstickstoff besteht, läßt sich vermeiden durch Zusatz von Kohle und Titansäure während des Schmelzens, oder durch Arbeiten im Wasserstoffstrom. *Moraht.*

Über einige krystallisierte Borate, von M. ER. MALLARD. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 15—19.)

Verfasser erhält durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Borsäure und Kalk das Salz B_2O_3CaO in schmalen, flachen Blättchen des rhombischen Systems. Isomorph mit diesem erwies sich das ebenso erhaltene B_2O_3SrO , während ein isomorphes Baryumborat nicht erhalten wurde. *Hofmann.*

Über ein neues Hydrat des Kaliumkarbonats, von M. J. MOREL. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 7—8.)

Dasselbe wird erhalten durch Abkühlen einer passend gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat unter 10°, krystallisiert im rhombischen System mit hexagonalem Habitus. Die Krystalle halten sich gut an der Luft und haben die Zusammensetzung $K_2CO_3 + 3H_2O$. *Hofmann.*

Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit, von W. FEIT und K. KUBIERSCHKY. (*Chem.-Ztg.* 16, 335.)

Aus den Carnallitlaugen gewinnen Verfasser nach einer nur für den Großbetrieb anwendbaren Methode aus 12000 kg künstlichem Carnallit ca. 10 kg Chlorrubidium. *Rosenheim.*

Über die Löslichkeit des Tri- und Bicalciumphosphats in Lösungen von Phosphorsäure, von H. CAUSSE. (*Compt. rend.* 114, 414—417.)

Verfasser hat die Löslichkeit von Tri- und Bicalciumphosphat in 5—30%igen Phosphorsäurelösungen untersucht und gefunden, daß ersteres weit löslicher ist als letzteres. Der Grund dieses Unterschiedes liegt scheinbar in einem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser, Phosphorsäure und Monocalciumphosphat, wobei das Wasser die Hauptrolle spielt. Das Maximum an gelöstem Phosphat entspricht einer 10%igen Säurelösung; bei Vermehrung der Säure bei gleichem Volum vermindert man die zur Lösung des Monophosphats disponible Wassermenge, folglich auch die Löslichkeit des angewandten Phosphats. Bei Gegenwart von wenig Säure ist ein Einfluß von Wärme nicht bemerklich, wohl aber in Lösungen von höherem Säuregehalt.

Morah.

Über die künstliche Darstellung des Dolomit, von M. LÉON BOURGEOIS und HERMANN TRAUBE. (*Bull. soc. franc. de Min.* 15, 9—10.)

Eine wässrige Lösung von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Kaliumcyanat wurde auf 130° erhitzt. Die Umsetzung verlief nach dem Schema: $MCl_2 + CNOK + 2H_2O = MCO_3 + NH_4Cl + KCl$. Es bildeten sich Nadeln von Aragonit und Rhomboeder, welche von kalter verdünnter Salzsäure wenig, von Essigsäure nicht angegriffen wurden. Die Analyse ergab 28.49% CaO und 24.24% MgO, während $CaCO_3 + MgCO_3$ 35.5% CaO und 21.7% MgO verlangt.

Hofmann.

Darstellung reiner Strontiumsalze, von BARTHE und FALÈRES. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 104—108.)

Verfasser erklären die üblichen Methoden zur Trennung von Strontium und Baryum für ungenau, indem z. B. bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf das Gemenge von Strontium- und Baryumsulfat neben Strontiumcarbonat auch geringe Mengen von Baryumcarbonat gebildet werden, so daß der salzsaure Auszug Chlorbaryum enthält. Durch Behandeln dieser Lösung mit etwas gefällttem Strontiumsulfat gelingt es jedoch, alles Baryum als Sulfat abzuscheiden, während zugleich Chlorstrontium in Lösung geht. Die nähere Beschreibung des praktisch sehr vorteilhaften Verfahrens ist im Original nachzusehen.

Hofmann.

Über ein wohldefiniertes Kohlenstoffbaryum, von MAQUENNE. (*Compt. rend.* 114, 361—362.)

Beim Erhitzen eines 20%igen Baryumamalgams im Wasserstoffstrom auf Rotglut bei Gegenwart gepulverter Kohle tritt ohne Gasabsorption eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein unter Bildung des Körpers C_2Ba . Derselbe zersetzt sich mit Wasser unter Bildung reinen Acetylen: $C_2Ba + 2H_2O = C_2H_2 + Ba(OH)_2$. Die Entstehung solcher Kohlenstoffverbindungen macht die Bildung der natürlichen aromatischen Kohlenwasserstoffe (russisches Petroloum) wohl erklärlich.

Morah.

Untersuchungen über die Metalle der Cerguppe, II. Abhandlung, von P. SCHOTTLÄNDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. (1892) 569—599.)

Verfasser hat die in einer früheren Abhandlung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 390 ff.) beschriebenen 23 Fraktionen sowie die Endfraktion seltener Erden eingehend spektroskopisch untersucht, und zwar in ganz oder möglichst neutralen „Normallösungen“ der Nitrate, welche in 1 ccm 0,100 g des Oxydes R_2O_3 enthielten. Die qualitativen Ergebnisse der Untersuchung waren: 1. Von den Bestandteilen des Praseodidym gibt ein als Element zu betrachtendes Metall

Die nur einen Absorptionstreifen, dessen Maximum bei $\lambda = 468.9$ liegt. 2. Die übrigen Bestandteile des Praseodidiums bilden zwei durch fraktionierte Krystallisation der Ammondoppelnitrate zu trennende Gruppen, von denen die eine in Fraktion 1—9 sicher enthalten war, die andere in allen Fraktionen. 3. Die übrigen in Fraktion 7—23 vorhandenen Erdmetalle erfahren durch den Krystallisationsprozess keine merkliche Trennung. 4. Die Endfraktion enthielt außer sämtlichen vorstehenden Substanzen noch Samarium-Komponenten und andere Erden mit und ohne Absorptionsspektrum. Die quantitative Untersuchung der Normalösungen ergab trotz eingehender mathematischer Berechnung keine sicheren Schlüsse für ihre Zusammensetzung. Deshalb sind wohl auch die von KRÜSS und NILSON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 20. 2134.) gefolgerten Schlüsse einigermaßen unsicher. *Moraht.*

Zur volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner, von E. PROST und V. HASSREIDTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 166.)

Untersuchung des Einflusses von Eisen, Thonerde, Kieselsäure, Blei, Kalk und Mangan auf die titrimetrische Zinkbestimmung mittelst Schwefelnatrium. Dem am meisten gefürchteten nachteiligen Einflusse des Eisens läßt sich begegnen, wenn man dem sogenannten „Titer“ soviel Eisen zusetzt, als das betreffende Erz enthält. Im übrigen erscheint die SCHAFFNERSche Methode mit den in der Praxis üblichen Modifikationen als Normalmethode für industrielle Zinkbestimmungen in Erzen und Hüttenprodukten geeignet. *Rich. Meyer.*

Über die Krystallform und Konstitution der Arsenkiese, von MATS WEIBULL. (*Zeitschr. Kryst.* 20. 1—25.)

Die Resultate des Verfassers sind: 1. daß der Arsenkies in Zusammensetzung und krystallographischen Konstanten an jedem Fundort verschiedene Typen zeigt; 2. daß auch wohl ausgebildete Krystalle von diesem Minerale oft Beimengungen von anderen Mineralien, wie Magnetit, Magnetkies, Kupferkies, Augit enthalten; 3. daß die Konstitution aller reinen Eisenarsenkiese durch die Formel $\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$ ausgedrückt wird, doch so, daß wenn man die in der Natur vorkommende Verbindung FeSAs als Normalarsenkies auffaßt, in den Krystallen diese Verbindung von höchstens zehn Prozent FeS , und der gleichen Menge FeAs , substituiert werden kann; 4. daß eine derartige Substitution in leicht ersichtlicher Weise auf die Krystallstruktur zurückwirkt, sowie auch in gewisser Beziehung zu den begleitenden Mineralien steht; 5. daß bei den Kobaltarsenkiesen die Substitution des Eisens durch eine geringe Menge von Co und Ni eine ganz bestimmte gesetzmäßige Änderung der Konstanten bewirkt, und daß die Konstitution wahrscheinlich durch die Formel $(\text{Fe},\text{CoNi})(\text{As},\text{S})_2$ ausgedrückt wird. *Hofmann.*

Chlorosulfid und Bromosulfid des Bleis, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114. 298—301.)

Die durch Schwefelwasserstoff aus Chlorbleilösungen bei Gegenwart verdünnter Salzsäure entstehenden gelben, roten oder braunen Niederschläge hielt man bisher für Produkte von wechselnder Zusammensetzung. Es läßt sich aber ein Körper darstellen von der Formel PbCl_2PbS , entsprechend $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$. Er entsteht am besten, wenn man Schwefelwasserstoff über eine Lösung streichen läßt, die pro Liter 1.4 g PbCl_2 und 10.4 g gasförmigen Chlorwasserstoff enthält. Anwendung feuchter Gefäße und Gegenwart von Salpetersäure sind zu vermeiden. Der Körper ist suspendiert zinnoberrot, nach dem Absitzen dunkler; er ist wenig

beständig, ebenso wie seine Bildungsweise wechselt. Ein gleichgefärbtes, beständigeres Bromosulfid $\text{PbBr}_2 \cdot \text{PbS}$ ist analog zu erhalten aus einer Lösung von etwa 2 g PbBr_2 und 37 g HBr pro Liter; wahrscheinlich existiert auch ein entsprechendes gleichfarbiges Jodosulfid.

Morah.

Über einige Eigenschaften der Wismutsäure, von G. ANDRÉ. (*Comp. rend.* 114. 359—360.)

Durch Behandeln reiner Wismutsäure (*Compt. rend.* 113, 860) mit überschüssiger Kalilauge wurde kein neutrales Salz KBiO_3 , sondern ein saures Salz von annähernd der Formel $4\text{HBiO}_3 \cdot \text{KBiO}_3$ erhalten. Die Existenz einer wohldefinierten Verbindung Bi_2O_5 oder HBiO_3 ist nicht sicher, da alle bekannten Darstellungsmethoden komplexe Verbindungen ($2\text{HBiO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{HBiO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5$) lieferten und man keine Reagentien zur Trennung der Säure und des Anhydrits kennt die nicht zugleich Zersetzung hervorrufen.

Morah.

Über ein Nitrosilikat des Silbers und die Existenz einer Nitrokieselsäure, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114. 294—296.)

Beim Erhitzen von 1 Molekül Silbernitrat mit 1—2 Molekül Wasser und etwas Marmor in zugeschmolzenem Rohr auf 200° während 60 Stunden bilden sich neben Silbercarbonat rubinrote Krystalle von der Zusammensetzung $3(2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{AgNO}_3$. Sie sind zu betrachten als das Silbersalz einer Nitrokieselsäure $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$. Vorteilhaft ist der Zusatz von etwas trockener Kieselsäure, sowie der Ersatz des Marmors durch Silberoxyd; durch stundenlanges Schmelzen von trockenem Silbernitrat und Kieselsäure im Silbertiegel bei 350 — 440° entsteht das Salz. Bei Rotglut schmelzen die Krystalle unter Zersetzung: $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 = 3(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{Ag} + 2\text{NO} + \text{O}$. Sie sind in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, zersetzen sich aber beim Einengen; Salzsäure zersetzt das Salz augenblicklich; Salmiak zersetzt unter Bildung von Chlorsilber und Ammoniak. Chlorkalium scheint selbst bei 100° ohne Einwirkung; Jodkalium liefert Jodsilber, während sich aus dem Filtrat im Vacuum lange farblose Nadeln des Kalium-Nitrosilikats ausscheiden.

Morah.

Über die Herstellung und Beurteilung von reinem Platin, von F. MYLIUS und F. FÖRSTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 665 ff.)

Es werden zunächst die in Deutschland wenig bekannten Methoden zur Scheidung der Platinmetalle von DEVILLE und STAS kurz beschrieben, sowie die günstigen Resultate dieser Methoden, welche die Autoren zur Analyse von Platinlegierungen und zur Erkennung geringer Verunreinigungen des Platins anwandten hervorgehoben. Sodann wird eine neue Trennungsmethode des Platins beschrieben, welche auf Verflüchtigung desselben als Kohlenoxydplatinchlorid in einem Strom von Chlor und Kohlenoxyd bei 238° beruht, und welche sich namentlich zur Trennung und zum Nachweis kleiner Mengen von Rh, Ag, Ca, Pb und Zn eignet. Ferner wird eine noch nicht veröffentlichte Methode von FINKENER zur Darstellung ganz reinen Platins erwähnt, welche auf Umkrystallisieren von Natriumplatinchlorid unter Zusatz von etwas Soda beruht. Unter Benutzung dieser Methoden erhält man ein Platin in dem sich keine Verunreinigungen nachweisen lassen, das also nach den Erfahrungen der Autoren mindestens 99.99% Platin enthält. Eine von HERAEUS in Hanau gelieferte Probe (40 g) reinen Platins enthält nur eine nicht bestimmbare Spur Iridium und höchstens 0.001% Eisen.

Morah.

Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens, von M. L. LAPICQUE.
(*Bull. soc. chim.* [3] 7, 8. 113—117.)

Verfasser hält trotz der Einwände von KRÜSS und MORAHT, sowie von RIBAN an der Zuverlässigkeit der Bestimmung des Eisens als Ferrisulfocyanat auf spektrokolorimetrischem Wege fest. Die Dissoziation dieses Salzes hat nach ihm keinen Einfluss, wenn man immer das Sulfocyanat im gleichen Verhältnis verwendet. Freie Schwefelsäure, selbst in größerer Menge, ist ohne Einfluss, ebensowenig Natriumsulfat und Kaliumsulfat. Der störende Einfluss der Phosphorsäure wird durch einen größeren Überschuss von freier Schwefelsäure beseitigt.

Hofmann.

Über die Trennung und quantitative Bestimmung von Silber, Blei und Zink in aus Bleiglanz und Zinkblende zusammengesetzten Erzen, von M. EMILE AUBIN. (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 8. 134—135.)

Mit rauchender Salpetersäure wird das Schwefelblei in Bleisulfat übergeführt. Im Filtrate bestimmt man Zn und Ag in gesonderten Portionen auf bekannte Weise. Durch Anwendung zweier gleichschwerer Filter, von denen das leere bei der Wägung zum Trieren des den Niederschlag Enthaltenden dient, will Verfasser das Veraschen vermeiden. Die Gangart wird bestimmt, indem man das gewogene Bleisulfat mit 20%igem alkalischen Natriumtartrat auszieht und das Ungelöste wägt.

Hofmann.

Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrome, von P. JANNASCH und P. ETZ. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 736 ff.)

Die früher zur Trennung von Bi und Cd sowie Bi und Pb (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24. 3746 und 25. 124.) angewandte Methode wird auf das Woodsche Metall ausgedehnt. Kleine Schnitzel des Metalls wurden in verdünntem Königswasser gelöst, der Rückstand nach dem Eindampfen in salzsaurem Wasser gelöst, die Lösung mit H_2S gefällt und die Sulfide durch 3—4maliges Erhitzen im Bromluftstrom in Bromide verwandelt. Das im Schiffchen zurückbleibende Blei- und Kadmiumbromid werden durch Eindampfen mit Chlorwasser in die Chloride übergeführt, aus deren Lösung das Blei als Sulfat gefällt und bestimmt wird, während das Kadmium durch Na_2CO_3 gefällt und als Oxyd gewogen wird. Die Lösung der flüchtigen Bromide von Bi und Sn wird zur Trockne verdampft, der Rückstand heftig geglüht und mit verd. HNO_3 (1 : 3) ausgewaschen. Die Zinnsäure bleibt zurück, während das Wismut in Lösung geht, mit $(NH_4)_2CO_3$ gefällt und als Oxyd gewogen wird. Noch genauer werden die Resultate, wenn das Metall durch Schmelzen mit Schwefel im CO_2 -Strom direkt in die Sulfide verwandelt wird, die dann wie oben weiter behandelt werden.

Morath.

Elektrolytische Trennungen, von EDGAR F. SMITH und D. L. WALLACE.
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25. 779 ff.)

Bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln kann Gold aus seinen Doppelcyanlösungen bei Gegenwart überschüssigen Cyankaliums durch Elektrolyse gefällt und somit von anderen Metallen getrennt werden. Die Trennung gelingt gut vom Arsen, Molybdän und Wolfram. Ebenso lassen sich Gold, Kadmium, Silber und Quecksilber vom Osmium trennen. Da überschüssiges Ätzkali die Trennung von Gold und Wolfram hindert, die Silberabscheidung aber nicht stört, wurde versucht, Gold und Silber bei Gegenwart von Ätzkali zu trennen, doch ohne Erfolg; auch die versuchte Trennung von Gold und Quecksilber bei Gegenwart

von Ätzkali lieferte ungenügende Resultate. Eine Trennung von Kadmium und Nickel in Cyankaliumlösung ist nur bei Anwesenheit freien Ätzkaliums möglich.

Moraht.

Die Verwendung des elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben, von W. BORCHERS. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* (1892) 133.)

Siehe Originalarbeit.

Rosenheim.

Filtrir- und Dekantirapparat für chemische Laboratorien und Fabriken, von W. SAULMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 165.)

Rich. Meyer.

Meteoritenstudien, von G. F. KUNZ und E. WEINSCHENK. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* 12. 177—185.)

Enthält die Beschreibung von Meteoriten verschiedenen Fundortes nach ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung.

Hofmann.

Versuch einer Ordnung der Eruptivgesteine nach ihrem chemischen Bestande, von HEINRICH OTTO LANG. (*Tschermaks min. petrgr. Mitteil.* 12. 199—252.)

Verfasser sucht eine taugliche Vergleichungsweise der Eruptivgesteine in chemischer Beziehung zu ermitteln und deren Ergebnisse in einer entsprechenden Anordnung derselben zum Ausdrucke zu bringen. Er betont dabei in erster Linie das Alkalienverhältnis, worunter er die Mengenverhältnisse der Feldspatbasen Kalk, Natron, Kali versteht; in zweiter Linie verwendet er als Einteilungsprinzip die Kieselsäuremenge.

Hofmann.

Beurteilung und Wert von Mineralanalysen.

Von

C. RAMMELSBERG.

Der Zweck der Mineralanalyse ist die Kenntnis der Natur und der Mengenverhältnisse der Bestandteile eines Minerals, und da unter den Mineralien sehr verschiedene Arten unorganisch-chemischer Verbindungen und alle Elemente vertreten sind, bedarf es der Kenntnis zahlreicher analytischer Methoden, deren Wahl für einen gegebenen Fall sorgfältig erwogen werden muß. Nur lange Übung, Geduld und Sorgfalt bei der Ausführung einer Analyse verbürgen ein befriedigendes Resultat.

Die Trennungsmethoden sind unter Umständen sehr einfach, und das Resultat hängt fast bloß von einigen genauen Wägungen ab. Gewichtsverluste durch Glühen, Oxydations- oder Reduktionsversuche in Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff gehören zu den einfachsten Methoden und liefern deshalb verhältnismäßig sehr genaue Resultate.

Die Form, in welcher ein Bestandteil zur Abscheidung und Wägung gelangt, ist sehr mannigfaltig. Nur wenige Elemente, wie Gold und Platin, gleichwie einige elektrolytisch abgeschiedene Metalle werden als solche bestimmt. Allein diese Fälle sind selten, denn in der Regel wird ein Element in Form einer Verbindung von wohlbekannter Zusammensetzung abgeschieden. Eine solche Verbindung wird gewöhnlich durch Fällung erhalten, sie bildet einen Niederschlag, der von der Flüssigkeit durch Filtrieren und Auswaschen getrennt wird.

Da aber absolute Unlöslichkeit keinem Körper zukommt, und die Natur der Flüssigkeit, aus welcher ein Niederschlag sich abscheidet, die Temperatur und die Zeitdauer von Einfluß sind, so müssen diese Umstände berücksichtigt werden, und Jeder macht die Erfahrung, wie schwer es fällt, bei krystallinischen Niederschlägen bezüglich des Auswaschens den richtigen Zeitpunkt zu treffen.

Der Einfluß, den die in der Lösung bleibenden Stoffe auf die Fällung ausüben, macht sich vielfach geltend, und läßt sich nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln beseitigen.

Baryt läßt sich durch Schwefelsäure sehr gut bestimmen. Umgekehrt ist die Fällung durch ein Barytsalz, wenn die Flüssigkeit

Salpetersäure, Eisenoxyd oder andere Metalloxyde enthält, durchaus kein reines Barytsulfat. So leicht sich Thonerde von Kalk oder Kalk von Magnesia trennen läßt, so schwer ist es, Thonerde von Magnesia zu trennen. Um Thonerde von Eisenoxyd durch Kalilauge zu trennen, bedarf es gewisser Handgriffe, ohne welche das Eisenoxyd immer etwas Thonerde zurückhält.

Da die einzelnen Stoffe in einer gewissen Reihenfolge zur Abscheidung gelangen, so nimmt die Schärfe der Bestimmung im Verlauf der Analyse ab, und es tritt dieser Fall z. B. bei den Alkalien in kompliziert zusammengesetzten Silikaten ein.

Keine Analyse ist absolut fehlerfrei. Je zahlreicher die Bestandteile und je schwieriger ihre Trennung, um so gröfser sind die Fehler und die unvermeidlichen Verluste, für deren erlaubte Grenze es keinen allgemeinen Mafsstab giebt, da sie von der Natur der Verbindung und von der Menge der untersuchten Substanz abhängen. Niemals dürfen sie durch Rechnung eliminiert werden.

Allein selbst ein in der Gesamtmenge befriedigendes Resultat verbürgt nicht notwendig die Richtigkeit der Zahlen, d. h. die gelungene Trennung der Bestandteile, wie man bei Analysen von Anfängern zu erfahren oft Gelegenheit hat.

Die Schwierigkeit der Mineralanalyse wächst mit der Zahl der Bestandteile, wovon Glimmer und Turmalin Beispiele liefern. Sie ist nicht minder grofs, wenn es sich um die Trennung solcher Elemente handelt, welche in ihrem chemischen Verhalten einander nahe stehen. Dahin gehören z. B. die Alkalimetalle, die Alkali-Erdmetalle, Arsen, Antimon und Zinn, Schwefel, Selen und Tellur. Endlich auch gewisse seltenere Elemente, für deren Trennung bisher sogar noch an Methoden fehlt.

Daher ist die Analyse gewisser Minerale eine besonders schwere Aufgabe. Wir nennen nur Platinerz, Tellurerz, Fahlerz, fluorhaltige Phosphate und Silikate und die Verbindungen von Titan, Zirkonium, Thorium, Tantal, Niob und der Erd- und Yttriummetalle.

Die Ansprüche an die Genauigkeit einer Mineralanalyse sind also sehr verschieden, und während oft grofse Schärfe der Resultate gefordert werden kann, hat man sich bisweilen mit blofsen Annäherungen zu begnügen.

Jedes Mineral ist eine chemische Verbindung. Seine Analyse muß dieselbe zum Ausdruck bringen, die relativen Mengen der Bestandteile müssen dem Gesetze der einfachen Proportionen gemäß

in einfachen unzweifelhaften Atomverhältnissen zu einander stehen, und die gefundenen Zahlen dürfen von den berechneten nur so weit abweichen, als die unvermeidlichen Versuchsfehler dies mit sich bringen.

Jedes Mineral ist, wie gesagt, eine chemische Verbindung und hat als solche eine unveränderliche Zusammensetzung, allein chemische Verbindungen bilden sich und erleiden Zersetzungen. Die Bildung der Minerale ist ohne unser Zuthun erfolgt, und wir können darüber nur Vermutungen hegen. Soviel aber darf als feststehend gelten, das bei der Bildung der Minerale dieselben Kräfte thätig waren, wie bei derjenigen künstlicher Verbindungen. Dafür zeugt die Synthese von Mineralen, welche eine immer gröfsere Ausdehnung gewinnt, und die Hoffnung erweckt, es werde gelingen, alle Minerale künstlich darzustellen. Freilich können wir nicht über so grofse Massen und Zeiträume verfügen und müssen uns mit kleinen Mengen und mit oft winzigen Krystallen begnügen.

Die Bildungsweise der Minerale und die Art ihres Vorkommens sind nun die Ursache, das wir viele nicht im Zustande der Reinheit finden, was sich in ihrem Ansehen nicht immer verrät.

War ein Mineral aus einer geschmolzenen Masse bei sinkender Temperatur auskrystallisiert, und erfolgte gleichzeitig die Ausscheidung anderer Metalle aus derselben Grundmasse, so wurden Partikel von diesen in die Krystalle des zuerst ausgeschiedenen eingeschlossen.

Leucitkrystalle der Vesuvlaven schliessen oft Augitkrystalle ein.

Sehr viele Minerale sind auf nassem Wege entstanden durch das Zusammentreten von sehr verdünnten wässerigen Lösungen verschiedenartiger Stoffe, wodurch sich schwerer lösliche bildeten, welche sich ausschieden und im Verlauf langer Zeiträume sich zu gröfseren Krystallen ausbildeten. Alle Gangmineralien entstanden ohne Zweifel auf diese Art. Ihre Bildung ist dieselbe wie die unserer Niederschläge, nur erfolgte sie aus sehr verdünnten Lösungen und innerhalb sehr grofser Zeiträume.

Hierbei konnte es nicht fehlen, das die Krystalle durch andere Verbindungen, die in den Flüssigkeiten enthalten waren, oder sich gleichzeitig bildeten, verunreinigt wurden; sie schlossen fremde Minerale ein, wie künstliche Krystalle Stoffe der Mutterlauge in sich aufnehmen.

Quarzkrystalle (Bergkrystall) schliessen Rutil, Eisenglanz, Chlorit ein. Die Krystalle von Staurolit umschliessen solche von Cyanit

und von Quarz. Die großen Analcimkrystalle von der Seiferal haben einen Kern von Apophyllit.

Dünnschliffe zeigen unter dem Mikroskop, wie häufig scheinbar reine Minerale fremde einschließen.

Während wir künstliche Krystalle durch Umkrystallisieren reinigen, müssen wir die Minerale zur Untersuchung nehmen, so wie sie sind.

Infolge jener Bildungsweise sind viele Minerale neben- und durcheinander krystallisiert. Dann gilt es ein sorgfältiges Auslesen unter Beihülfe der Lupe, wobei keine Mühe gespart werden darf. Dafs durchsichtige und helle Substanzen mehr Garantie für ihre Reinheit bieten als dunkle, aufgewachsene Krystalle mehr als eingewachsene, ist selbstverständlich.

Als brauchbar für die Analyse muß das Material gelten, was dem Auge, auch mit Zuziehung der Lupe, als rein erscheint.

Da sich aber die Gegenwart fremder Minerale trotzdem nicht vermeiden läßt, so giebt eine einzelne, wenn auch höchst sorgfältige Analyse eines Minerals noch keinen sicheren Anhalt für seine chemische Natur. Es wird in neuerer Zeit auf die Unfehlbarkeit solcher einzelnen Analysen oft ein ungebührlicher Wert gelegt, sie dienen der Berechnung als Grundlage, was nicht zu billigen ist. Es bedarf vergleichende Analysen des Minerals von verschiedenen Fundorten, um die störenden Einflüsse der Beimengungen ebenso wie die Fehler der Versuche zu erkennen und zu beseitigen. Gestatte es die chemische Natur des fremden Körpers, ihn bei der Rechnung in Abzug zu bringen, so ist dies natürlich von großem Vorteil. Unerläßlich aber ist bei Beurteilung der Analyse die Berücksichtigung seiner Begleiter.

Liegt schon in der Bildung der Minerale ein Moment, welches bei der Wahl des Materials zur Analyse zur Vorsicht mahnt, liegt ein ebensogroßes in ihrer Zersetzung, denn gleichwie alle chemischen Verbindungen sind auch die Minerale der Zersetzung unterworfen, und es giebt nur wenige, deren chemische Natur überall einwirkenden Agentien widersteht.

Die räumlich größeren Massen von Mineralen und Mineralgemengen, die Gesteine, tragen vielfach die Merkmale chemischer Veränderungen an sich, welche als Verwitterung bezeichnet werden.

Jene Agentien, deren sich die Natur zur Zersetzung der Minerale bedient, sind sets und überall Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure, und nur an vulkanischen Eruptivstellen treten noch einige andere

hinzu. Die Zersetzungsprozesse nehmen mit dem Erscheinen des flüssigen Wassers auf der Erde ihren Anfang, sie erstrecken sich in die Tiefe, soweit sie jenen Agentien zugänglich ist, sie nehmen stetig ihren Fortgang, wiewohl sie an einem einzelnen Punkt für die kurze Beobachtungsdauer des Menschen sich der Wahrnehmung entziehen.

Wir sind heutzutage überzeugt, daß die sedimentären Gesteine, jene in allen Formationen wiederkehrenden Massen von Kalkstein, Thon und Sandstein, aus der mechanischen und chemischen Umwandlung älterer krystallinischer Gesteine hervorgegangen sind. Wir sehen noch fortdauernd Granite und Laven verwittern, wir müssen die Kulturfähigkeit des Bodens, die den Pflanzen in löslicher Form zugeführten Mineralstoffe der Verwitterung tiefer liegender Minerale zuschreiben.

Das Wasser übt nicht bloß eine lösende und fortführende Wirkung aus, sondern es wirkt durch seinen Gehalt an Kohlensäure auf viele Minerale zersetzend, und wird durch den Stoffgehalt unterstützt, der zu Wechselersetzungen Anlaß giebt. Absolut rein ist das Wasser niemals, und tales sunt aquæ, qualis est terra, per quam fluunt.

Wenn ein Mineral eine Zersetzung erleidet, so bildet sich wenigstens eine neue Verbindung, welche mit dem unzersetzten Teil gemengt bleibt, so lange bis der Prozeß sich vollendet hat. Diese neue Verbindung ist immer viel schwerer löslich, viel weniger angreifbar als die frühere, man könnte sie in der Sprache der älteren Chemie als ein caput mortuum bezeichnen.

Wir kennen künstliche Verbindungen, welche mit Beibehaltung ihrer Krystallform ihre chemische Natur verändert haben. Dasselbe ist im Mineralreich der Fall, und die sogenannten Pseudomorphosen, Krystalle, deren Form und Zusammensetzung im Widerspruch stehen, sind längst nicht mehr bloße Kuriosa, sondern wichtige Belege für die Kenntnis der Zersetzungserscheinungen im Mineralreich geworden. Aber sie machen nur einen verschwindend kleinen Teil der Umwandlungen aus, welche ganze große Massen erfahren haben und für die Geologie von größter Bedeutung sind.

Thon ist das Endprodukt der Zersetzung thonerdehaltiger Silikate, Feldspath, Glimmer, Augit u. s. w. Serpentin ist aus der Umwandlung magnesiareicher Silikate, Olivin u. s. w. hervorgegangen.

Die Rolle, welche das Wasser spielt, beschränkt sich zuweilen auf eine bloße Hydratbildung und erscheint dann als der erste Schritt zu weiterem Angriff.

Villarsit ist Olivinhydrat; der von Snarum ist $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{aq}$ der von Traversella $2\text{Mg}_7\text{SiO}_4 + \text{aq}$. Chlorophyllit ist nichts weiter als Kordierit, welcher 4—7% Wasser aufgenommen hat.

Wird aber die Wirkung des Wassers von Kohlensäure unterstützt, so ist sie eine tiefer eingreifende. Ihr unterliegen vor allen die Silikate, und da wirkt sie wie jede Säure: es werden die stärkeren Basen, die Alkalien, Kalk, Eisenoxydul ausgezogen und als Carbonate fortgeführt, auch ein Teil der Kieselsäure geht in Lösung darum enthalten alle Wasser die für die Pflanzenwelt erforderliche Kieselsäure. Krystallisiert oder amorph, als Quarz oder Opal scheidet sie sich ab, setzt sich an die Stelle der Pflanzsubstanz im versteinerten Holz oder krystallisiert auf Braunkohle.

Die fortgeschrittene Umwandlung eines Minerals giebt sich schon in seinem Ansehen zu erkennen. Farbe, Glanz, Härte sind verändert. Hat der Prozess aber erst begonnen, so ist es schwer, ihn wahrzunehmen. Die Analyse eines solchen Minerals kann kein richtiges Resultat liefern, denn sie bezieht sich auf ein Gemenge. Findet sich in einem sonst wasserfreien Minerale eine gewisse Menge Wasser, so hat man es mit einer nicht mehr ursprünglichen Substanz zu thun, und die Analyse von Silikaten dieser Art wird immer einen Mangel an Basen ergeben, wofür zahlreiche Beweise vorliegen.

Jeder Mineralchemiker hat die Pflicht, auf die morphologische Beschaffenheit des zu untersuchenden Materials genau zu achten, und nicht voreilig aus Analysen Schlüsse zu ziehen, welche keinen Wert haben, weil sie nicht von reinen Substanzen, sondern von teilweise zersetzten erhalten sind. Auch hier ist wieder mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen: Nicht die einzelne Analyse eines Minerals von einem einzelnen Fundort führt zur sichern Kenntnis seiner Zusammensetzung, sondern nur eine Reihe vergleichender Versuche von verschiedenen Abänderungen.

Groß ist die Zahl angeblich neuer Minerale, deren Existenz nur auf einer Analyse an einem morphologisch kaum definierten Material beruht, wie sie sich beispielsweise in *Thomsons Outlines of Mineralogy* finden. Nicht wenige früher mit eigenen Namen belegte Minerale haben sich bei genauerer Prüfung als mehr oder weniger zersetzte, längst bekannte, herausgestellt.

Amphodelit, Bytownit, Diploit, Indianit, Latrobit, Polyargit, Rosellan, Wilsonit sind nichts weiter als Anorthit in mehr oder minder zersetztem Zustande.

Aspasiolith, Bonsdorffit, Chlorophyllit, Fahlunit, Gigantolith,

Weissit, **Pinit** sind Zersetzungsprodukte von **Cordierit**, die der **Glimmerbildung** zustreben.

Die Analyse dichter und erdiger Substanzen kann nur einen **sehr** bedingten Wert haben.

Zu welchen falschen Hypothesen die Nichtbeachtung der mineralischen Zersetzungsprozesse geführt hat, davon giebt **SCHAEERERS** sogenannte polymere Isomorphie ein Beispiel, wonach **RO**, insbesondere **MgO** ohne Formänderung der Verbindung durch **3Mol**, Wasser ersetzt werden kann. **SCHAEERER** hatte bei **Kragerö** ein Mineral von der Form des **Kordierit** gefunden und **Aspasiolith** genannt. Der Kern der Krystalle war unveränderter **Kordierit**, und die Analyse beider führte ihn zu jener Hypothese. Bei **Snarum** kommen große Krystalle von **Serpentin** in der Form des **Olivins** vor, woraus **SCHAEERER** die Isomorphie beider herleitete. Erst später fand man im Innern dieser Krystalle den unveränderten **Olivin**, aus dessen Zersetzung der **Serpentin** entstanden ist, während die extrahierte **Magnesia** als **Magnesit** sich in der Umgebung absetzte.

Seit **DAMOUR** zeigte, daß das **Euklas** chemisch gebundenes Wasser enthält und ich dasselbe im **Glimmer**, **Turmalin**, **Diopas** u. a. nachwies, hat man in letzter Zeit kleine Wassergehalte als wesentlich, als chemisch gebunden ansehen wollen, und in die Formeln aufgenommen.

Das **Kordierit** ist ursprünglich gewiß wasserfrei, allein, wie schon angeführt, zur Aufnahme von Wasser und weiterer Zusetzung sehr geneigt. Ohne Rücksicht hierauf, ohne zu bemerken, daß wir im **Chlorophyllit** längst einen wasserhaltigen **Kordierit** kennen, hat kürzlich **FARRINGTON** 1.5—1.8% Wasser, die er im **Kordierit** fand, für chemisch gebunden erklärt, und eine komplizierte Formel für das Mineral aufgestellt.

Amblygonit ist ein fluorhaltiges **Lithion-Thonerdephosphat**, in welchem $\text{Li} : \text{Al}_2 : \text{P} : \text{F} : \text{O} = 2 : 1 : 2 : 2 : 8$ ist, und dessen Fluorgehalt hiernach 12.8% beträgt. Daß von mir und von **PENFIELD** etwas weniger gefunden ist (11.3 und 11.7%), darf nicht befremden. **PISANI** und ich fanden 0—0.14% Wasser, **KOBELL** und **PENFIELD** 0.7—2%, während die Menge des Fluors noch immer 11—9% betrug.

Wir besitzen aber von **KOBELL**, **PISANI** und **PENFIELD** auch Analysen des **Amblygonits** von **Hebron**, **Auburn**, **Paris**, **Brancheville**, und **Montebras** (an welchem Orte das Mineral mit normalem Fluor- und geringem Wassergehalt untersucht ist), in denen die Menge des

Fluors von 6% allmählich auf 1.75 sinkt, während die des Wassers von 3.5 auf 6.6% steigt.

Eine unbefangene Betrachtung kommt zu dem Schluss, dass die Substanz des Amblygonits einer Umwandlung fähig ist, bei welcher Fluor fortgeführt und Wasser aufgenommen wird, indem das Fluoraluminium allmählich zu Aluminiumhydroxyd wird.

Ganz anders stellt sich PENFIELD die Sache vor: Er glaubt, alle diese fluorarmen und wasserreichen Abänderungen seien ursprüngliche Bildungen, und stellt die Hypothese auf, Fluor werde durch Hydroxyl vertreten.

Ich erkläre diese Hypothese für ganz unchemisch. Fluorkalium und Kaliumhydroxyd sind Verbindungen ganz verschiedener Art, und ich kann die beliebte Aufnahme des Hydroxyls in Mineralformeln nicht billigen.

Der Zweck dieser Zeilen, welche im Grunde nichts Neues enthalten, ist, jüngere Chemiker darauf hinzuweisen, dass eine Mineralanalyse nicht bloß die Fähigkeit voraussetzt, analytische Methoden richtig anzuwenden, sondern auch eine sorgfältige Rücksicht auf die Beschaffenheit des Materials erfordert, wenn sie ihren Zweck erfüllen soll.

Versuche über die Konstitution einiger Glimmer und Chlorite.

Von

F. W. CLARKE und E. A. SCHNEIDER.¹

Kurz nach der Veröffentlichung unserer ersten gemeinsamen Abhandlung über die Konstitution der natürlichen Silikate² erhielten wir von Herrn A. LÖSCH, Kurator für Mineralien an der kaiserlichen Bergschule zu St. Petersburg, einiges für unsere Untersuchungen höchst wichtiges Material. Unsere Arbeit über Leuchtenbergit war, wie erinnert werden soll, infolge von Verunreinigungen in den Proben, welche zu unserer Verfügung standen, nicht einwandfrei; deshalb sandte uns Herr LÖSCH einen Vorrat des vollkommen reinen Minerals zu, welches mit äußerster Sorgfalt ausgesucht war und sich zur Untersuchung ganz vorzüglich eignete. Dieser Gabe fügte er vier andere Mineralien bei, die, wie er glaubte, für uns von Interesse sein würden und auf diese fünf Proben stützen sich unsere vorliegenden Mitteilungen.

Die Mineralien und die Analysen sind die folgenden:

A. Xanthophyllit, Abart Waluewit, aus dem Nikolai-Maximilian-Bergwerk, Distrikt Slatoust, Ural.

B. Clinochlor aus demselben Fundort. Grün, breitblättrig, sehr ähnlich dem Mineral von Westchester, Pennsylvania.

C. Leuchtenbergit aus Slatoust.

D. Diallag-Serpentin vom Fluß Poldnewaja, Distrikt Syssert, Ural.

E. Weisser Glimmer von Miask, Ural

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO ₂	16.85	30.84	30.00	42.55	44.17
TiO ₂	Spur	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	42.33	18.31	20.43	1.25	37.35
Fe ₂ O ₃	2.35	1.94	1.68	1.56	1.29
FeO	0.20	1.08	0.14	1.52	0.20
MnO	—	—	—	—	0.10
CaO	13.30	—	0.21	—	—
MgO	20.77	34.38	34.26	40.05	—

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAET.

² *Amer. Journ. Science*, Okt. Nov. und Dez. (1890).

K ₂ O	—	—	—	—	10.00
Na ₂ O	—	—	—	—	1.14
Chromit	—	—	—	0.37	—
Fl	—	—	—	—	0.90
H ₂ O, 105°	0.04	0.55	0.55	0.21	1.06
„ , 250—300°	0.12	0.49	0.35	0.11	0.53
„ , Glühhitze	4.44	12.84	12.85	12.15	4.14
	<u>100.40</u>	<u>100.43</u>	<u>100.47</u>	<u>99.77</u>	<u>100.88</u>
Minus O = Fl					0.37
					<u>100.51</u>

Die Molekularverhältnisse, welche sich aus diesen Analysen ableiten, ausschließlich des Wassers, welches unter 300° abgegeben wird, und des Chromits, welches im Serpentin enthalten ist, sind die folgenden:

	A.	B.	C.	D.	E.
SiO ₂	0.281	0.516	0.500	0.709	0.736
R ₂ O ₃	0.430	0.192	0.211	0.022	0.374
RO	0.759	0.874	0.861	1.022	0.004
R ₂ O	—	—	—	—	0.124
H ₂ O	0.247	0.713	0.714	0.675	0.230
Fl	—	—	—	—	0.050

Hieraus erhalten wir die folgenden empirischen Formeln, welchen alles R''' = Al, alles R'' = Mg etc. gesetzt ist:

Waluewit	Al ₉₆ Mg ₇₆ H ₂₀ (SiO ₄) ₂₅ O ₁₇₄
Clinochlor	Al ₉₈ Mg ₆₇ H ₁₄₈ (SiO ₄) ₅₂ O ₁₁₈
Leuchtenbergit	Al ₄₂ Mg ₆₀ H ₁₄₈ (SiO ₄) ₆₀ O ₁₂₁
Serpentin	Al ₄ Mg ₁₀₂ H ₁₂₅ (SiO ₄) ₇₁ O ₃₅
Glimmer	Al ₇₅ K ₂₅ H ₄₈ (SiO ₄) ₇₄ O ₉ Fl ₅

Das letzte dieser Mineralien ist augenscheinlich ein gewöhnlicher Muskovit, möglicherweise ein wenig verändert, und wird dieser Abhandlung keine weitere Beachtung finden. Die anderen Mineralien wurden eingehender untersucht mit sehr interessanten Resultaten. Wie in unserer früheren Arbeit wurden alle Versuche über jedes Mineral mit einer einheitlichen Probe des gepulverten Materials angestellt, so daß direkter Vergleich durch die Analysen möglich war. Die Analysen selbst stimmen nahe mit den von anderen Autoren veröffentlichten Analysen überein, und sind hinsichtlich der fraktionierten Wasserbestimmung bemerkenswert.

Gegen trockene gasförmige Chlorwasserstoffsäure bei den Temperaturen zwischen 383° bis 412° waren die Mineralien, die untersucht, ziemlich beständig. Aus dem Waluewit konnte man

nach neunstündigem Erhitzen in dem Gas nur 0.22 Procent Kalk und 0.10 Procent Magnesia durch Wasser ausziehen. Daraus können wir mit Recht schliessen, dafs diese Spezies in Wirklichkeit keine —Mg—OH-Gruppen enthält, ein Resultat, welches in Übereinstimmung mit der Theorie steht, wie wir später sehen werden. Die Chlorite und der Serpentin indessen lieferten unregelmäßige Resultate, wie die folgenden je zwei Versuche zeigen.

	Clinochlor		Leuchtenbergit		Serpentin	
Stundenzahl des Erhitzens:	8 ¹ / ₂	13	16 ¹ / ₂	18 ¹ / ₂	28 ¹ / ₂	7
Entzogenes MgO:	7.34	5.48	7.33	5.62	3.66	2.66

In jedem Falle wurde das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, aber der Grad der Einwirkung war weit geringer, als beim amerikanischen Clinochlor und bei Serpentina, welche wir früher untersuchten. Der Leuchtenbergit verhält sich ganz ähnlich dem unreinen Material, welches wir in unserer früheren Abhandlung besprochen haben und aus welchem 6.29 Procent Magnesia entfernt werden konnte; es ist jedoch mehr als die doppelte Menge erforderlich, um das MgOH zu repräsentieren, welches nach jeder der von neuem geprüften Theorien vorhanden sein muß.

Diese Resultate waren so unbefriedigend, dafs weitere Untersuchung wünschenswert erschien, aber die Langwierigkeit des Processes war entmutigend. Als eine mögliche Vereinfachung der Methode wurde ein neuer Weg eingeschlagen, welcher, obwohl bis jetzt ohne Beweiskraft in seinem Ergebnis, nichtsdestoweniger interessant ist. Wie wohl bekannt, dissociiert Chlorammon beim Verdampfen in Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure. Wird es dann, wenn es in Gegenwart eines Silikates dissociiert, in irgend einer Weise durch die Wirksamkeit der so freigemachten Säure einwirken? Diese Frage ist noch eine offene, jedoch seien hier einige vorläufige Daten mitgeteilt. Bei jedem Versuch wurde das Mineral innig mit seinem zehnmaligen Gewicht Salmiak gemischt und dann in einem Platintiegel naturgemäfs nur unter Rotglut erhitzt, bis alles Ammonsalz verdampft und vertrieben worden war. Dann wurde der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die lösliche Magnesia bestimmt. Auf Olivin und Waluewit fand nur ganz geringe Einwirkung statt, wie bei der Behandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff; aber die Chlorite und Serpentin wurden heftig angegriffen. Die Menge der auf diese Weise löslich gemachten Magnesia war folgende:

	Clinochlor	Leuchtenbergit	Serpentin
Procente MgO	2.12	3.98	4.93.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Mineralien wie vorher mit Chlorammon erhitzt, bis das letztere verjagt war. Dann wurde eine frische Menge Salmiak zum Tiegelinhalt hinzugefügt und wie die erste vertrieben. Endlich setzte man eine dritte Menge hinzu und verjagte sie in gleicher Weise. Auf diese Weise wurde mehr Magnesia in Chlorid verwandelt, als bei den ersten Versuchen, wie die beigelegten Zahlen zeigen:

	Clinochlor		Serpentin	
	3stündiges Erhitzen		2stündiges Erhitzen	3stündiges Erhitzen
Lösliches MgO	3.80		14.30	10.63.

Die Unregelmäßigkeiten in all diesen Daten bedürfen noch der Erklärung; insoweit haben die Resultate nur qualitativen Wert. Bei denjenigen Mineralien, welche die Gruppe MgOH enthalten müßte findet eine Einwirkung, wenn auch in wechselndem Grade, statt. Die Magnesiumsilikate jedoch, welche MgOH nicht enthalten können bleiben in der That unangegriffen, und insoweit ist alles Beweis material harmonisch und klar. Entgegen unseren früheren Erwartungen indessen können wir uns nicht quantitativ auf die Reaktion mit trockener Chlorwasserstoffsäure verlassen, wenigstens bis man ihr Bedingungen und ihre Natur vollständiger versteht. Wir können entscheiden, ob die Gruppe MgOH als wesentlicher Bestandteil eines Silikates vorhanden ist, aber nicht ihre thatsächliche Menge bestimmen. Wahrscheinlich wird das Hydroxyl zuerst durch Chlor ersetzt unter Umwandlung der Gruppe —MgOH in die salzsäure ähnliche Gruppe —MgCl. Die letztere wird dann bei fortgesetzter Einwirkung der gasförmigen Säure wahrscheinlich als MgCl₂ abgespalten aber zugleich mit sekundären Reaktionen, auf denen die anomalen und unregelmäßigen Resultate beruhen können. Die Frage ist noch offen, und wir hoffen, durch weitere Versuche zu einigermaßen entscheidenden Ergebnissen zu gelangen. Die Aufgabe liegt vor basisches Hydroxyl durch Ersatz von Chlor zu bestimmen, und es scheint kein rechter Grund vorzuliegen, weshalb sie nicht zu lösen sein sollte.

Durch starke wässrige Salzsäure wurden die Chlorite und das Serpentin leicht zersetzt; aber durch vorheriges Glühen wurden sie in einen löslichen und unlöslichen Teil gespalten. Diese Spaltung kann man beim Serpentin bereits leicht verstehen, indem die Spaltungsprodukte, wie DAUBRÉE gezeigt hat, Olivin und Enstatit sind. Für den Wulowit und die Chlorite indessen waren die vorhandenen

Daten beschränkt, und demgemäß wurden neue Versuche unternommen. In jedem Falle wurde das gepulverte Mineral während mehrerer Stunden über dem Gebläse geglüht. Dann wurde es mit starker Salzsäure digeriert, und nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen wurde der Rückstand abfiltriert. Dann wurde er nach dem Trocknen und Glühen mit wässrigem Natriumkarbonat gekocht, um die Kieselsäure zu entfernen, welche von den löslichen Silikaten zurückgelassen worden war, und der Endrückstand wurde gewogen und analysiert. Da dieser Prozess auch bei unserer ersten Untersuchung mit dem Ripidolith von Pennsylvanien befolgt worden war, sind die Resultate hier zum Vergleich mit dem sibirischen Material mit eingeschaltet. Die Procentgehalte an unlöslichem Rückstand waren die folgenden:

	Waluewit	Clinochlor	Leuchtenbergit	Ripidolith
Gefunden	45.01	17.56	19.24	19.74
Korrigiert	43.96	16.63	18.05	18.49

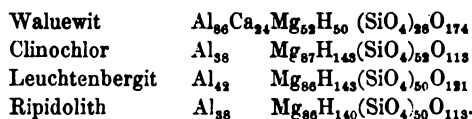
In der zweiten Reihe ist die in den Rückständen gefundene Kieselsäure, die mutmaßlich von Fremdkörpern stammte, abgerechnet. Die Zusammensetzung der Rückstände ist im Folgenden angegeben:

	Waluewit	Clinochlor	Leuchtenbergit	Ripidolith
SiO ₂	2.34	5.25	6.16	6.32
R ₂ O ₃	71.12	67.20	68.52	67.81
MgO	26.75	27.89	25.12	25.67
CaO	Spur	—	—	—
	<u>100.21</u>	<u>100.34</u>	<u>99.80</u>	<u>99.80</u>

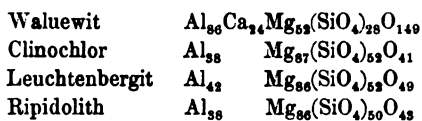
In diesen Analysen liegt der Kieselsäuregehalt zwischen 0.93 und 1.25 Procent des ursprünglichen Minerals, und der Rückstand hat ganz scharf die Zusammensetzung eines Spinells. Dieser Fall wurde in unserer früheren Abhandlung in Bezug auf den Ripidolith von Westchester hervorgehoben; aber seitdem hat er neue Bedeutung erlangt und ist durch die neuen Analysen deutlich bestätigt worden. Unter Auslassung des Waluewits für gesonderte Betrachtung ist hervorzuheben, daß alle drei Chlorite, die wir studierten, typische Glieder der TSCHERMAKSchen Orthochloritreihe sind, welche gemäß seiner Ansicht Mischungen zweier Endverbindungen, Serpentin und Amesit, sind. Wie sich Amesit nach dem Glühen verhält, wissen wir nicht; aber Serpentin spaltet sich, wie wohl bekannt, in Olivin und Enstatit, wobei der letztere unlöslich in Salzsäure ist. Nach TSCHERMAKS Theorie der Chlorite würde ein Clinochlor von der

Zusammensetzung Sp-At nach dem Glühen etwa 18 Procent En liefern; oder mit anderen Worten würde der unlösliche Rückstand wenigstens ein Drittel aller Kieselsäure im Mineral enthalten. Da thatsächlich kein Enstatit gebildet wird, so ist es klar, daß drei hier betrachteten Chlorite keine Serpentin-Moleküle enthalten deshalb ist, wenigstens so weit diese Mineralien in Betracht kommen TSCHERMAKS Theorie hinfällig.

Annähernd, wenn auch nicht genau, scheint die Bildung von Spinell aus dem Waluewit und den Chloriten einem einfachen chemischen Gesetz zu folgen. Um dasselbe zu veranschaulichen, möge hier die empirischen Formeln wiederholt werden:



Beim Glühen wird natürlich Wasser verjagt, und der gegebene Rückstand ist empirisch folgender:



Hier haben wir bei jedem Mineral einen Überschufs an Sauerstoff über SiO_4 , und diesem Überschufs ist die Menge des Spinell-Rückstandes annähernd proportional, wie folgt:

	Korrigierter Befund:	Berechnet:
Waluewit	43.96	43.15
Clinochlor	16.63	14.80
Leuchtenbergit	18.05	17.62
Ripidolith	18.49	15.83

In Anbetracht der Verunreinigungen in den ursprünglichen Materialien und der unvermeidlichen Versuchsfehler ist diese Übereinstimmung so gut, wie man erwarten konnte. Die Berechnung setzt voraus, daß die Überschüsse an Sauerstoff quantitativ die Menge des gebildeten Spinells wiedergeben, und alle Fehler der Analyse sind in dem Endresultat angehäuft. Wenn wir den Spinell von der Zusammensetzung jedes Minerals abziehen, so läßt sich der lösliche Teil ausdrücken als eine Mischung von Olivin und Magnesianer Granat, zwei Species, welche zu den gewöhnlichsten Vorstufen der Chlorit-Gruppe gehören. Daß Olivin und Granat thatsächlich gebildet werden, ist mit Sicherheit nicht bewiesen; aber es erscheint höchst wahrscheinlich, daß die untersuchten Chlorite in der angedeuteten

Weise zerfallen, indem sie Wasser, Spinell, Granat und Olivin als Endprodukte der Zersetzung liefern. Andere Chlorite können sich verschieden verhalten, und es ist ganz wahrscheinlich, daß die eisenreichen Arten oder Varietäten bedeutend von den hier betrachteten Typen abweichen können. Eine Spekulation über dieses Thema würde voreilig sein.

Was die chemische Struktur des Leuchtenbergits und Clinochlors betrifft, so steht das nunmehr gültige Beweismaterial in voller Harmonie mit der allgemeinen Theorie der Chloritgruppe, die der eine von uns kürzlich aufgestellt hat.¹ Unter abermaliger Einschaltung des Ripidoliths von Pennsylvanien lassen sich die drei Chlorite auf folgende Zusammensetzung zurückführen:

Clinochlor	$Mg_{50}(SiO_4)_{52}(AlH_2O_2)_{28}(MgOH)_{37}H_{80}$
Leuchtenbergit	$Mg_{49}(SiO_4)_{50}(AlH_2O_2)_{45}(MgOH)_{37}H_{22}$
Ripidolith	$Mg_{49}(SiO_4)_{50}(AlH_2O_2)_{38}(MgOH)_{37}H_{27}$

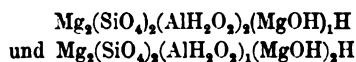
Wenn man sie durch Vereinigung der einwertigen Faktoren zusammenzieht, werden diese:

Clinochlor	$Mg_{50}(SiO_4)_{52}R'_{105}$
Leuchtenbergit	$Mg_{49}(SiO_4)_{50}R'_{101}$
Ripidolith	$Mg_{49}(SiO_4)_{50}R'_{102}$

d. h. überhaupt alle drei Proben besitzen nahezu identische Zusammensetzung und passen sich dem typischen Ausdruck

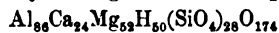


an; dieses steht in Übereinstimmung mit der Theorie, welche sie als Substitutionsderivate des normalen Salzes $Mg_4(SiO_4)_2$ hinstellt. Mögen wir nun die Mineralien im Detail auslegen, wie es bei unserer früheren Untersuchung über den Ripidolith von Westchester geschehen ist, oder mögen wir sie als Mischungen der zwei Salze



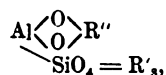
betrachten, jedenfalls macht die Nebeneinanderstellung der Gruppen AlH_2O_2 und $MgOH$ die Bildung von Spinell verständlich.

Im Waluewit oder wahrscheinlicherer Weise Xanthophyllit haben wir das erste Beispiel eines wahren spröden Glimmers, der mit in den Gang unserer Untersuchungen gezogen ist. Da er das basischste bekannte Glied der Clintonitreihe ist, nimmt er besonderes Interesse in Anspruch und verdient eine ziemlich eingehende Besprechung. In der aus unserer Analyse abgeleiteten empirischen Formel

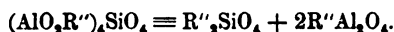


¹ Amer. Journ. of Science, März 1892. Diese Zeitschr. 1, 263.

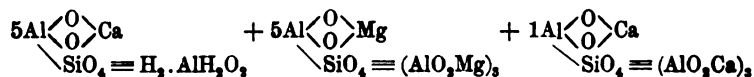
ist die bemerkenswerteste Erscheinung der große Überschuss : Sauerstoff im Vergleich mit dem möglichen Hydroxyl und der geringen Menge an SiO_4 . Dieser Überschuss wird teilweise durch die allgemeine Formel erklärt, welche wir vormalig der Clintonitgruppe beigelegt haben:



eine Formel, welche indess noch einiger Ausdehnung nach einer neuen Richtung hin bedarf. In dieser Formel tritt die Atomgruppe $-\text{AlO}_2\text{R}''$ auf, begreiflicherweise ein Äquivalent der Gruppe AlO_2E und diese Gruppe kann sich billigerweise unter den Komponenten von R'_3 wiederfinden. Mit solchen Gruppen würde das äusserste Glied der Clintonitreihe die Zusammensetzung $(\text{AlO}_2\text{R}'')_4\text{SiO}_4$ besitzen und ein Molekül von diesem Typus ist theoretisch imstande, sich Olivin und Spinell im Verhältnis 1 : 2 zu spalten, wenn von jedem Mineral seine niedrigste mögliche Formel angeführt wird:



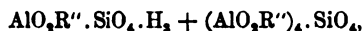
Beim Xanthophyllit würde, wenn ein solches Molekül in ihm enthalten ist, der gebildete Olivin teilweise Monticellit sein. Bei Monzoni wird Monticellit in Gemeinschaft mit Spinell gefunden, und Brandisit, ein Glied der Clintonitreihe, kommt in derselben Gegenwart vor. In der That sind alle drei wahren Clintonit-Glimmer gewöhnlich vereinigt mit Spinell, eine Thatsache von grossem Interesse, wenn man sie in ihren Beziehungen zu unseren Versuchen betrachtet. Im Lichte des vorstehenden Argumentes kann die Zusammensetzung des Waluwewits und die Art seiner Zersetzung durch Hitze in folgender Weise dargestellt werden:



Alle diese drei Moleküle besitzen den allgemeinen Typus, den wir vormalig der Clintonitreihe beigelegt, und zwei von ihnen sind imstande, Spinell zu liefern. Wenn man unter Vereinigung gleicher Basen, wie gewöhnlich, die ursprüngliche Analyse auf 10 Procent reduziert, erhalten wir folgende Vergleichung zwischen Versuch und Theorie, wobei die berechnete Zusammensetzung in Übereinstimmung mit der oben angeführten Strukturformel steht.

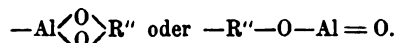
	Gefunden und reduziert	Berechnet
SiO ₂	16.97	17.02
Al ₂ O ₃	44.14	44.71
CaO	13.50	13.00
MgO	20.92	20.63
H ₂ O	4.47	4.64
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
Gebildeter Spinell	43.96	43.94

Auf ähnlicher Grundlage berechnet, kann man gemäß den Analysen, welche SIPÖCZ veröffentlicht hat, Clintonit schreiben

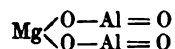


und Brandisit besitzt den gleichen allgemeinen Charakter mit einer geringen Beimengung des ersten der drei Xanthophyllit-Moleküle, wie wir sie in unserem Strukturausdruck gegeben haben. Ob Chloritoid ein wahres Glied dieser Gruppe ist, scheint ungewiss zu sein; aber wenn es der Fall ist, kann man seine Zusammensetzung schreiben $\text{AlO}_2\text{Fe} \cdot \text{SiO}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{AlOH}$, worin der letzte Faktor eine zweiwertige Gruppe, verwandt dem einwertigen AlO_2H_2 , ist.

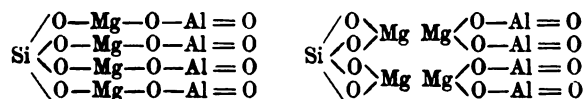
Was die endgültige Struktur der Gruppe $\text{AlO}_2\text{R}''$ angeht, so kann sie auf zweierlei Art geschrieben werden, entweder:



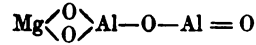
Die erstere Form entspricht der Gruppe $-\text{Al}(\text{OH})_2$, die zweite der Formel, welche gewöhnlich dem Spinell beigelegt wird:



In jedem Falle treten zwei Gruppen $\text{AlO}_2\text{R}''$ zusammen, um ein Spinell-Molekül zu bilden, unter Aufnahme nur eines einzigen Magnesiumatoms. Eine solche Vereinigung läßt sich aufs leichteste verstehen, wenn man die zweite Form für das Radikal annimmt; doch steht die erste Form im allgemeinen in größerer Harmonie mit der Konstitution der Glimmerreihe. Wenn man die Xanthophyllit-Verbindung $(\text{AlO}_2\text{R}'')_4\text{SiO}_4$ unabhängig von den Glimmern betrachtet, so läßt sie sich mit größter Einfachheit in folgender Weise schreiben, indem man sie in Olivin und Spinell aufspaltet nach dem Schema:



Wenn wir indessen, um Harmonie mit den Glimmerformeln :
bewahren, den ersten Ausdruck für $—AlO_3R''$ annehmen, dann würd
wie es scheint, Spinell die Konstitution haben :



Obwohl die letztere Formel einigermaßen ungewöhnlich ist,
ist sie doch ganz und gar nicht unwahrscheinlich; aber zwischen i
und ihrer Alternative können wir noch nicht sicher entscheide
Eine andere offene Frage wird durch die Chlorite dargeboten,
welchen die Spinellbildung möglicherweise von der Gegenwart v
 AlO_3Mg -Gruppen herrühren kann. Unter dieser Voraussetzung inde
lassen sich die Chlorite nicht auf einfache Formeln zurückführe
und deshalb hat die Vermutung geringen Wert. Abgesehen v
allen theoretischen Betrachtungen ist die Spinell-Reaktion, wie m
sie mit Recht nennen kann, eine ganz neuartige in der Mineralchemi
und sie eröffnet eine bemerkenswerte Angriffsrichtung auf die schwi
rigen Aufgaben, welche noch vor uns liegen.

Laboratory U. S. Geological Survey, Washington.

Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen?

Von

F. W. SCHMIDT.

Die Frage „Läfst sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen“ ist schon sehr oft diskutiert worden. Es lag ja so nahe, die schöne Reaktion, nach welcher Arsenwasserstoff mit verdünnter Silberlösung sich umsetzt zu arseniger Säure und metallischem Silber, auch für quantitative Bestimmungen nutzbar zu machen. Aber in weitaus den meisten Fällen haben die zu diesem Zweck unternommenen Untersuchungen insofern zu keinem Resultate geführt, als es nicht gelingen wollte, weder Arsen noch Antimon vollständig in ihre flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu verwandeln, obgleich in der Litteratur¹ Anzeichen dafür vorliegen, dafs dies in gewissen Fällen erreicht wurde, namentlich dann, wenn es sich nur um geringe Arsenmengen handelte.

Trotz alledem war man zu keinem bindenden Abschluß gelangt, und so fällt denn FRESENIUS in seinem *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, 1, 641 eine geradezu vernichtende Kritik über diejenigen gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden, welchen die Flüchtigkeit des Arsen- und Antimonwasserstoffs zu Grunde liegt. Er schreibt: „Alle die Vorschläge, welche empfehlen, auf dieser Grundlage Arsen und Antimon in Lösungen zu bestimmen (indem man die Lösung mit Zink und Salzsäure zusammenbringt und das entweichende Gas durch Silberlösung leitet) sind unzuverlässig, weil stets nur gewisse Anteile des Arsens und Antimons in Form von Arsen- oder Antimonwasserstoff entweichen, während die Reste in der Entwicklungsflasche als Metalle zurückbleiben.“

Wenn ich mich nun dennoch veranlaßt sah, die Versuche in dieser Richtung wieder aufzunehmen, so geschah es deshalb, weil eine Beobachtung gezeigt hatte, dafs der gesammte Arsen-Gehalt des käuflichen Zinkstaubs durch Behandeln mit Salzsäure als Arsenwasserstoff verflüchtigt werden konnte. Es wurde daher, um zu der gewünschten Bestimmungsmethode zu gelangen, folgendermaßen verfahren.

¹ Die obigen Gegenstand behandelnde Litteratur ist derart umfangreich, dafs es leider nicht möglich ist, hier weiter darauf einzugehen.

Zunächst mußte die Richtigkeit erwähnter Beobachtung a quantitativ¹ erhärtet werden: 10 g des käuflichen Zinkstaubes li man vorsichtig in starker Salpetersäure² auf, verjagte durch I dampfen der erhaltenen Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf e Wasserbade die vorhandene Salpetersäure und destillierte nach Reduktion der Arsensäure mittelst Ferrochlorid das Arsen als As gemäß dem Verfahren von E. FISCHER,³ über. Im Destillate wu hierauf der Arsen-Gehalt in gewohnter Weise als Trisulfid bestim wonach der käufliche Zinkstaub 0.04 Procent metallischen Ars enthält. Zur Kontrolle wurde mit weiteren 10 g des Zinkstau die gleiche Operation vollzogen, auf Zusatz von überschüssigem Fe chlorid das $AsCl_3$ übergetrieben, sodann das Destillat mit dopp kohlen-saurem Natrium übersättigt und der Arsen-Gehalt mitt $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung titriert; die verbrauchten 1.16 ccm der Ti flüssigkeit entsprechen gleichfalls 0.04 Procent metallischem Ar:

Da hierdurch der Arsen-Gehalt des käuflichen Zinkstaubes f gestellt war, konnte man zu der Bestimmung des Arsens in Fe von Arsenwasserstoff übergehen. Der zu diesem Zweck benut Apparat bestand aus einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt, welc mit einem Tropftrichter und einem Gasableitungsrohr, das zu c Absorptionsgefäßen von je 100 ccm Inhalt führt, versehen ist.⁴ J Rundkolben befindet sich auf einem Wasserbade, um die Reakt durch Erwärmen unterstützen zu können. Der Abstand des ers Absorptionsgefäßes vom Rundkolben beträgt mindestens 20 c damit die Flüssigkeit des ersteren sich nicht erwärme.⁵ Das er Absorptionsgefäß ist zur Hälfte mit Silberlösung von der Konz tration 1 : 50, das zweite mit solcher von der Konzentration 1 : gefüllt und das dritte Absorptionsgefäß enthält Brom-Salzsäu

¹ Bei den Vorversuchen wurde ich von den Herren HALLE und HELMER in liebenswürdiger Weise unterstützt, wofür ich beiden Herren auch an die Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

² Die Anwendung von konzentrierter Salpetersäure verfolgte den Zwe einer Verflüchtigung von Spuren Arsens beim Auflösen des Zinkstaubes von v herein vorzubeugen.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 208, 182.

⁴ Als Verschlüsse wurden Gummistopfen angewendet. Das Gasableitungsro ragt nicht in den Kolben hinein, sondern es befindet sich seine Öffnung in gleich Linie mit der unteren Fläche des Korks; die Einleitungsröhren enden spitz.

⁵ Dadurch könnte leicht eine Bildung von Arsensäure veranlaßt werd indem nur in der Kälte die Reaktion nach der Gleichung, $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag$, sich vollzieht.

Es wurden nun 10 g des käuflichen Zinkstaubes in den Rundkolben eingewogen. Nachdem man die Substanz mit Wasser durchfeuchtet, stellte man den Apparat zusammen und liefs durch den Tropftrichter allmählich Salzsäure — 1 Vol. konzentrierter Säure war mit 1 Vol. Wasser verdünnt worden — zu dem Zinkstaub hinzufliessen. Das sich entwickelnde Gas schied in dem ersten Absorptionsgefäfs alsbald schwarzes metallisches Silber ab. Sowie die Gasentwicklung anfang träge zu werden, entzündete man die Flamme unter dem Wasserbad und leitete, als völlige Lösung des Zinkstaubes eingetreten war, unter weiterem Erwärmen des Kolben-Inhalts einen langsamen Strom mittelst Silberlösung (1 : 10) gewaschenen, also arsenfreien Wasserstoffs ungefähr eine halbe Stunde durch den Apparat, um die letzten Anteile von Arsenwasserstoff aus dem Rundkolben zu entfernen. Der Inhalt des dritten Absorptionsgefäfses und auch die Flüssigkeit des Rundkolbens zeigte sich jetzt bei näherer Prüfung vollkommen arsenfrei; alles Arsen hatte sich demnach, übereinstimmend mit der ersten Beobachtung, als Wasserstoffverbindung verflüchtigt, und zugleich war die Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit der Silberlösung schon im zweiten Absorptionsgefäfs vollendet, so dafs das dritte keine Spur Arsen enthielt. Aus dem Inhalt des ersten und zweiten Absorptionsgefäfses schied man hierauf das überschüssige Silber mit Chlornatriumlösung ab und titrierte den Arsen-Gehalt des Filtrates vom Chlorsilber nach Zusatz von doppelt kohlsaurem Natrium mittelst $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung. Man verbrauchte bis zum Eintritt der Blaufärbung, wie voraussehen war, wiederum 1.16 ccm der Titerflüssigkeit, entsprechend einem Gehalte des käuflichen Zinkstaubs von 0.04 Procent metallischem Arsen.

Dieses Ergebnis machte es sehr wahrscheinlich, dafs die vollständige Verflüchtigung des Arsens aus dem Zinkstaub als Arsenwasserstoff darauf beruhe, dafs das Arsen im Zinkstaub als Arsenzink¹ vorhanden ist, oder auch in einem solchen fein verteilten metallischen Zustande, welcher die quantitative Umwandlung des Arsens in seine Wasserstoffverbindung aufs energischste unterstützt. Es mußte deshalb in anderen Fällen gleichfalls eine quantitative Verflüchtigung zu erreichen sein, wenn man nur das Arsen in einen, der Verbindung

¹ VOGEL, *Ann. Chem. Pharm.* 20, 189, erhielt Arsenzink, $AsZn_2$, indem er in 64.6 g geschmolzenes Zink 37.6 g fein gepulvertes Arsen eintrug. Die Verbindung entwickelte mit verdünnten Säuren reinen, wasserstofffreien Arsenwasserstoff; vergl. auch SOUBEIRAN, *Ann. chim. phys.* [2], 23, 307 und 43, 207.

resp. feinen metallischen Verteilung möglichst analogen Zustand überführte.

Zur Entscheidung der Richtigkeit dieser Annahme brachte man in den Rundkolben oben beschriebenen Apparates außer 30 g pulverisierten¹ Zinks 20 ccm einer einprocentigen Arsenik-Lösung welche 0.119 g reines Arsentrioxyd enthielten.² Das erste Absorptionsgefäß wurde wieder mit Silberlösung 1 : 50 beschickt, das zweite und auch das dritte mit Silberlösung 1 : 10. Mittelt des Tropftrichters liefs man, nachdem der Apparat zusammengefügt worden wie vorher Salzsäure (1 : 1) zufliefsen, erwärmte bis zur völligen Auflösung des Zinks und leitete schliesslich arsenfreien Wasserstoff durch den Apparat. Die Titration des Inhaltes der Absorptionsgefäfsse erforderte, nach der Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Chlornatrium u. s. w., aber nur 38.4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung was 0.190 g arseniger Säure entspricht; es waren somit beinahe 5 Procent des ursprünglich vorhandenen Arsens in dem Rundkolben zurückgeblieben, ein Resultat, welches die früher gewonnenen anderer Autoren bestätigt.³

Nun kam der entscheidende Versuch, welcher in gleicher Weise mit 20 ccm der einprocentigen Arsenik-Lösung und 30 g pulverisierten Zinks ausgeführt wurde. Als nach etwa einstündigem Erwärmen die Wasserstoffentwicklung ziemlich träge geworden war fügte man durch den Tropftrichter ein solches Mittel zum Kolbeninhalt hinzu, das jenen „der Verbindung resp. feinen metallischen Verteilung möglichst analogen Zustand“ des Arsens herbeiführen

¹ Zink läfst sich bekanntlich bei 205° leicht pulverisieren. Es wurde das Zink deshalb in diesem Zustande verwendet, weil auch seine Beschaffenheit auf die Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff einen Einfluss ausüben konnte.— Sowohl das zu den Versuchen benutzte chemisch reine Zink, als auch die Salzsäure wurden vor jedem Versuch genau auf etwaigen Arsengehalt untersucht und beide Substanzen erwiesen sich so gut als arsenfrei. (Vergl. weiter unten.)

² Es war 1 g käuflicher arseniger Säure in 100 ccm Wasser aufgelöst worden. 20 ccm dieser Lösung verbrauchten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung 40.2 ccm derselben, entsprechend einem Gehalte von 0.199 g reinen Arsentrioxydes.

³ Zwei weitere Versuche, bei welchen man auf das Zink die mit Salzsäure versetzte Arseniklösung durch den Tropftrichter zufliefsen liefs und die letzten Anteile des Zinks unter Durchleiten von Wasserstoff löste, ergaben ein etwas günstigeres Resultat; immerhin blieben aber noch gegen 4% arseniger Säure im Rundkolben zurück.

solte, nämlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür.¹ In demselben Moment, in welchem diese in die klare Flüssigkeit des Rundkolbens eintropfte, entstand sofort eine Trübung, dann eine dunkle Fällung; beides, Trübung und Fällung, verschwand nach einigen Minuten, nachdem man zur Belebung der Wasserstoffentwicklung etwas Platinchlorid zugesetzt hatte, und die Flüssigkeit zeigte wieder ihr vorheriges Aussehen. Hierauf wurde noch ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt und dann die gleiche Zeitdauer ein Strom arsenfreien Wasserstoffs durch den Apparat geleitet. Jetzt ergab die Titration des Inhaltes der Absorptionsgefäße genau 0.199 g arsenige Säure, indem 40.2 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung zur Überführung derselben in Arsensäure notwendig waren; auch zeigte bei näherer Prüfung der Rückstand im Rundkolben keine Spur von Arsenreaktion.

Daraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die oben gemachte Annahme richtig ist, obwohl es sich denken läßt, daß das Zinnchlorür, abgesehen von seiner Fähigkeit, Arsen in höchst fein verteiltem metallischen Zustande niederzuschlagen, auch noch katalytisch wirkt, indem in der Flüssigkeit fortwährend Zinnchlorür regeneriert wird. Die Wirkungsweise desselben findet übrigens eine weitere Erklärung durch folgende Beobachtung: Es wurde wie gewöhnlich gearbeitet und, als das Zink im Rundkolben grolsenteils gelöst war, Zinnchlorürlösung, enthaltend 1 resp. 2 g metallisches Zinn,² langsam durch den Tropftrichter hinzufliessen lassen. Das Zinn schied sich dabei nach und nach ziemlich rasch als schwammige Masse ab, welche auch auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nur schwierig sich löste, leicht aber durch Hinzufügen von etwas Platinchlorid unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zur Lösung gebracht werden konnte. Diese schwammigen Massen nahm man zur näheren Prüfung aus der Flüssigkeit heraus und wusch sie mit destilliertem Wasser; es zeigte sich nun, daß sie die Hauptmenge des noch in der Flüssigkeit vorhandenen Arsens aufgenommen hatten, so daß letztere nur Spuren davon enthielt. Ob in diesem Fall wirklich eine „Verbindung“ des sich abscheidenden Arsens mit dem schwammig niederfallenden Zinn zu Arsenszinn stattfindet, oder ob dasselbe in „feiner metallischer Verteilung“ in dem Zinnschwamm vorhanden ist, möge dahingestellt bleiben.

¹ Dieselbe wurde erhalten durch Auflösen von arsenfreiem Stanniol in konzentrierter Salzsäure.

² Absichtlich wurden diese verhältnismäßig großen Mengen von Zinnchlorür zum Versuch verwendet, um das Beobachten zu erleichtern.

Bei einem Kontroll-Versuche wurden nachfolgende Bedingungen eingehalten. Da nämlich das Arbeiten mit oben beschriebener Apparate die Unbequemlichkeit darbot, daß das Hinzufügen von Flüssigkeiten durch den Tropftrichter in den erhitzten Rundkolben nur mit äußerster Vorsicht geschehen konnte, um ein durch die momentane Abkühlung hervorgerufenen Zurücksteigen zu verhindern so wurde nach dem Rundkolben, welcher jetzt 300 ccm Inhalt besaß, eine Woulffsche Flasche von 150 ccm Inhalt eingeschaltet deren Gaszuleitungsrohr mit einem Bunsenschen Ventil oder einer gläsernen Kugelventil versehen war. Dadurch wurde ein Zurücksteigen zur Unmöglichkeit gemacht, und es war nicht mehr notwendig das Funktionieren des Apparates fortwährend zu beobachten. Die Woulffsche Flasche stand noch mit drei Vorlagen von 100 ccm Inhalt in Verbindung; sämtliche enthielten Silberlösung 1 : 50 und zwar die Woulffsche Flasche so viel, als dem zum Versuch dienenden Arsen entsprach. Ferner wurde die Vorsichtsmaßregel angewendet, daß man durch den Tropftrichter alle Flüssigkeiten in den Rundkolben mittelst darauf drückenden Wasserstoff zum Einfließen brachte, wodurch ein etwaiges Aufsteigen von Gasblasen im Tropftrichter von vornherein ausgeschlossen war.

Indem nun das zum Versuch benutzte Zink¹ bei genauer Prüfung einen minimalen Arsen-Gehalt hatte erkennen lassen, so wurde dieser zunächst im Apparate bestimmt. 30 g des Zinks ergaben einen Arsen-Gehalt von 0.00375 Procent, entsprechend den 0.3 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung, die bei der Titration des Inhaltes der Vorlagen verbraucht wurden. Wenn man daher wieder 20 ccm der einprocentigen Arsenik-Lösung, welche bei der Titration wie früher 40.2 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung erforderten, im Apparate mittelst 30 g des Zinks als Arsenwasserstoff verflüchtigte, mußte die Titration der Vorlagen nach Abscheidung des überschüssigen Silbers u. s. w. ein Plus von 0.3 ccm Titerflüssigkeit aufweisen. Dies war auch in dem That der Fall. Denn es wurden beim Titrieren verbraucht 40.47 ccm somit gefunden 40.17 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung.² Damit wäre als die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

¹ Es war das also nicht dasselbe Zink, wie das zu den ersten Versuche verwendete, da letzteres aufgebraucht worden.

² Eine sorgfältige Prüfung des Inhaltes vom Rundkolben zeigte nach beendeter Versuch vollkommene Abwesenheit von Arsen. — Auch bei diesem Versuche war Zinnchlorür aus 1 g Zinn, als die 30 g Zink grolsenteils gelöst waren, zugefügt um das ausgeschiedene schwammige Zinn mit Platinchlorid in Lösung gebracht worden.

Es sollen übrigens noch weitere Versuche angestellt und die Methode namentlich daraufhin untersucht werden, ob dieselbe für eine Trennung des Arsens vom Antimon resp. zu einer Bestimmung beider Elemente nebeneinander eventuell verwertbar ist: während Arsenwasserstoff mit verdünnter Silberlösung reagiert unter Bildung von arseniger Säure und Abscheidung von metallischem Silber, fällt bekanntlich Antimonwasserstoff aus verdünnter Silberlösung, auch wenn die Konzentration derselben nur 1 : 80 beträgt, lediglich schwarzes Antimonsilber aus, auf welcher Eigenschaft die Trennung der beiden Elemente sich begründen ließe.

Dieser tiefgreifende Unterschied im Verhalten beider Wasserstoffverbindungen gegen verdünnte Silberlösung ist auch von Interesse für die Theorie. Wenn man bedenkt, daß bei den Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Elemente N, P, As, Sb, also in N_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 der saure Charakter immer mehr abnimmt, mit höherem Atomgewicht desto basischere Eigenschaften sich bemerkbar machen, und daß bei den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, also bei NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 das Verhalten gerade ein umgekehrtes ist, so liegt es nahe dem Antimonwasserstoff schwach saure Eigenschaften zuzuschreiben, was in der Einwirkung auf verdünnte Silberlösung klaren Ausdruck findet. Für die Auffassung des Antimonwasserstoffs als schwache Säure — und zwar ist er eine schwächere Säure als Schwefelwasserstoff — spricht auch sehr das Vorkommen von Antimonsilber in der Natur, während Arsensilber weder chemisch¹ noch als Mineral² bekannt ist.

Die oben beschriebene Methode bietet nun ein einfaches Mittel dar zur quantitativen Bestimmung des Arsens und hat namentlich Wichtigkeit für die Toxikologie, da bei forensischen Untersuchungen das Arsen fast ausschließlich nach der MARSHSchen Probe nachgewiesen wird.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

¹ Arsenwasserstoff bildet lediglich die gelbe Doppelverbindung, $AsAg_3 \cdot 3NO_3$, aber auch nur dann, wenn man ihn mit sehr konzentrierter Silberlösung (1 : 1) zusammenbringt; übrigens wird diese gelbe Doppelverbindung schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. — HAUTEFEUILLE und PERRY sprechen allerdings, *Compt. rend.* 98, 137, von einem Arsensilber, ohne aber anzugeben, wie sie dasselbe dargestellt haben; da dieses Arsensilber von ihnen höchst wahrscheinlich durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Silber erhalten wurde, so ist es für obige Betrachtungsweise, die sich mit der Bildung der Verbindung auf nassem Wege beschäftigt, vollkommen irrelevant.

² Vergl. KENNIGOTT, *Wien. Akad. Ber.* 10, 180.

Über die Einwirkung metallischen Molybdäns und Wolframs auf Lösungen von Silber, Gold und anderen Metallen.

Von

EDGAR F. SMITH.

Wenn metallisches Molybdän, welches durch Reduktion von Molybdäntrioxyd in einem Wasserstoffstrom unter starker Erhitzung dargestellt war, zu einer Lösung von salpetersaurem Silber gegeben wird, tritt sofort eine Abscheidung von glänzenden metallischen Silberblättchen ein, und die Lösung trübt sich infolge der Abscheidung von Molybdänsäure. Um dies zu verhindern, wurde zu der Lösung des salpetersauren Silbers in Wasser Ammoniak gefügt und das erhaltene Silberoxyd in geringem Überschuss von Ammoniak aufgelöst. Bei Eintragen des Molybdäns in die auf diese Weise hergestellte Lösung löste es sich fast augenblicklich auf, und ein reichlicher Niederschlag von Silber schied sich aus, welcher beim Reiben an den Seiten des Becherglases mittelst eines Glasstabes hohen Glanz zeigte, sofort niederfiel und beim Stehenlassen eine krystallinische Struktur annahm. Folgende Bestimmung beweist, daß der auf diese Weise erhaltene Silberniederschlag quantitativ ist:

1. 0.1044 g metallischen Molybdäns wurde zu einer Lösung salpetersauren Silbers in Wasser gegeben, welche etwa ein Gramm Silber und genügend Ammoniak enthielt, um das Silberoxyd niederzuschlagen und zugleich aufzulösen. Zu dieser Lösung wurden 40 cc destillierten Wassers gegeben und die Mischung vier Stunden stehen gelassen. Der entstandene Silberniederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Derselbe wog 0.7005 g.

$$0.1044 \div 96 = .00108 = 1$$

$$0.7005 \div 108 = .00648 = 6.$$

Diesem Verhältnis gemäß sollten 0.1044 g Molybdän 0.7047 g Silber niederschlagen. Der Unterschied zwischen dem in diesem Falle erhaltenen Resultat und der theoretischen Zahl beträgt also 0.5%.

Bei zwei weiteren angestellten Bestimmungen wurde das Silber zunächst als Chlorsilber niedergeschlagen, das Präcipitat gewaschen und dann in Ammoniak aufgelöst. In folgendem sind die Einzelheiten des Verfahrens angegeben:

2. 0.1035 g metallischen Molybdäns zu einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gegeben, welche mit 3 ccm Ammoniak im Überschufs und 60 ccm Wasser versetzt war, ergaben 0.6926 g metallischen Silbers:

$$0.1035 \div 96 = .00107 = 1$$

$$0.6926 \div 108 = .00641 = 6$$

$$\text{Mo} : 6\text{Ag} = 0.1035 : \times (= 0.6986 \text{ g}).$$

3. 0.1032 g Molybdän wurden zu einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gegeben — letzteres in gerade genügender Menge, um das Chlorsilber in Lösung zu halten — und dann mit 50 ccm Wasser verdünnt. Der erhaltene Silberniederschlag wog 0.6937 g. Dieses Resultat ergibt ebenfalls das Verhältnis — $1\text{Mo} : 6\text{Ag}$, und die dem zugefügten Molybdänquantum entsprechende Silbermenge würde 0.6966 g betragen.

In der ersten Bestimmung (1) wirkte das Molybdän mit einer Wertigkeit von sechs, ebenso in 2 und 3, und da diese letzteren das Silber als Chlorsilber enthielten, ging das Molybdän wahrscheinlich als Hexachlorid (MoCl_6) in Lösung. Diese Annahme scheint um so mehr gerechtfertigt, als das Molybdän aus Lösungen von Goldchlorid das Gold sofort niederschlägt, und die Bestimmungen, in welchen das niedergeschlagene Gold gewogen wurde, das Verhältnis $1\text{Mo} : 2\text{Au}$ ergaben. Die über dem niedergeschlagenen Silber stehende Flüssigkeit, in welcher letzteres als Chlorid gegenwärtig ist, nahm eine bräunliche Färbung an, und die Farbe der Lösung, aus welcher das Gold niedergeschlagen wurde, ging von einer gelben in eine tiefbraune Färbung über.

Fein verteiltes Wolfram, welches ebenfalls durch die Reduktion des Oxyds in Wasserstoffstrom dargestellt worden war, schlug das Silber aus einer Lösung des Nitrats, welche einen geringen Überschufs von Ammoniak enthielt, sofort, und zwar vollständig nieder. Bei den zwei ersten Bestimmungen wurden die Lösungen sieben Stunden lang stehen gelassen, ehe das gefällte Silber abfiltriert wurde. Das erhaltene Metall war von völlig weißer Farbe.

1. 0.1037 g metallischen Wolframs schlugen nieder 0.3657 g Silber:

$$0.1037 \div 184 = .00056 = 1$$

$$0.3657 \div 108 = .00337 = 6$$

$$\text{W} : 6\text{Ag} = 0.1037 : \times (0.3652 \text{ g}). \quad \text{Gefunden: } 0.3657.$$

2. 0.1030 g metallischen Wolframs gaben 0.3614 g Silber. Dem Verhältnis $1 : 6$ gemäß sollte das erhaltene Silber ein Gewicht von 0.3627 g gegeben haben.

3. 0.1037 g Wolfram wurden zu einer Lösung von salpetersaurem Silber gegeben, welche aufser dem zur Fällung und Lösung des Silberoxyds nötigen Ammoniak 10 ccm des letzteren und 20 ccm destillierten Wassers enthielt. Der erhaltene Silberniederschlag wog 0.3653 g. Berechnet $\text{Ag} = 0.3652$ g.

4. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers (Silbergehalt 0.6000 g), 10 ccm Ammoniak im Überschufs und 20 ccm Wasser ergaben 0.3617 g Silber.

5. 0.2074 g Wolfram, 20 ccm salpetersauren Silbers, 20 ccm Ammoniak im Überschufs und 40 ccm Wasser ergaben 0.7314 g Silber. Berechnet 0.7304 g Silber.

6. 0.2073 g Wolfram ergaben, unter sonst gleichen Bedingungen wie in 5, 0.7267 g Silber statt 0.7300 g berechnet.

7. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers, 10 ccm Ammoniak im Überschufs und 25 ccm Wasser gaben 0.3661 g Silber statt 0.3652 g.

8. 0.1037 g Wolfram, 10 ccm salpetersauren Silbers, 3 ccm Ammoniak im Überschufs und 20 ccm Wasser gaben 0.3645 g Silber statt 0.3652 g.

Es wurden zwei weitere Bestimmungen mit diesem Metall und Silber gemacht, das letztere zunächst als Chlorsilber gefällt, gründlich mit Wasser gewaschen und dann in gerade genügender Menge Ammoniak gelöst, worauf die Lösung mit Wasser verdünnt wurde.

9. 0.1012 g Wolfram schlugen 0.3576 g Silber nieder. Berechnet 0.3564 g.

10. 0.1024 g Wolfram schlugen 0.3592 g Silber anstatt 0.360 g desselben nieder.

Metallisches Wolfram schlug Gold nur sehr langsam aus seinen Chloridlösungen nieder; in einer alkalischen Lösung bildete sich ein Niederschlag jedoch viel schneller.

Da eine Verunreinigung sowohl von Wolfram als Molybdän durch Stickstoff nicht ausgeschlossen war, insofern beide Metalle als Ammonsalz dargestellt waren, beabsichtigen wir eine Wiederholung der Versuche mittelst auf anderem Wege erhaltener Metalle, um das Verhältnis von Silber und Gold zu den beiden Metallen endgültig festzustellen.

Wolfram und Molybdän wirken nicht ein auf neutrale, alkalische oder saure Lösungen von salpetersaurem Blei.

Wenn Molybdän zu einer neutralen Lösung von Quecksilberchlorid gegeben wird, entsteht sofort ein Niederschlag von weissem

Quecksilberchlorür, welcher beim Stehenlassen, mit dem Metall im Überschufs, langsam in metallisches Quecksilber übergeht.

Metallisches Wolfram reduziert Quecksilberchlorid nur sehr langsam zu Quecksilberchlorür.

Molybdän schlug aus einer Lösung von Jodkaliumquecksilber in Gegenwart von Natriumhydroxyd allmählich graues Quecksilber nieder. Wolfram verursachte unter gleichen Bedingungen eine ähnliche, aber unvollständige Reduktion des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür.

Wenn Molybdän zu einer Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul gegeben wird, so schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit nimmt eine tiefblaue Färbung an. Bei Anwendung von Wolfram war diese Reduktion äufserst unvollständig oder trat gar nicht ein.

Molybdän, sowie Wolfram schlugen beide metallisches Kupfer aus Kupfersalzlösungen nieder, wiewohl die Ausscheidung keine vollkommene war. Lösungen von Wismuth oder Cadmium blieben in Gegenwart beider Metalle unverändert, während Platin-, Palladium- und Rhodiumchlorid nur teilweise von denselben reduziert wurden.

Universität von Pennsylvanien, Philadelphia.

Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium.

Von

WILLIAM S. LORIMER und EDGAR F. SMITH.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die Fällung des Cadmiums aus Lösungen von Kali-Cadmiumcyanid durch den elektrischen Strom eine vollständige ist. Ausserdem ist Cadmiumoxyd in Cyankalium löslich. Wir schlossen aus diesem Verhalten, daß durch Vereinigung obiger Reaktionen eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Atomgewichts von Cadmium festgestellt werden könne, die zu einem direkten Vergleich des niedergeschlagenen Metalls mit Sauerstoff führen würde. Um die Methode zu prüfen war die Darstellung chemisch reinen metallischen Cadmiums eine Notwendigkeit. Das eingeschlagene Verfahren war folgendes: Ein Pfund käuflichen Cadmiums in Stangenform wurde mittelst Salpetersäure in einer geräumigen Porzellanschale aufgelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich beim Abkühlen ein fester Kuchen von krystallisiertem, salpetersaurem Cadmium bildete. Derselbe wurde zerkleinert, in einem Porzellanmörser leicht zerrieben und dann geprefst, um ihn von anhängender Säure zu befreien. Das trockene Salz wurde in heißem Wasser aufgelöst, in eine Porzellanschale filtriert und die Lösung wiederum auf dem Wasserbade eingedampft. Zwei Drittel des vorhandenen salpetersauren Cadmiums krystallisierte über Nacht von der Lösung aus. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen abgossen und die Krystallmasse zerkleinert und getrocknet, wie zuvor angegeben. Ein Teil des trockenen salpetersauren Cadmiums wurde in Wasser aufgelöst, so daß 10 ccm der Lösung nahezu ein Gramm Metall enthielten. Dieses Volumen der Lösung wurde in eine Platinschale gebracht, drei und ein halb Gramm kaustischen Kalis hinzugegeben und die Mischung mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. Ein elektrischer Strom, welcher etwa 3 ccm elektrolytischen Gases in der Minute entwickelte, wirkte auf die Lösung in der Kälte ein, bis nahezu 70% des vorhandenen Metalles gefällt waren. Der metallische Niederschlag wurde mit heißem und kaltem Wasser gewaschen, getrocknet

und gewogen. Schliesslich wurde der Niederschlag in chemisch reiner Salpetersäure aufgelöst, welche mittelst wiederholter Destillation der reinsten Salpetersäure, unter Zusatz von Schwefelsäure, dargestellt worden war. Die gereinigte Säure war chlorfrei und hinterliess beim Verdampfen keinen Rückstand. Durch Wiederholung des obigen Verfahrens wurden etwa siebenundzwanzig Gramm metallischen Cadmiums gewonnen. Letzteres wurde im physikalischen Laboratorium der Universität spektroskopisch untersucht und seine Reinheit konstatiert.

Das aus reinem Metall dargestellte salpetersaure Cadmium wurde aufgelöst und die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu Syrupdicke eingedampft. Ein spektroskopisch untersuchter Teil dieser Lösung erwies sich als völlig frei von irgend einer Beimischung. Der Rest der Lösung wurde in einer geräumigen Porzellanschale (von zwanzig Liter Inhalt) mit Wasser stark verdünnt, mit etwas Ammoniak versetzt und mit chemisch reinem, kohlensaurem Ammoniak im Überschuss gemengt, um das Cadmium niederzuschlagen. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte, goss man die darüberstehende Flüssigkeit ab, dekantierte den Niederschlag viermal, und zwar wurden bei jedem Aussüßen fünf Liter Wasser verwendet. Das kohlen saure Cadmium brachten wir sodann auf ein Filter, welches vorher auf seiner ganzen Fläche mit einem grossen Achatpistill geglättet worden war. Der Niederschlag wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und in völlig trockenem Zustande vom Filter getrennt, ohne jedoch die am Filter anhaftenden Teile abzulösen. Nachdem das kohlen saure Cadmium in einem geräumigen Achatmörser zu einem Pulver zerrieben war, erhitzte man dasselbe in Portionen in einem grossen Platintiegel, bis das Gewicht konstant blieb. Der Tiegel wurde bei diesem Verfahren auf eine Asbestplatte gestellt, welche fünf Zoll im Quadrat mass und in der Mitte eine runde Öffnung hatte, in welche der Tiegel genau passte. Dieses Verfahren wurde eingeschlagen, um dem reduzierend wirkenden Einflusse der Flammengase auf das Cadmiumoxyd vorzubeugen. Das auf diese Weise durch wiederholtes Erhitzen der verschiedenen Portionen von kohlen saurem Cadmium dargestellte Cadmiumoxyd wurde in eine trockene, wohlverschlossene Flasche gebracht, welche während der Zeit, da die Bestimmungen gemacht wurden, im Gehäuse einer Wage aufbewahrt wurde. Teile dieses Oxydes, welches nun für seinen Zweck als genügend rein betrachtet werden konnte, lösten wir in reiner Salzsäure auf und unterwarfen

die erhaltene Lösung der Spektralanalyse, welche jedoch die Abwesenheit irgendwelcher etwa beigemenigten Metalle ergab.

Das zur Lösung des Cadmiumoxydes verwandte Cyankalium wurde sorgfältig untersucht und spektroskopisch geprüft, erwies sich jedoch als frei von Metallen mit Ausnahme von Kalium und Natrium.

Bei den Fällungen wurden Platinschalen von siebzig Gramm Gewicht verwendet. Dieselben wurden getrocknet, dann in Trockenschalen gestellt und, nach Verlauf einer Stunde, vermittelst Platinzangen auf die Wagschalen gebracht und gewogen. Das Oxyd wurde dann in dieselben eingeführt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Die Lösung des Oxyds in Cyankalium erwärmte man gelinde und fügte destilliertes Wasser hinzu, bis das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 ccm betrug. Ein Strom von zehn „Crowfoot“-Elementen wirkte dann auf diese Lösung während Zeitperioden ein, welche zwischen zwanzig und dreißig Stunden schwankten. Um die Fällung vollständig zu machen, wurde das Volumen der Flüssigkeit vergrößert (durch Wasserzugabe) und zwei Bunsen-Elemente eine halbe bis ganze Stunde lang in den Strom eingeschaltet. Als kein weiterer Metallniederschlag bemerklich war, wurde der Cadmiumniederschlag, ohne Stromunterbrechung, mit kaltem Wasser (einem Liter) vermittelst eines Hebers und gleichzeitigen Nachgießens von Wasser aus einem Becherglase gewaschen. Hierauf wurde der positive Pol schnell abgelenkt, die Lösung abgegossen und der Niederschlag weiter gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Das Wägen führte man etwa eine Stunde später aus. Das bei der Absonderung des Metalles erhaltene Filtrat wurde jedesmal vermittelst Schwefelwasserstoffs auf Cadmium geprüft, und zwar durch stundenlanges Einleiten des Gases in die warme Lösung und ein- oder zweitägiges Stehenlassen derselben. Nachdem man das auf elektrolytischem Wege gewonnene Cadmium gewogen, löste man dasselbe auf und prüfte die erhaltene Lösung vermittelst des Spektroskops; das Spektrum zeigte jedoch nur Cadmiumlinien.

Das oben beschriebene Verfahren wurde bei allen Bestimmungen eingehalten. Die nach dieser Methode erreichten Resultate sind in folgendem angegeben:

	Gewicht des Cadmiumoxyds	Gewicht des gew. Cadmiums	Berechnetes Atomgewicht
1.	0.34767 g	0.30418 g	111.908
2.	0.41538 "	0.36352 "	112.156
3.	1.04698 "	0.91618 "	112.148
4.	1.04066 "	0.91500 "	111.924
5.	1.26447 "	1.10649 "	112.064
6.	0.78493 "	0.68675 "	111.917
7.	0.86707 "	0.75884 "	112.182
8.	0.67175 "	0.58785 "	112.105
9.	1.44362 "	1.26329 "	112.087
			Atomgewicht im Durchschnitt = 112.055
Maximum	112.182		
Minimum	111.908		
	0.274		

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde 16 als das Atomgewicht von Sauerstoff angenommen. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum berechnet. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Universität von Pennsylvanien, Philadelphia.

Studien über die verschieden gefärbten Salpetersäuren.¹

Von

L. MARCHLEWSKI.

Mit drei Figuren im Text.

Für die Erklärung der Färbungen der Salpetersäure weist die Literatur fast gar kein experimentelles Material auf, es wird aber dennoch allgemein die Ursache der Färbungen einfach auf das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds zurückgeführt, wobei die Schlüsse a priori aus den physikalischen Eigenschaften (speciell der Farbe) der Lösungen und der sie augenscheinlich erzeugenden Stickoxyde gezogen werden.

Die verschiedenen Färbungen entstehen bekanntlich, wenn man zu konzentrierter, rauchender, roter Salpetersäure allmählich Wasser hinzusetzt. Man beobachtet zuerst eine grüne Färbung, dann eine blaue und schliesslich verschwindet die Färbung vollständig. Kehrt man den Versuch um, d. h. setzt man zu Wasser rauchende, rote Salpetersäure, so treten die erwähnten Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein, d. h. es entsteht erst eine blaue, dann eine grüne Färbung.

Dieser Farbenwechsel wird bisher auf folgende Weise erklärt:² Die Untersalpetersäure der roten Säure wird durch den Zusatz von Wasser in der Weise zersetzt, dass sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, das zugesetzte Wasser genügt jedoch nicht, um sämtliche Untersalpetersäure zu zersetzen, und das Gemisch enthält neben Untersalpetersäure, herrührend von der konz. rauchenden Salpetersäure, — salpetrige Säure, entstanden durch die erwähnte Spaltung der Untersalpetersäure. Nimmt man nun an, dass diese Stickoxyde auf keine Weise von der Salpetersäure beeinflusst werden, und dass dieselben in dieser Lösung die charakteristischen Färbungen d. h. die salpetrige Säure eine blaue, die Untersalpetersäure eine rotbraune beibehalten, so muss das Gemisch dieser beiden Stickoxyde resp. die ganze Lösung die Kombinationsfarbe besitzen, d. h. eine grüne. Wird nun die Wassermenge grösser, so kommt die Zersetzung der Untersalpetersäure immer mehr und mehr zur Geltung,

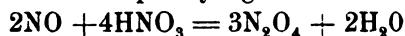
¹ (Vorläufige Mitteilung erschien in den *Berl. Ber.* [1891], 3271.)

² GRAHAM—OTTO's *Lehrb. der anorg. Chem.* 2, 176.

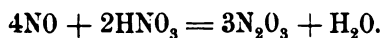
schliesslich ist gar keine Untersalpetersäure mehr in Lösung vorhanden und es resultirt eine blaue Farbe, was sehr natürlich ist, da eine Lösung von salpetriger Säure und Salpetrigsäureanhydrid selbst auch diese Farbe besitzen.

Ganz ähnliche Farbenwechsel lassen sich beim Einleiten von Stickoxyd in Salpetersäure beobachten. Eine Säure von spec. Gew. 1.25 besitzt nach der Behandlung mit Stickoxyd eine blaue Färbung, eine Säure von spec. Gew. 1.35 eine grüne Färbung, während eine konzentriertere (spec. Gew. 1.48—1.50) rotbraun wird. Die Konzentrationsverhältnisse in Bezug auf die entstandenen Farben sind also dieselben, wie bei der oben beschriebenen Art der Darstellung der verschiedenen Farben und kann daher auch hier der Farbenwechsel auf nämliche Art erklärt werden.

Beim Einwirken von Stickoxyd auf konzentrierte Säure entsteht vorzugsweise Stickstoffperoxyd gemäfs der Gleichung:



während bei mehr verdünnter Säure vorwiegend Stickstofftrioxyd gebildet wird:



Sind die Verhältnisse in der That so, wie sie eben auf Grund von aprioristischen Betrachtungen beschrieben worden sind, so sollte man glauben, dafs ein strenger Beweis dafür leicht gegeben werden könne. Das verschiedene Verhalten der Stickoxyde gegen Schwefelsäure scheint uns ein Mittel zu geben, dieselben nebeneinander nachzuweisen.

Salpetrige Säure giebt bekanntlich mit konzentrierter Schwefelsäure reine Nitrosylschwefelsäure, während Untersalpetersäure gleiche Molekeln, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure liefert.¹⁾ Leitet man daher die aus den gefärbten Säuren ausgetriebenen Gase durch Schwefelsäure und untersucht die gebildete Nitrose in Bezug auf Gesamtstickstoff und Sauerstoff, so hat man Anhaltspunkte für den Nachweis der salpetrigen Säure, Untersalpetersäure resp. deren Gemisches in der Nitrose oder in den aus der gefärbten Säure ausgetriebenen Gasen. Das oben beschriebene Verhalten der Stickoxyde zu konzentrierter Schwefelsäure wurde auch bei der Untersuchung der verschiedenen, gefärbten Säuren ausgenutzt. Die Säuren werden durch einen Kohlensäurestrom in der Kälte entfärbt und die aus-

¹ LUNGE: Ueber das Verhalten der Unterschweifelsäure zu Schwefelsäure. Berl. Ber. (1882). 438.

getriebenen Gase in reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Die Konstruktion des Apparates, in welchem die erwähnte Operation ausgeführt worden war, vermied ein Überspritzen der, durch den Kohlensäurestrom wallenden, Säure. Überdies wurde dafür Sorge getragen, daß der Apparat vor dem eigentlichen Entfärbungsprozefs keine Luft mehr enthielt.

Die auf diese Weise erhaltenen Nitrosen wurden dann einerseits, zum Zwecke der Gesamtstickstoffbestimmung, im LUNGE'schen¹ Gasvolumeter untersucht und andererseits mit Kaliumpermanganat titirt, wobei die Vorschriften von LUNGE² exakt inne gehalten wurden.

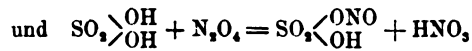
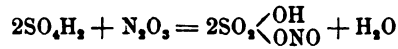
Die verschieden gefärbten Säuren wurden durch Behandlung von chemisch reiner Salpetersäure, deren Reinheit in Bezug auf niedrigere Stickoxyde mit dem GRIESSchen, von HOSWAY und LUNGE modifizierten Reagens geprüft wurde, mit Stickoxyd, gasförmigem Stickstofftrioxyd und Stickstoffdioxyd erhalten. Ersteres gewann man auf gewöhnliche Art durch Zersetzung einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 durch Kupfer und Reinigung mittelst konzentrierter Schwefelsäure, die salpetrige Säure aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1.35 spec. Gew., die Untersalpetersäure schliesslich durch Erhitzung von scharf getrocknetem Bleinitrat.

Die bei der Untersuchung der verschiedenen Nitrosen erhaltenen Resultate teile ich nachfolgend tabellarisch geordnet mit. Die erste vertikale Spalte der Tabelle enthält die Bezeichnung des Gases, durch welches die Färbung verursacht wurde, die zweite die Konzentration der Säure, die dritte die Färbung derselben und schliesslich die letzte das Verhältnis der auf titrimetrischem Wege gefundenen Menge Stickstoff zu der auf gasvolumetrischem ermittelten. Im Falle das genannte Verhältnis gleich 1 ist, enthält die untersuchte Nitrose nur Nitrosylschwefelsäure und die entsprechende gefärbte Säure nur salpetrige Säure; ist das Verhältnis kleiner, so enthält die geprüfte Nitrose neben Nitrosylschwefelsäure Salpetersäure und die entsprechende gefärbte Säure ein Gemisch von Untersalpetersäure und salpetriger Säure; ist schliesslich das Verhältnis gleich 0.5, so enthält die entsprechende Säure nur Untersalpetersäure.

Das Gesagte wird durch die folgenden beiden Gleichungen erläutert:

¹ *Berl. Ber.* (1890) 440.

² *Taschenbuch für Sodaindustrie* 114.



1. NO	1.210	blau	1.002
2. NO	1.275	blaugrün	1.008
3. NO	1.375	grün	0.808
4. NO	1.400	dunkelgrün	0.921
5. NO	1.500	rotbraun	0.551
6. N ₂ O ₄	1.210	blau	1.010
7. N ₂ O ₄	1.275	blaugrün	1.004
8. NO ₂	1.275	grün	1.001

Die erhaltenen Resultate, wie sie eben geschildert wurden, sprechen durchaus nicht für die oben erwähnte Erklärung der Ursache der verschiedenen Färbungen. Sie zeigen zwar, daß die blauen Lösungen wirklich nur salpetrige Säure zu enthalten scheinen; anderseits lehren aber auch die Versuche, daß die Nitrosen, erhalten durch bekannte Behandlung der grünen und blaugrünen Säuren, welche der in Rede stehenden Theorie gemäß Untersalpetersäure und salpetrige Säure enthalten müßten, in der That nur salpetrige Säure oder doch daneben nur äußerst wenig Untersalpetersäure enthalten. Besonders der Versuch No. 8 ergab ein Resultat, welches vollständig im Widerspruche mit der bisherigen Auffassungsweise der verschiedenen Färbungen steht, und es erwies sich als notwendig, auch nach anderen Stickoxyden zu suchen.

Die Methode der Untersuchung, wie sie bis jetzt geführt wurde, konnte natürlich nur Aufschluß über das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds geben, andere Oxyde des Stickstoffs aber nicht nachweisen. Stickoxyd konnte beispielsweise in den gefärbten Säuren vorhanden sein und durch die Vorlage streichen, ohne absorbirt zu werden (natürlich nur wenn kein oder zu wenig Stickstoffperoxyd zugegen war, da bekanntlich ein Gemisch von N₂O₄ und NO mit Schwefelsäure reine Nitroxylschwefelsäure liefert).

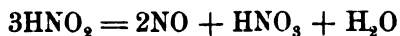
Diese Betrachtungen nötigten dazu, die gefärbten Säuren speziell auf Stickoxyd zu prüfen und es erwies sich, daß dasselbe fast bei allen Säuren auftrat. Qualitativ konnte man es leicht durch Ferrosulfatlösung nachweisen. Ich begnügte mich jedoch nicht mit einer qualitativen Probe, sondern bestimmte auch das Verhältnis des Stickoxyds zur salpetrigen Säure.

Die hierzu nötige analytische Methode war kurz folgende. Die gefärbten Säuren wurden mittelst eines Kohlensäurestromes entfärbt und die Gase durch drei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte

Waschflaschen und eine PETTENKOFER-LUNGESCHE¹ Röhre geleitet. Letztere enthielt $\frac{1}{2}$ n. stark angesäuertes Chamäleon. Der eine Bestandteil, nämlich die salpetrige Säure wurde in der konzentrierten Schwefelsäure aufgefangen, während das Stickoxyd erst durch das vorgelegte Kaliumpermanganat oxydiert wurde. Aus der Menge des verbrauchten Chamäleons wurde auf die Menge des Stickoxyds geschlossen.² Die gebildete Nitrose schliesslich wurde im Gasvolumeter untersucht. Zur Untersuchung gelangten: eine blaugrüne Lösung, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Salpetersäure von 1.275, und eine grüne, entstanden durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Säure von 1.375. In beiden Fällen konnte verhältnismässig viel Stickoxyd nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch, dass bei der letztgenannten Säure die Menge des Stickoxyds bedeutend geringer war, als bei der ersten, was mit den früher mitgetheilten Versuchen im Einklange ist. Die rein grünen Lösungen enthalten jedenfalls mehr Stickstoffperoxyd als die blaugrünen und wenn sie auch grössere Quantitäten von Stickoxyd enthielten, so könnte dasselbe dennoch nicht durch das Chamäleon angezeigt werden, da sich eben ein Gemisch von Untersalpetersäure und Stickoxyd ganz ähnlich verhält wie salpetrige Säure, d. h. in der vor dem Chamäleon vorgelegten Schwefelsäure zurückbleiben wird. Aus diesem Grunde wurden die rotbraunen Säuren erst gar nicht näher untersucht.

Ein näheres Studium der bei den oben mitgetheilten Versuchen benutzten analytischen Methode zeigte indessen, dass dieselbe nicht vollkommen einwurfsfrei ist. Es war nämlich möglich, dass das bei den dort beschriebenen Versuchen auftretende Stickoxyd nicht ursprünglich in den gefärbten Säuren vorhanden war, sondern erst bei der Entfärbung der Säuren durch einen Kohlensäurestrom erzeugt wurde.

Wässrige Lösungen der salpetrigen Säure sind bekanntlich sehr unbeständig. Die Säure zerfällt in Salpetersäure und Stickoxyd, wahrscheinlich nach dem Schema:



Neulich wurde diese Erscheinung näher von CL. MONTEMARTINI³ untersucht; es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit des Vorganges durch die bekannte Differentialgleichung der Reaktionen erster Ordnung geregelt wird.

¹ LUNGE, *Zeitschr. angew. Chem.* (1890), 567.

² LUNGE, *Taschenbuch für Sodaindustrie*, 97.

³ *Zeitschr. physik. Chem.* (1891), 93.

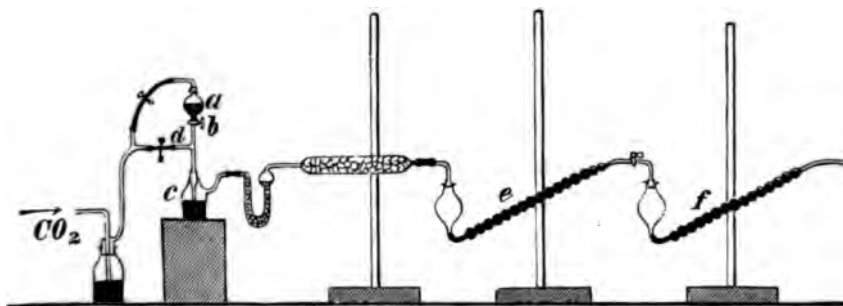
Weiterhin ist es bekannt, daß die oben erwähnte Zersetzung der salpetrigen Säure besonders leicht bei Anwesenheit von eckigen Körpern wie Glassplittern, Platinschnitzeln oder Sandkörnern vor sich geht.¹

Diese Thatsachen nötigten zu untersuchen, ob der Durchgang eines Kohlensäurestromes durch eine wässrige Lösung von salpetriger Säure nicht allein genügt, um eine beträchtliche Menge von NO zu erzeugen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden im hiesigen Laboratorium von Herrn B. LILJENSZTERN ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Der Gang derselben war folgender:

Die Lösungen der salpetrigen Säure wurden durch Einwirkung von Salzsäure von bestimmtem Gehalt auf in Wasser gelöstes Natriumnitrit hergestellt. Damit kein Überschufs an Salzsäure in der Lösung vorhanden war, welche mit der freien salpetrigen Säure, unter Bildung von freiem Chlor resp. Nitrosylchlorid reagieren konnte, welche Körper bei der späteren Behandlung der Lösungen zu Fehlern führen könnte, wurde bei einigen Lösungen die doppelte Menge Natriumnitrit angewandt.

Die Lösungen wurden sofort nach der Darstellung in den Scheidetrichter *a* des nebenbei skizzierten Apparates gebracht. Vorher



passierte durch den letzteren während längerer Zeit ein Kohlensäurestrom, der das Verdrängen der Luft zum Zwecke hatte. Nun wurde durch passende Verstellung der Quetschhähne der Druck der Kohlensäure auf die im Trichter *a* befindliche Lösung herübergelegt und durch Öffnen des Hahnes *b* die Lösung in das Kölbchen *c* hineingedrückt. Sobald dies geschehen war, liefs man den CO₂-Strom

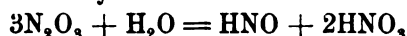
¹ FREMY, *Compt. rend.* 79, 61. GRAHAM-OTTO 2, 234.

wieder durch das Ansatzrohr *d* in den Kolben *c* streichen. Von hier gelangte der Strom in ein mit Glasperlen beschicktes U-Rohr, dann in ein horizontales mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr und von hier in die beiden vorzüglich funktionierenden Zehnkugelsorptionsröhren. Die erstere *e* enthielt konzentrierte Schwefelsäure, welche den Zweck hatte, die durch den CO₂-Strom mitgerissenen salpetrigsauren Dampf zurückzuhalten. Die zum Teil stattfindende Dissoziation der salpetrigen Säure hat hierbei keinen Einfluss, da bekanntlich die Spaltungsprodukte NO₂ und NO in Bezug auf SO₄H₂ sich wie N₂O allein verhalten. Die zweite Röhre enthielt genau titrirte angesäuertes ca. 1/2 n. Chamäleon. Durch die Analyse des letzteren konnte die Menge des aus den wässerigen Lösungen der salpetrigen Säure entwickelten Stickoxyds bestimmt werden.

Die Untersuchung der Chamäleonlösung wurde bei allen Versuchen nach 2 Stunden vorgenommen.

Es ergab sich, daß bei einer Geschwindigkeit des CO₂-Stromes von einer Blase per Sekunde etwa 5% des in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Stickstoffs in Form von Stickoxyd thatsächlich durch den CO₂-Strom fortgerissen wird.

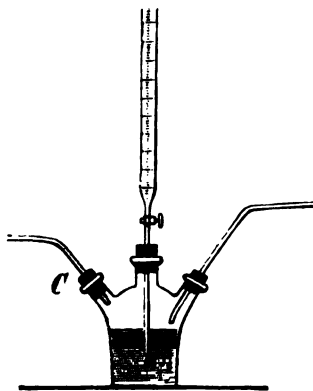
Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß bei der ähnlichen Behandlung der gefärbten Säuren ebenfalls eine analoge Spaltung der salpetrigen Säure stattfinden wird und können auf Grund der existierenden Möglichkeit einer solchen Spaltung die eingangs angeführten Versuche nicht maßgebend sein. Betrachtet man die wahrscheinlich in den blauen und grünen Säuren sich abspielenden Reaktionen etwas näher, so ergibt sich, daß die spontane Zersetzung der salpetrigen Säure, wenn solche unter den gegebenen Umständen existiert, stationär sein muß, denn wenn auch salpetrige Säure spontan in Stickoxyd und Wasser nach der Gleichung:



gespalten wird, so muß sofort eine umgekehrte Reaktion, d. h. eine Reduktion der Salpetersäure eintreten, und dieses Spiel wiederholt sich in jedem Moment; zu jeder Zeit wird man stets dieselbe Menge Salpetrigsäure-Stickstoff und dieselbe Menge Salpetersäure-Stickstoff finden. Wenn aber das oben nachgewiesene Stickoxyd thatsächlich erst durch den Akt der Kohlensäureeinwirkung entwickelt wird, so rührt es jedenfalls davon her, daß durch mechanisches Forttreiben von, wenn auch nur kleinen Mengen, Stickoxyd das Gleichgewicht immer gestört wird, indem Stickoxyd aus der Wirkungssphäre der Salpetersäure entfernt wird.

Die Lösung der Frage nach der Konstitution der gefärbten Säuren ist demnach auf dem eingeschlagenen Wege undurchführbar. Rührt das beobachtete Stickoxyd von der Spaltung der salpetrigen Säure her, so verdeckt und verwischt es den Thatsachenbestand, dank seiner Eigenschaft, mit Stickstoffdioxyd in Bezug auf SO_4H_2 so zu reagieren wie N_2O_3 selbst. Rührt hingegen Stickoxyd von einer anderen Ursache her oder spielt es wirklich eine chemische Rolle in den gefärbten Säuren, so dürfen die obigen Versuche doch nichts darüber entscheiden, wenn man sie mit den Versuchen, die an wässerigen Lösungen von HNO_3 angestellt wurden, in Parallele bringt. Ich glaube aber dennoch, auf einem anderen Wege den Nachweis führen zu können, daß das beobachtete Stickoxyd nichts mit der Konstitution der gefärbten Säuren zu thun hat, nur muß die Annahme berechtigt sein, daß wenn das an der Konstitution der Säuren vermeintlich beteiligte Stickoxyd schon durch einen CO_2 -Strom den Säuren entzogen werden kann, dasselbe auch durch Verdünnung der Säuren mit Wasser blosgelegt wird. In diesem Falle muß beim Einlaufenlassen von gefärbten Säuren in Wasser kein Stickoxyd entwickelt werden. Dieser Schluß konnte thatsächlich bestätigt werden.

Die Versuche wurden in folgendem kleinen Apparat vorgenommen. In die Glashahnbürette wurde die gefärbte Säure gebracht; die WOULDsche Flasche beschickte man mit eiskaltem Wasser und kühlte sie überdies von außen mit Eiswasser. Nun wurde die über dem Wasser befindliche Luft durch einen CO_2 -Strom aus der Flasche verdrängt und die Säure in das Wasser nach und nach fließen gelassen.



Der Tubus *c* stand mit einer SO_4H_2 enthaltenden DREHSELSchen Flasche in Verbindung und letztere mit einem mit Chamäleon beschickten Zehnkugelrohre. Diese Vorrichtung gestattete auf bekannte Art die Bestimmung des etwa über dem Wasser befindlichen, aus der Säure herkommenden Stickoxydes. Die Austreibung des Gases geschah in einer Zeit von 5 Minuten, in welcher die spontane Zerlegung der salpetrigen Säure noch nicht zur Geltung kam.

Der Versuch lehrte, daß das Chamäleon nicht verändert wird, mithin auch kein Stickoxyd vorhanden war. Infolge dessen wird

man mit ziemlicher Sicherheit annehmen können, daß Stickoxydgas in den gefärbten Säuren weder im gelösten Zustande noch als labile Verbindung mit anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs vorhanden ist.

Die störende sekundäre Bildung des Stickoxydes bei der Behandlung der roten Säuren, die angeblich nur NO_2 enthalten, mit einem Kohlensäurestrom ist nicht zu befürchten und schien es möglich, daß die ursprünglich angegebene, praktisch sehr bequeme Methode, für diese Säuren, wenigstens für die höchst konzentrierten, anwendbar sei.

Indes sind auch bei diesen Säuren die erhaltenen Resultate nicht einwurfsfrei, und zwar aus dem Grunde, daß ein Kohlensäurestrom beim Durchgang durch eine sehr konzentrierte Salpetersäure ein Teil der letzteren mitreißt, in die darauf folgende Schwefelsäure schleppt und ebenfalls zur Fälschung der thatsächlichen Verhältnisse beiträgt.

Ich glaubte durch die Anwendung einer mit Glasperlen beschickten U-Röhre und einer mit Bimsteinstücken gefüllten horizontalen Röhre¹ die Salpetersäure zurückhalten zu können. Blinde Versuche indes, die mit 98% Salpetersäure ausgeführt wurden, bei denen die Säure während 8 Stunden (also während einer Zeit, welche zur völligen Entfärbung der Säure notwendig ist) dem Kohlensäurestrom ausgesetzt war, zeigte, daß diese Vorsichtsmaßregeln nicht hinreichend sind. Es wurde infolge dessen bei dem jetzt zu beschreibenden Versuch die Entfärbung nicht ganz durchgeführt, sondern nur während 15 Minuten durch die gefärbte Säure (hergestellt aus flüssigem N_2O_4 und 98% Salpetersäure) ein ziemlich starker Kohlensäurestrom geschickt. Ganz analog wurde eine reine 98%ige Säure behandelt und die Menge der entweichenden Salpetersäure bestimmt; die Menge der letzteren wurde dann bei der Nitrose, die aus der gefärbten Säure entstand, in Rechnung getragen. Das Verhältnis des Salpetersäurerstickstoffs der Nitrose zu dem Gesamtstickstoff erwies sich = 0.5034, also gleich einem Werte, der mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hinweist, daß eine rotbraune Säure von obiger Konzentration thatsächlich nur NO_2 resp. N_2O_4 neben HNO_3 enthält. Das oben mitgeteilte Resultat ist also das einzige positive der ganzen oben mitgeteilten Untersuchung. So lange die Chemie des Stickstoffs nicht weiter fortgeschritten ist, glaube ich,

¹ Siehe Apparat Fig. 1.

dafs alle Bemühungen zur exakten Aufklärung der Konstitution der blauen und grünen Säuren vergebens sein werden. Wir kennen keine Methode, nach welcher man HNO_3 , neben NO_2 und N_2O_3 nachweisen könnte. Nur im Falle zwei der genannten Stoffe bei einander sind, ist die qualitative Bestimmung derselben möglich und die Trennung der letztgenannten zwei Stoffe von dem ersten kann nicht durchgeführt werden.

Indes glaube ich, dafs das zuletzt mitgeteilte Resultat doch ein gewisses chemisches Gewicht für die Theorie der blauen und grünen Säuren besitzt. Es scheint kaum anders möglich, als dafs das in den höchst konzentrierten Säuren vorhandene NO_2 durch zugesetztes Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure gespalten wird (wobei kein NO entwickelt wird, siehe oben), dafs also die grünen Säuren thatsächlich, im Einklang mit der physikalischen Theorie der gefärbten Säuren, NO_2 neben N_2O_3 , und die blauen N_2O_3 allein enthalten werden. Nimmt man diese Theorie an, so können die auf Seite 371 mitgeteilten Resultate ebenfalls erklärt werden, wenn man immer die spontane Zersetzung der salpetrigen Säure im Auge behält.

Eine andere Frage, die sich beim Studium der rotbraunen Salpetersäuren aufdrängt, ist die, ob das N_2O_4 neben der Salpetersäure frei existiert oder ob dasselbe mit der letzteren in eine labile Verbindung eingeht.

Die Thatsache, dafs N_2O_4 durch einen CO_2 -Strom der Säure entrissen wird, kann wohl gegen solche Vermutung nicht sprechen. Für das Bestehen einer labilen Verbindung können hingegen zwei Thatsachen angeführt werden, die der Reihe nach kurz besprochen werden mögen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. LUNGE untersuchte ich den Einfluss des Stickstoffperoxyds auf die specifischen Gewichte von Salpetersäuren. Das Ergebnis dieser Versuche war, dafs die Beeinflussung eine sehr grofse war und zwar eine, das spezifische Gewicht der Salpetersäure vergrößernde, es findet demnach beim Vermischen von flüssigem Stickstoffetroxyd in Salpetersäure eine Kontraktion statt. Um über den Wert derselben einen Begriff zu bekommen, bediente ich mich eines von PULFRICH (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 561) zuerst angewandten, sehr eleganten Verfahrens.¹

¹ Siehe auch BUCHKREMER, *Zeitschr. physik. Chem.* 6, 161.

Nach PULFRICH läßt sich die sogenannte hypothetische Dichte einer Mischung (d. h. die Dichte, falls keine Volumänderung) eintritt, wie leicht zu ersehen ist, durch die Gleichung:

$$Dv = \frac{d_1 v_1 + d_2 v_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$\text{wobei } \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{1}{1 + \frac{v_2}{v_1}} = \frac{1}{1 + \frac{p_1 d_2}{p_2 d_1}}$$

darstellen. (Hier bedeutet Dv die Dichte der Mischung, d_1 und d_2 die Dichten der Bestandteile, v_1 und v_2 deren Volume und p_1 und p_2 deren Gewichte.)

In obiger Gleichung bezeichnet $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ den relativen Volumanteil, welcher der zweiten Flüssigkeit in der Mischung zukommt. Variiert $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ zwischen 0 und 1, so ändert sich Dv von $Dv = d_1$ bis $Dv = d_2$ und da die obige Gleichung das Gesetz der geraden Linie darstellt, so liegen die Werte von Dv bezogen auf die Abscissenwerte $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ in der geraden Verbindungslinie von d_1 und d_2 .

Solche graphische Darstellungsweise hat den Vorteil, daß selbst sehr geringe beim Mischen auftretende Änderungen des Volums sich durch eine Abweichung der beobachteten Dichten D von der geraden Linie bemerkbar machen. Nur für die Endwerte fällt die beobachtete Dichte mit den Endpunkten d_1 und d_2 der geraden Linie Dv zusammen, während die zwischen den Endpunkten liegenden Werte in einer Kurve liegen, die der Abscissenaxe entweder die konkave oder die konvexe Seite zuwendet. Im ersten Falle tritt Kontraktion ($D > Dv$) im zweiten Dilatation ($D < Dv$) ein. Der Ausdruck: $c = v_1 + v_2 - V$ stellt die Änderung dar, welche die Summe der Volumina v_1 und v_2 durch Mischung erlitten hat. (Hierbei rechnet man Dilatation als negative Kontraktion.)

Nun haben wir

$$Dv = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}$$

$$\text{und } D = \frac{p_1 + p_2}{V}$$

daraus ergibt sich

$$V = (v_1 + v_2) \frac{Dv}{D}$$

$$\text{und } c = (v_1 + v_2) \frac{D - Dv}{D}$$

Um endlich einen numerischen Vergleich der bei verschiedenen Mischungsverhältnissen eintretenden Kontraktion zu ermöglichen, beziehen wir dieselbe auf die Volumeinheit. Verkleinert sich $v_1 + v_2$ um c , so verringert sich die Volumeinheit um

$$c_1 = \frac{D - Dv}{D}$$

Trägt man nun $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ als Abscissenwerte, c_1 als Ordinatenwerte auf, so ergibt sich eine stetig verlaufende Kurve, die mit Null anfängt und mit Null endigt. Je nachdem Kontraktion oder Dilatation vorliegt ist c größer oder kleiner als Null und es liegt die Kurve oberhalb oder unterhalb der Abscissenaxe.

Bei den von LUNGE und mir¹ ausgeführten Versuchen wurde eine Säure vom spec. Gew. 1.4960 (bei $15/4^{\circ}$ im luftleeren Raum) benutzt; zu derselben wurden wechselnde Quantitäten flüssigen Stickstofftetroxyds hinzugesetzt, und die Volumgewichte der Mischungen bestimmt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

% N ₂ O ₄	% HNO ₃ vom spec. Gew. 1.4960	Gef. spez. Gew. bei $15/4^{\circ}$ im luftl. Raum
1.04	98.96	1.49863
2.93	97.07	1.50744
5.81	94.19	1.51990
7.53	92.47	1.52610
12.70	87.30	1.54450

Das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstofftetroxyds wurde von GEUTHER² neu untersucht und zu 1.4740 bei 15° C. bestimmt. Dasselbe nach der Gleichung:

$$\frac{S_{15}}{4} = \frac{m}{w} - 0.00205 \frac{m}{w} + 0.0012$$

auf Wasser von 4° und luftleeren Raum reduziert ergibt sich zu 1.4723.

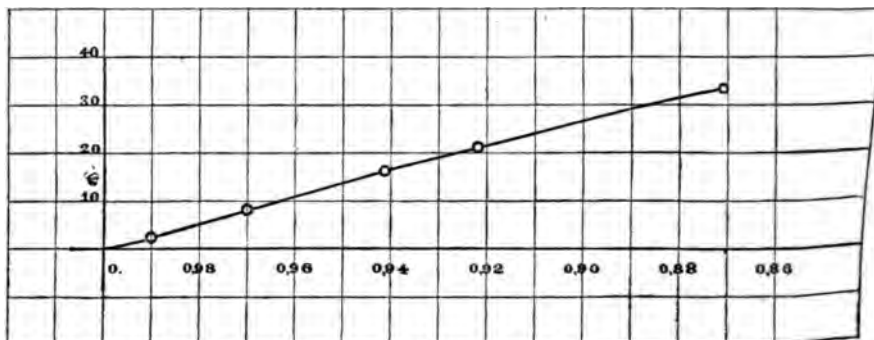
Bezeichnet man mit v_1 und d_1 das Volum und die Dichte des flüssigen Tetroxyds und mit v_2 und d_2 die entsprechenden Werte für Salpetersäure, so ergeben sich obiger Entwicklung gemäß folgende Zahlenwerte:

	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$(d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$	Dv	D - Dv	$\frac{D - Dv}{D}$
1.	0.9894	0.0235	1.4958	0.0028	0.00187
2.	0.9702	0.0230	1.4953	0.0121	0.00830
3.	0.9411	0.0223	1.4946	0.0253	0.01665
4.	0.9235	0.0219	1.4942	0.0319	0.02090
5.	0.8712	0.0206	1.4929	0.0516	0.03344

¹ Zeitschr. angew. Chem. (1892) Heft 1.

² Lieb. Ann. 245, 96.

Die Werte $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ und $\frac{D-Dv}{D}$ als Abscissenwerte beziehungsweise Ordinatewerte benutzt ergeben folgende Kurve.



Der Vergleich der beachteten Kontraktionen mit solchen anderer Flüssigkeitsgemische lehrt, dass dieselbe eine sehr beträchtliche ist. Man könnte im ersten Augenblick geneigt sein, diese Volumänderung als Folge einer chemischen Reaktion zwischen flüssigem Tetroxyd und dem Wasser einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4960 anzusehen. Indessen lehrten andere Versuche,¹ dass die Kontraktion um so stärker ist, je höher konzentriert die Salpetersäure ist. Während beispielsweise die Erhöhung des spezifischen Gewichtes durch 1% N_2O_4 bei einer Säure, die 5.82% N_2O_4 und einen Gesamtsäuregehalt von 94.55% HNO_3 aufweist, — 0.00658 beträgt, ist die Erhöhung bei einer gefärbten Säure, die 5.50% N_2O_4 und 96.53% Gesamtsäure enthält — 0.00674 pro 1% M_2O_4 ; bei einer Säure, die 12.70% N_2O_4 und 97.77% HNO_3 enthält, ist die Erhöhung pro 1% N_2O_4 = 0.00654, und bei einer Säure, enthaltend 12.32% N_2O_4 und 103.92% Gesamtsäure 0.00700.

Auf Grund dieser Zunahme der Erhöhung des spezifischen Gewichtes ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass beim Mischen von 100% HNO_3 (wenn man solche darstellen könnte) und flüssigem Stickstofftetroxyd die Kontraktion noch bedeutender wird.

Es ist bekannt, dass chemische Vorgänge immer von Volumänderungen begleitet werden und kann daher auch hier der Grund derselben in dem Zustandekommen einer chemischen Reaktion zwischen HNO_3 und N_2O_4 gesucht werden. Von einer physikalischen Ursache, wie z. B. von elektrolytischen Dissoziationserscheinungen,

¹ Zeitschr. angew. Chem. (1892) 330.

wie sie bei den Schwefelsäurelösungen mit Recht angenommen werden können, kann in diesem Falle kaum die Rede sein, wenn man die jetzt zu beschreibenden spektroskopischen Versuche von GERNEZ mit berücksichtigt. GERNEZ¹ bemerkte, daß die Lösungen von Stickstofftetroxyd in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie der Untersalpetersäuredampf. Eine Lösung hingegen des N_2O_4 in konzentrierter Salpetersäure zeigt dieses Spektrum nicht. Besonders interessant ist der Umstand, daß beim Behandeln einer roten Salpetersäure mit Schwefelkohlenstoff, man derselben das N_2O_4 entziehen kann und diese Auflösung zeigt dann die charakteristischen Absorptionslinien. GERNEZ zieht daraus den Schluss, daß N_2O_4 nicht frei in der roten Salpetersäure vorhanden ist, sondern mit der HNO_3 eine chemische Verbindung bildet, die sich naturgemäß zu durchfallendem Lichte anders verhält als das reine Stickstoffperoxyd allein oder dessen Lösungen in organischen, indifferenten Körpern. Wie sehr labil eine solche Verbindung sein muß, folgt daraus, daß sie schon zersetzt wird im Falle ein Lösungsmittel für eines seiner Spaltungsprodukte vorhanden ist.

Schließlich sei es mir gestattet Herrn Professor Dr. G. LUNGE für seine stete liebenswürdige und freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

¹ *Compt. rend.* 74, 465.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Über die chemischen Arbeiten Faradays in Beziehung zur modernen Wissenschaft, von DEWAR. (*Chem. News.* 65, 160.)

F. W. Schmidt.

Über ein allgemeines für Gase und Flüssigkeiten gültiges Gesetz, von J. A. WANKLYN. (*Chem. News.* 65, 122.)

Verfasser weist nach, daß „das Volumen einer Mischung gleich ist der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile“.

F. W. Schmidt.

Über die Dichte von Schwefelsäurelösungen, von G. LUNGE. (*Chem. News* 65, 13.)

LUNGE hält seine Bemerkungen über die relative Genauigkeit der spezifischen Gewichtsbestimmungen PICKERINGs diesem gegenüber aufrecht.

F. W. Schmidt.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nichtisohydrischer Lösungen von Säuren, von B. MOORE (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 327—329.)

Die Arbeit liefert auf dem Wege der Methylacetats-Katalyse den experimentellen Beweis für die Richtigkeit des von ARRHENIUS aus der elektrischen Leitfähigkeit gefolgerten Satzes, daß durch Vermischung isohydrischer Säurelösungen die Konzentration der Wasserstoffionen nicht verändert wird, daß aber bei der Mischung zweier nicht isohydrischer Lösungen die Gegenwart einer jeden Säure den Dissoziationsgrad der anderen beeinflusst.

Hofmann.

Über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck, von H. LE CHATELIER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 335—338.)

Verfasser untersucht den Fall, wo ein fester Körper in Berührung mit einem Fluidum (Flüssigkeit oder Dampf) auf einen anderen Druck komprimiert wird. Er verwirklicht diese Bedingungen, indem er in einem Cylinder mittelst eines nicht dicht schließenden Kolbens einen festen Körper in Stücken, deren Zwischenräume von einer beweglichen Flüssigkeit erfüllt sind, zusammenprefst, so daß die Flüssigkeit aus dem Cylinder treten kann, ohne sich zusammendrücken zu lassen. Auf diesem Wege gelangt er zur Erklärung des Zusammenbackens der aus pulverförmigen Niederschlägen gebildeten Gesteine, wie des Marmors, des Quarzsandsteines und des Gletschereises.

Hofmann.

Einiges über die labilen Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider, von Ad. BLÜMCKE. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 323—326.)

Anschließend an seine frühere Publikation (*Zeitschr. physik. Chem.* 8, 563) stellt der Verfasser labile Gleichgewichtszustände auch bei Gemengen von zwei Stoffen fest, z. B. von unterschwefligsaurem Natron und Kalisalpeter, essigsaurem Natron und Kalisalpeter, unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Natron in übersättigter wässriger Lösung.

Hofmann.

Einwirkung der Metalle auf in organischen Flüssigkeiten gelöste Salze,
von M. RAOUL VARET (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 172—174.)

Die Arbeit hat den Zweck, den großen Einfluss hervorzuheben, welchen die Natur des Lösungsmittels bei der Einwirkung von Metallen auf Salze spielt. Speziell wird das Verhalten von Aluminium gegen Quecksilbercyanid untersucht und konstatiert, daß die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem ob man Wasser, schwach ammoniakalischen absoluten Alkohol oder Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Analoge Resultate ergeben sich bei der Einwirkung von Nickel und Eisen auf Quecksilberchlorid. Hofmann.

Über die Fernwirkungen wässriger Lösungen auf Wasserdunst, von M. W. BREYERINCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 264—266.)

Die hier mitgeteilte Beobachtung läßt sich nicht im Auszug wiedergeben.

Hofmann.

Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoff'sche Gesetz, von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 330—334.)

Anschließend an einen Vortrag, welchen Herr PLANCK in der 64. Naturforscherversammlung zu Halle gehalten, diskutiert der Verfasser die Prioritätsfrage betreff der Dissoziationstheorie, alsdann die Zuverlässigkeit des PLANCK'schen Beweises für das VAN'T HOFF'SCHE Gesetz. Er spricht schließlic die Hoffnung aus, daß die noch etwas mangelhaften Prämissen dieses interessanten Beweises sich in der Zukunft als exakt werden beweisen lassen. Hofmann.

Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse, von MAX PLANCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 347—348.)

Verfasser erklärt die Behauptung WIEDEBURGS, daß sich in die von NERNST begründete und von ihm weiter entwickelte Theorie der Hydrodiffusion ein Fehler eingeschlichen habe (cf. *diese Zeitschr.* 9, 143) als irrig. Hofmann.

Osmotischer Druck und Elektrolyse; Konstitution der Salzlösungen, von MAX REYCHLER. (*Mon. scient.* [4], 6, 161.) F. W. Schmidt.

Untersuchungen über die Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen, von H. LESCOEUR. Fünfte Mitteilung. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 423—432; vergl. *ibid.* 16, 378; 19, 35 und 533; 21, 511.)

Die Untersuchung ergibt, daß Kalium- und Natriumbikarbonat sich ungefähr bei 100° zersetzen und dabei den Dissoziationsgesetzen Folge leisten. Ebenso verhält sich das $\frac{1}{2}$ ssaurer Natriumkarbonat bei der Dissoziation wie eine wohldefinierte chemische Verbindung. Dagegen liefs sich für die Existenz der sog. Sesquikarbonate ein Anhaltspunkt nicht gewinnen; wenn dieselben wirklich existieren, so bilden sie sich jedenfalls nicht bei der gemäßigten Dissoziation der Bikarbonate. Rich. Meyer.

Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen, von SPENCER UMFREVILLE PICKERING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1099—1107; ferner 25, 1314—1324.)

Kryoskopische Mitteilungen, von J. TRAUBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1242—1243.) Morah. t.

Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte, von SVANTE ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 339—342.)

Verfasser berichtigt den Fehler, der ihm bei obiger Berechnung (*Zeitschr. physik. Chem.* 4, 349) untergelaufen war, indem er aus der seiner Deduktion zu Grunde liegenden Gleichung

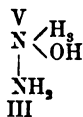
$$\frac{d \log_e \frac{P_1 P_2}{P}}{dt} = \frac{AW}{RT_1}$$

die gesuchten Größen unter der Annahme berechnet, daß das Volumen, ab nicht der osmotische Druck, konstant bleibt.

Hofmann.

Thermochemie des Hydrazins, nebst einer Bemerkung über die Molarrefraktion einiger Stickstoffverbindungen, von ROBERT BAC
(*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 241—263.)

Verfasser bestimmt die thermochemischen Konstanten einiger Hydrazinsalze sowie des Hydrazinhydrates und des Stickstoffammoniums. Er gelangt dabei : dem Schlusse, daß das Hydrazin in Lösung größtenteils sich wie eine einsäurige Basis verhält. Ferner folgert er aus der positiven Bildungswärme des Hydrazins für dessen Hydrat die Konstitution



Hofmann.

Über die Bestimmung der Molarrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben, von F. SCHÜTT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 349—377.)

Hofmann.

Anorganische Chemie.

Beziehungen zwischen den Atomgewichten, von H. ADKINS. (*Chem. News* 65, 123.)

F. W. Schmidt.

Eine tabellarische Zusammenstellung der periodischen Beziehungen der Elemente, von BASSETT. (*Chem. News.* 65, 3, 19.)

Es sei hiermit auf das Original hingewiesen.

F. W. Schmidt.

Die Linienspectra der chemischen Elemente und das Mendelejew'sche System, von H. KAYSER. (*Chem. Ztg.* 16, 533.)

Verfasser wies nach, daß die Schwingungsdifferenz der Spektrallinien analoger Elemente wie Li, Na, K, Rb, Cs—Cu, Ag, Au—Mg, Ca, Sr—Zn, Cd, Hg ungefähr proportional dem Quadrate des Atomgewichtes ist.

F. W. Schmidt.

Über die Eigenschaften des amorphen Bors, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 617—622.)

Das früher gewonnene (*Diese Zeitschr.* 1, 329. Ref. und *Compt. rend.* 114, 39) kastanienbraune, amorphe Bor, (sp. G. 2.45) entzündet sich an der Luft bei 700° verbrennt in Sauerstoff mit intensivstem Licht und verbindet sich mit Schwefel bei 610° zu wasserzersetzlichem Schwefelbor, während Selen bei höherer Temperatur, Tellur gar nicht einwirkt. Mit Chlor verbindet es sich unter heftiger Lichtentwicklung bei 410°, mit Brom gegen 700°, mit Jod bei 1200° noch nicht. Stickstoff nimmt es bei 900° nur spurenweise auf, schneller bei 1230°, während Phosphor, Arsen und Antimon bei 750° nicht einwirken. Im Bogenlicht liefert es Kohlenstoffbor; mit Alkalimetallen verbindet es sich nicht, wohl aber mit Ni, Fe und Al bei hoher Temperatur, leichter mit Ag und Pt. Sauerstoffsäure werden leicht reduziert; Schwefelsäure liefert SO₂, P₂O₅ bei 800° Phosphor, As₂

und As_2O_3 bei dunkler Rotglut As , HJO_3 giebt J und Chlorsäure chlorige Säure. Wasserstoffsäuren reagieren schwerer: HFl erst bei dunkler Rotglut, HCl bei heller Glut und HJ garnicht. SO_2 -Gas wird bei Rotglut zu Schwefel reduziert, Wasserdampf bei Glühhitze zu H , CO bei 1200° zu C und SiO_2 zu Si . Überhaupt reduziert Bor stärker als Kohle: CuO , SuO , PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 werden unter Weißglühen reduziert, ebenso Fe_2O_3 und CoO , während PbO_2 beim Verreiben mit Bor explodiert. Die Erdalkalien reagieren nicht, während schmelzendes Ätzkali mit Bor Wasserstoff entwickelt. Mit Schwefel und Salpeter liefert das Bor ein explosives Pulver, auf schmelzendem Kaliumchlorat verbrennt es mit blendendem Licht. Auf Alkali- und Erdalkalichloride wirkt es nicht ein, wohl aber auf viele Fluoride. Kalomel, sowie Arsenite, Arsenate und Chromate werden reduziert, ebenso Kalium- und Natriumsulfat zu Sulfid. Kohlensaures Natron wird bei dunkler Rotglut unter Glühen reduziert, kohlensaures Kali erst bei höherer Temperatur und die Karbonate von Ca und Ba gar nicht. Schon in der Kälte reduziert das Bor Chamäleon, sowie $FeCl_3$ und $AgNO_3$; auch Palladium- und Platinchlorid werden reduziert, letzteres erst in der Wärme. *Moraht.*

Über Allotropie des amorphen Kohlenstoffs, von W. LUZI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1378—1385.)

Der amorphe Graphitit von Wunsiedel, sowie von Storgard in Finnland ist nicht identisch mit dem gewöhnlichen amorphen Kohlenstoff, sondern mit dem elektrischen und sibirischen Graphitit, denn er hat, wie diese, das spez. Gew. 2.21—2.26 und wird durch chlorsaures Kali und rauchende Salpetersäure zu Graphititoxyd oxydiert. *Moraht.*

Über Ammoniakverbindungen mit Borbromid und Borjodid, von A. BÉSSON. (*Compt. rend.* 114, 542—544.)

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von Brobromid in Tetrachlorkohlenstoff scheidet bei Einwirkung von trockenem Ammoniak einen weissen Körper $BBr_3 \cdot 4NH_3$ ab, welcher bei 10° auf 1 Mol. $\frac{1}{2}$ Mol. NH_3 absorbiert. In trockenem Wasserstoff zersetzt er sich bei 150° zu Borstickstoff und Bromammon; durch Wasser und Alkalien wird er zersetzt. Ebenso liefert Borjodid einen weissen, amorphen Körper $BJ_3 \cdot 5NH_3$, der durch Licht, Wärme, sowie durch Wasser zersetzt wird. Er absorbiert Ammoniak unter Bildung der unbeständigen Verbindung $BJ_3 \cdot 15NH_3$; BJ_3 liefert auch mit gasförmigem Phosphorwasserstoff eine krySTALLISIERTE Verbindung. *Moraht.*

Über die Explosion von Flaschen, die zur Aufbewahrung von Natrium dienen, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News.* 65, 75.) *F. W. Schmidt.*

Die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit, von W. FEIT und K. KUBIERSCHKY. (*Chem. Ztg.* 16, 335.)

In Ergänzung zum Ref. *diese Zeitschr.* 1, 329 sei mitgeteilt, dafs nach FEIT und KUBIERSCHKY der bei der Aufarbeitung Stafsfurter Kaliumsalze sich bildende sog. „künstliche Carnallit“ das geeignetste Material zur Gewinnung von Rubidium und Cäsiumverbindungen ist. Zur Kontrolle stellten sie Rubidium-Carnallit, $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ dar, welcher aus der gemischten, konzentrierten Lösung seiner Bestandteile leicht in grossen rhombischen Säulen krystallisiert. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich der Rubidium-Carnallit von der Kaliumverbindung dadurch, dafs er sich unzersetzt umkrystallisieren läfst, während wenn kaltes Wasser den Kalium-Carnallit zersetzt. *F. W. Schmidt.*

Über die Cyanverbindungen des Magnesiums, von M. RAOUL VARET. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 170—172.)

Verfasser stellt die beiden Verbindungen: $\text{MgCy}_2, \text{HgCy}_2, \text{HgJ}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCy}_2, \text{HgCy}_2, \text{HgBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ dar durch Eintragen von Magnesiumjodid resp. Magnesiumbromid in eine warme gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid. Bei ersterer Verbindung weist er die Unzulässigkeit der Formel $2\text{HgCy}_2 + \text{MgJ}_2$ nach sowohl durch Aufkochen mit Ammoniumpikrat, wobei Ammoniumisopurpurat sich bildet, als auch durch Fällung von CuCy bei der Einwirkung von CuSO_4 .

Hofmann.

Über die Löslichkeit des Tri- und Bi-Calciumphosphates in Lösung der Phosphorsäure, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 165—169)

Siehe diese Zeitschr. 1, 330.

Hofmann.

Über H. E. Davies' aus essigsaurer Lösung ausgeschiedenen phosphorsäuren Kalk, von K. KRAUT. (*Chem. Ztg.* 16, 1.)

Verfasser weist darauf hin, dass DAVIES' Methode eine altbekannte Darstellungsweise von 4fach gewässertem, $\frac{2}{3}$ gesättigtem, orthophosphorsäurem Kalk $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2(\text{CaH}_2\text{O}_5 \cdot \text{PO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, ist. (Vgl. Gmelins Handbuch II, 1 371.)

F. W. Schmidt.

Über Masrium, ein neues Element, von H. D. RICHMOND und OFF. (*Chem. Ztg.* 16, 568.)

Der neue Körper findet sich in geringer Menge (0.2 Proc.) in einem vorläufig Johnsonit genannten Mineral, das anfangs für Manganalaun gehalten wurde. Dem Sulfat wird die Formel, $\text{MsSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, zugeschrieben, und der neue Körper füllt vielleicht die Lücke aus, welche dem Elemente der zweiten Gruppe mit dem Atomgewicht 225 zukommt.

F. W. Schmidt.

Über die spez. Wärme des Aluminiums, von J. W. RICHARDS. (*Chem. News* 65, 97.)

Verfasser fand die spez. Wärme des Elementes zu 0.2270, als Mittelwert der Bestimmungen von 0° bis 100°.

F. W. Schmidt.

Über Aluminiumsulfid, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 65, 135.)

WARREN erhielt kein Aluminiumsulfid, als er reines, aus Metall dargestelltes Aluminiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf erhitze. Zur Darstellung empfiehlt er, Aluminium bei Rotglut der Einwirkung von Schwefeldampf zu unterwerfen.

F. W. Schmidt.

Beitrag zur Kenntnis des Titans, von L. LÉVY. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25 433—519.)

Die Resultate der sehr umfangreichen Untersuchung, welche sich an früheren Publikationen anschließt, können hier nur angedeutet werden: Die Versuche reines krystallisiertes Titan darzustellen, waren nicht erfolgreich, doch wurden durch Einwirkung von Metallen auf Titanchlorid Krystalle erhalten, welche nur sehr wenig Silicium enthielten. Es wird eine Legierung von Titan und Aluminium von der Form TiAl_4 und eine Doppelverbindung $9\text{TiAl}_4 + \text{SiAl}_4$ beschrieben. Die Titansäure und ihre Derivate werden einer erneuten Untersuchung unterzogen und folgende Zinktitanate dargestellt: $3\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$; $5\text{TiO}_2 \cdot 4\text{ZnO}$; $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{ZnO}$; $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$; $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$. Violettes Titantrichlorid wird erhalten durch Einwirkung von Titanchlorür auf Quecksilberäthyl. Neben dem Titanphenyl werden folgende Phenolate des Titans beschrieben: das des Phenols, Cresols, Thymols, des Naphtole, der Pikrinsäure und der Salicylsäure. Schliesslich wird der qualitativ

Nachweis des Titans mittelst Alkaloiden und Phenolen, seine Erkennung bei Gegenwart anderer Verbindungen und seine quantitative Trennung und Bestimmung besprochen. *Rich. Meyer.*

Über die Verteilung von Titanoxyd auf der Erdoberfläche, von F. P. DUNNINGTON. (*Chem. News.* 65, 65.) *F. W. Schmidt.*

Über die Zersetzung von titanhaltigen Mineralien, von J. JONES. (*Chem. News.* 65, 8.)

JONES verwendet an Stelle von Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure zum Anschließen von titanhaltigen Mineralien ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, mit welchem er das fein gepulverte Mineral in einer Druckflasche auf 200° erhitzt. *F. W. Schmidt.*

Über eine Legierung von Zinn mit Natrium von bestimmter Zusammensetzung, von H. BAILEY. (*Chem. News.* 65, 18.)

Die Legierung Na_2Sn entsteht durch Schmelzen beider Metalle unter Luftabschluß. Mit Wasser entwickelt sie Wasserstoff. *F. W. Schmidt.*

Über ein Tripelsalz der salpetrigen Säure, $\text{PbCuK}_2(\text{NO}_2)_6$, von VAN LESSEN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 13.)

Auf Zusatz eines Gemisches von $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ zu überschüssigem, mit Essigsäure versetztem KNO_2 , entsteht ein Niederschlag von mikroskopischen Würfeln, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, eine grünlich schwarze Farbe besitzen; der Strich der Krystalle ist braun. Ihr spez. Gew. beträgt 3.345 bei 15°. Die wässrige Lösung hat eine grün gelbliche Farbe und liefert beim Eindunsten braungelbliche, mikroskopische Hexagone. Letztere werden, mit etwas KNO_2 -Lösung und Essigsäure betupft, wieder in die grünlich schwarzen Würfel verwandelt. Das Salz ist zwischen 110 und 120° noch beständig. *F. W. Schmidt.*

Über die Occlusion von Wasserstoff durch Blei, von J. SHIELDS. (*Chem. News.* 65, 195.)

Verfasser weist nach, daß Blei nicht im stande ist, Wasserstoff zu occludieren, und daß damit jene Hypothese hinfällig wird, welche dem durch Blei occludierten Wasserstoff eine wichtige Rolle bei den Sekundär-Batterien zuschreibt. *F. W. Schmidt.*

Bemerkung über die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd, von J. SHIELDS. (*Chem. News* 65, 87.)

Nach Verfasser leitet Bleisuperoxyd, und zwar das chemisch (PbO_2), wie auch elektrolytisch (PbO_2H_2) dargestellte, die Elektrizität ähnlich den Metallen. *F. W. Schmidt.*

Über die Oxydation von Metallarseniden durch den elektrischen Strom, von L. K. FRANKEL. (*Chem. News.* 65, 54, 66.) *F. W. Schmidt.*

Studie über die Ammoniumchromate zum Zwecke der Darstellung von Ammoniumprotoxyd (oder Trihydrazinen n. t. v.), von M. E. MAUMENÉ. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 174—180.)

Verfasser schließt aus dem Verhalten des Ammoniumbichromates bei höherer Temperatur auf die Bildung von H_3NO , H_2N und HN . *Hofmann.*

Über eine Reihe neuer Verbindungen: Chromschwefelsäure und metallische Chromsulfate, von A. RECOURA. (*Compt. rend.* 114, 477—479.)

Das früher beschriebene grüne Chromsulfat liefert mit Schwefelsäure und Sulfaten Verbindungen von der Formel $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$,

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{ZnSO}_4$ etc., welche sich weder wie Sulfate, noch wie Chromate verhalten, wogegen die metallische Base die gewöhnlichen Reaktionen eingeht. Es sind demnach Salze einer Chromschwefelsäure $(\text{Cr}_2, 4\text{SO}_4)\text{H}_3$. Die freie Säure $(\text{Cr}_2, 4\text{SO}_4)\text{H}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ kann in festem Zustand durch Reduktion von Chromsäure mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure und möglichst wenig Wasser als zerfließliches, in Lösung unbeständiges grünes Pulver erhalten werden. Die Salze $(\text{Cr}_2, 4\text{SO}_4)\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cr}_2, 4\text{SO}_4)\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cr}_2, 4\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entstehen durch teilweise Entwässerung der entsprechenden Chromalaune oder durch Reduktion eines Gemenges von Bichromat und Schwefelsäure durch Alkohol in Gegenwart sehr geringer Wassermengen. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ verbindet sich auch mit 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure oder Sulfat.

Moraht.

Über einen isomeren Körper des Chromsesquioxydsulfates, von M. A.

RECOURA. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 200—205.)

M. ETARD hat durch teilweise Entwässerung des violetten Chromisulfates ein grünes kristallisiertes Sulfat erhalten. Verfasser wählt zur Darstellung einen anderen Weg, indem er Chromsäureanhydrid bei Gegenwart von möglichst wenig Wasser durch SO_2H_2 und Alkohol zersetzt. Das Salz hat die Zusammensetzung: $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe zeigt weder die Eigenschaften eines Sulfates, noch die eines Chromsalzes, es ist einer doppelten Umsetzung mit anderen Metallsalzen nicht fähig. Das Chrom scheint daher in dieser Verbindung nicht die Rolle zu spielen, wie ein Metall in einem Salz, sondern es bildet einen Teil eines Radikals von einer gewissen Beständigkeit. Diese letztere ist im festen Zustande eine vollkommene, während in Lösung allmählich die molekulare Anordnung des grünen Salzes derjenigen des violetten Platz macht.

Hofmann.

Über die Chromosulfate, von C. F. CROSS. (*Chem. News.* 65, 147.)

Diese Salze sind abgeleitet von einer Chromoschwefelsäure, $4\text{Cr}_2\text{O}_3, 6\text{SO}_2, 7\text{H}_2\text{SO}_4$. (Vgl. *Diese Zeitschr.* 1, Heft 5, Ref. RECOURA, *Compt. rend.* 114, 477.)

F. W. Schmidt.

Über die Zersetzung des Kaliummanganats durch Ammoniumsalze, von

J. W. RETGERS. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 1.)

RETGERS fand, daß die Umwandlung in Permanganat, welche Kaliummanganat durch Säuren erleidet, auch durch Ammoniumsalze in ammoniakalischer Lösung bewirkt werden kann. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung: $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KCl} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.¹ Umgekehrt wird aber die rote Lösung des Permanganats auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht wieder in die grüne des Manganats verwandelt, wie dies durch fixe Alkalien geschieht. — Mischkrystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und K_2MnO_4 lassen sich nicht darstellen, obwohl solche mit K_2SO_4 leicht erhalten werden können.

F. W. Schmidt.

Über die Reindarstellung des Silber-Hydrosols, von E. A. SCHNEIDER.

(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1281—84.)

Es gelingt dem Verfasser, Silberhydrosole darzustellen, welche auf 100 T. Ag nur 0.3 T. Fe enthalten.

Moraht.

¹ Im Original ist ein Druckfehler: $4\text{H}_2\text{O}$.

Über einige Organosole, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1164—1167.)

Durch Dialyse wässriger, mit Alkohol vermischter Lösungen werden kolloidale, alkoholische Lösungen von Au_2S_3 und Ag dargestellt. *Moraht.*

Über die Beständigkeit von Silbersulfit, von W. H. SODEAU. *Chem. News.* 65, 102. *F. W. Schmidt.*

Analytische und angewandte Chemie.

Zur Bestimmung des Kaliums empfehlen MM. FERDINAND JEAN und TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 228) das Kaliumchlorplatinat durch Formaldehyd in alkalischer Lösung zu reduzieren und das metallische Platin zu wägen.

Hofmann.

Über die spektroskopische Entdeckung und Bestimmung von Kalium, von F. A. GOOCH und T. S. HART. (*Chem. News.* 65, 22, 32.)

Ist im Original nachzulesen.

F. W. Schmidt.

Note über die Analyse von Natriumnitrit, von G. LUNGE. (*Chem. News.* 65, 134.)

LUNGE wendet sich gegen die von GREEN und EVERSHED angewandte Methode, welche er verwirft, und giebt seiner Methode — Titration mit Permanganat — den Vorzug.

F. W. Schmidt.

Über die kolorimetrische Bestimmung des Eisens, von M. J. RIBAN. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 199—200.)

Verfasser giebt zu, daß in speziellen Fällen, wie unter den von LAPICQUE gewählten Bedingungen die kolorimetrische Bestimmung des Eisens als Rhodanid brauchbare Resultate liefern könne, bleibt aber bei seiner früheren Behauptung, daß dieser Methode im allgemeinen nicht der Charakter einer guten analytischen Methode zukomme.

Hofmann.

Über die Glaser'sche Methode zur Bestimmung von Eisen und Aluminium, von B. H. GIBBINS. (*Chem. News.* 65, 51.)

F. W. Schmidt.

Über maßanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Ferro- und Ferricyankalium; ein Beitrag zur näheren Kenntnis der Ferro- und Ferricyanmetalle, von LUCKOW. (*Chem. Ztg.* 16, 164.)

F. W. Schmidt.

Nochmals die Chloratmethode, von W. HAMPE. (*Chem. Ztg.* 16, 14.)

Verfasser verteidigt sein Prioritätsrecht der Methode, Manganverbindungen mittelst chloresäuren Kaliums und starker Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 bis 1.4 als MnO_2 auszufällen.

F. W. Schmidt.

Titrimetrische Bestimmung des Kupfers nach der Methode von De Haën, von C. A. LOBRY DE BRUYN und F. H. VAN LEBERT. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 119.)

Verfasser empfehlen letztere Methode z. B. zur Analyse von Kupferlegierungen, wenn diese rasch ausgeführt werden soll, verwenden jedoch zu genaueren Bestimmungen die Elektrolyse.

F. W. Schmidt.

Über die gleichzeitige Fällung von Kupfer und Antimon durch den galvanischen Strom, von W. HAMPE. (*Chem. Ztg.* 16, 417.)

Etwa in den Kupferverbindungen vorhandenes Antimon fällt beim Elektrolysieren der mit Salpetersäure versetzten schwefelsauren Lösung nicht nur, wie man bisher meinte, nach beendigter Abscheidung des Kupfers, sondern auch in kleiner Menge gleichzeitig mit demselben aus. *F. W. Schmidt.*

Über ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei, von R. BENEDIKT und L. GANS. (*Chem. Ztg.* 16, 181.)

Die Methode gründet sich auf die Zersetzbarkeit von Jodblei durch verdünnte Salpetersäure, wobei Bleinitrat in Lösung geht, während zugleich vorhandenes Jodsilber nicht angegriffen wird. Nach den Beleganalysen sind die Resultate gut. (Vgl. diese Zeitschr., Ref. R. BENEDIKT.) *F. W. Schmidt.*

Note über die Bestimmung von Gold, Zinn und Cadmium in Legierungen, von W. FRENCH. (*Chem. News.* 65, 133.)

Verfasser benutzte zur Trennung des Zinns vom Cadmium Wasserstoffsuperoxyd, welches zur fest neutralen Lösung der Chloride hinzugefügt wird. Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich Zinn ab, während Cadmium in Lösung bleibt und aus dem Filtrate mittelst Soda gefällt werden kann. *F. W. Schmidt.*

Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen, von E. STOLLE. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 234.)

Baryumchromat löst sich in Salzsäure nach der Gleichung:



Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Gesamtmenge der Chromsäure in unveränderter Form wieder aus. Auf diese Reaktion gründet Verfasser die folgende Methode: Die Lösung des Sulfates wird mit einer ~~etwas~~ salzsauren Lösung von Baryumchromat, darauf mit Ammoniak versetzt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, filtriert und nach der Filtration in einem aliquoten Teile des Filtrates die Chromsäure nach Ansäuerung mit Schwefelsäure durch Eisenoxydulsalzlösung unter Anwendung von rotem Blutlaugensalz als Indikator titriert. *Rosenheim.*

Zur mafsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure, von K. FARNSTEINER. (*Chem. Ztg.* 16, 182.)

Verfasser verwendet bei Ausführung der bekannten Chromatmethode statt chromsauren Kaliums chromsaures Ammonium und titriert das überschüssige Chromat gemäß dem Vorgange VOLHARDS nach der Jodimetrie. Bei Anwesenheit geringer Mengen Schwefelsäure sind die Resultate befriedigend, während bei größeren Mengen der störende Einfluss, dass schwefelsaures Baryum Anteile des Chromates mechanisch festhält, sich geltend macht. *F. W. Schmidt.*

Über eine Methode zur Bestimmung von salpetriger Säure, von A. G. GREEN und F. EVERSLED. (*Chem. News.* 65, 109.) *F. W. Schmidt.*

Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs, von E. B. VOORHEES. (*Chem. News.* 65, 99, 111.) *F. W. Schmidt.*

Zur Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode, von O. FOERSTER. (*Chem. Ztg.* 16, 109.) *F. W. Schmidt.*

Eine Trennung der Arsen- und Phosphorsäure von Quecksilber und eine Bestimmung von Salpetersäure, Chlor, sowie Natrium bei

- Gegenwart von Quecksilber und Phosphor- oder Arsensäure**, von K. HAACK. (*Chem. News.* 65, 51 f.) *F. W. Schmidt.*
- Über eine verbesserte Form einer Induktions-Rolle für spektroskopische Beobachtungen**, von H. N. WARREN. (*Chem. News.* 65, 87 f.) *F. W. Schmidt.*
- Ein Apparat, mit dem sich die Dampf-Tension indirekt bestimmen läßt**, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 132.) *F. W. Schmidt.*
- Gasapparat für Laboratorien**, von A. BURGEMEISTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 236.) *Rosenheim.*
- Über Verbesserungen an Büretten**, von A. F. REID. (*Chem. News* 65, 125.) *F. W. Schmidt.*
- Bürettenschwimmer**, von R. BENEDIKT. (*Chem. Ztg.* 16, 217.) *F. W. Schmidt.*
- Ein einfacher Heber zum Angiefen**, von P. STEGELITZ. (*Chem. Ztg.* 16, 504.) *F. W. Schmidt.*
- Rückschlagventil für Wasserstrahl-Luftpumpen**, von C. HAASE. (*Chem. Ztg.* 16, 113.) *F. W. Schmidt.*
- Filter- und Dekantier-Apparat für chemische Laboratorien und Fabriken**, von W. SAULMANN. (*Chem. Ztg.* 16, 183.) *F. W. Schmidt.*
- Über die Anwendung von Asbest beim Filtrieren**, von W. P. BARBA. (*Chem. News.* 65, 100.) *F. W. Schmidt.*
- Gasbrenner, gen. Universal-Sparbrenner**, von R. RÖHER. (*Chem. Ztg.* 16, 2.) *F. W. Schmidt.*
- Flusssäure-Transportgefäß**, von J. L. C. ECKELT. (*Chem. Ztg.* 16, 17.) *F. W. Schmidt.*

Über die Bestimmung der Kieselsäure im Thon, von L. ARCHBUTT. (*Soc. Chem. Ind.* [1892], 215—217.)

Bei der Analyse des Thones besteht eine wesentliche Schwierigkeit darin, die Kieselsäure vollständig unlöslich abzuscheiden; nach dem Schmelzen und der Zersetzung mit Salzsäure geht stets etwas Kieselsäure in das Filtrat über; dieselbe läßt sich durch Eindampfen mit reiner Schwefelsäure bis zur vollständigen Entwässerung entfernen. Als Aufschlußmittel lassen sich Kaliumbisulfat, sowie kohlen-saures Natron-Kali mit gleich gutem Erfolge verwenden, wenn die Thonprobe vor dem Aufschluß einige Zeit geglüht wird. Die geglühte und gewogene Kieselsäure ist mit Flusssäure zu behandeln. *Rich. Meyer.*

Zur Bestimmung des Kaliums als Perchlorat, von W. WENSE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 233.)

Verfasser empfiehlt erneut diese von ihm schon früher vervollkommnete Methode (*Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 691) gegenüber der Platinchloridmethode besonders für große Fabriken, die viel Kalibestimmungen auszuführen haben. *Rosenheim.*

Bemerkungen zur Abfiltrierung des Kohlenschwammes, von W. P. BARBA.

Der durch Kupferchloridchlorammonium aus Eisen abgeschiedene Kohlenstoff setzt sich besser ab und wird leicht filtrierbar, wenn zu der Lösung Asbestfasern zugegeben werden.

Eine genaue Phosphorbestimmung im Stahl in 2 Stunden, von HENRI WADOWISZEWSKI.

Ein aus mehreren vorhandenen Methoden (vergl. ANDREW ALEXANDER BLAIR, *The chemical analysis of Iron*; second édition S. 95, und E. THILO, *Chem. Ztg.* [1887], 87) kombiniertes Verfahren. Mitteilungen aus dem Eisenhüttenlaboratorium. (Stahl u. Eisen. 12, 380.)
Rosenheim.

Über die Bestimmung von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Phosphorsäure, von W. H. KRUG. (Chem. News. 65, 68, 78, 89.)

F. W. Schmidt.

Eine rasch ausführbare Methode zur Zersetzung und Analyse von Ferrochrom, von H. N. WARREN. (Chem. News 65, 186.)

Die fein gepulverte Substanz wird mit einer genügenden Menge konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Sobald die eintretende starke Entwicklung von SO₂ vorüber ist, erhitzt man bis zum Entweichen von SO₂-Dämpfen, wodurch in wenigen Minuten die ganze Menge des Ferrochroms zur Lösung gebracht ist; die weitere Analyse erfolgt wie gewöhnlich.
F. W. Schmidt.

Manganbestimmung mit besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Eisensorten, von HANS RUBRICIUS. (Öster. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes. [1892], 146.)

Geringe Modifikation des VOLLHARDSCHEN Verfahrens. Rosenheim.

Über die Bestimmung von Cobalt in Manganerzen und eine rasch ausführbare Methode zu dem gleichen Zweck, von TH. MOORE. (Chem. News. 65, 75.)

Die erstere Methode ist eine gewichtsanalytische, letztere eine volumetrische, welche darauf beruht, daß eine ammoniakalische Lösung von Manganchlorür bei Gegenwart von Citronensäure Luftsauerstoff so gut wie gar nicht absorbiert, während die Absorptionsfähigkeit der ammoniakalischen Cobaltosalzlösung von dieser Säure nur etwas verlangsamt wird. Aus dem gemessenen Volum des absorbierten Sauerstoffs berechnet sich der Cobaltgehalt nach der Formel: $2\text{CoO} + \text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3$. Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

F. W. Schmidt.

Über die Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat, von R. BENEDIKT. (Chem. Ztg. 16, 43.)

Zum Aufschließen von Bleiglanz resp. zur Umwandlung von Bleisulfat in Nitrat läßt sich vorteilhaft Jodwasserstoffsäure (1.7 spez. Gew.) verwenden, indem das zuerst entstehende Bleijodid von verdünnter Salpetersäure leicht in Nitrat übergeführt wird.
F. W. Schmidt.

Über die Bestimmung des Schwefels im Rotkupfer, von C. A. LOBBY DE BRUYN. (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 10, 125.)

Zu diesem Zweck löst er das Rotkupfer in verdünnter Salpetersäure, elektrolysiert die Lösung direkt, unterbricht aber den Versuch, wenn der größte Teil des Kupfers abgeschieden ist. Hierauf verdampft er die Hauptmenge der Flüssigkeit, scheidet den Rest des Kupfers elektrolytisch ab und bestimmt die Schwefelsäure in der bleibenden Lösung.
F. W. Schmidt.

Sauerstoffgehalt ungerösteter Steine von W. HAMPE. (Chem. Ztg. 16, 458.)

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurden zunächst 5 g des feinzerriebenen und bei 100° getrockneten Gesteins in einer gewogenen Kugelhöhre mit einem Strom trockener Kohlensäure unter vorsichtigem Erhitzen behandelt, um

die letzte Spur Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Wägen wurde trockener Wasserstoff durch das Rohr geleitet, die Kugel zum Glühen erhitzt, nach dem Erkalten der Wasserstoff durch Luft verdrängt und das Rohr zurückgewogen. War die Substanz schwefelhaltig, so leitete man den aus der Kugelhöhle entweichenden Wasserstoff durch eine alkalische Bleilösung, wog das gefällte Schwefelblei als Sulfat, und brachte die daraus sich ergebende Gewichtsmenge Schwefel, wie sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom aus dem Gestein als Schwefelwasserstoff verflüchtigt hatte, an der Gewichtsabnahme der Röhre in Abrechnung.

F. W. Schmidt.

Über Wertbestimmung der Kohle, von H. BUNTE. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasservers.* [1892], 149—150.)

Verfasser macht darauf aufmerksam, daß die Versuche von MAHLER (*Génie civil* [1893], 23, 192) über die Verbrennungswärme der Kohlen die Richtigkeit seiner eigenen Versuche und Schlüsse, nach welchen die DULONGSche Regel für die Beurteilung des Heizwertes der Kohlen brauchbar ist, evident bestätigen, und die Unhaltbarkeit der Anschauung von SCHEURER-KESTNER und F. FISCHER erweisen.

Rich. Meyer.

Konzentration der Schwefelsäure in aus Gusseisen und Platin kombinierten Apparaten, von M. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [3], 7—8, 196—198).

Hofmann.

Über die Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten auf Aluminium, von G. LUNGE. (*Chem. News.* 65, 110 f.)

Verfasser kommt zu dem Schluß, daß Aluminiumgerätschaften zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln ohne Gefahr angewendet werden können.

F. W. Schmidt.

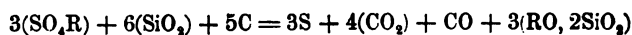
Über die Explosionsfähigkeit des Ammoniumnitrates, von C. A. LOBBY DE BRUYN. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 10, 127.)

Da Ammoniumnitrat einen wichtigen Bestandteil vieler Sprengmittel, wie Ballit, Roburit, Securit, Ammonit, Romit, l'Explosive Favier u. s. w. ausmacht, untersuchte Verfasser die Explosionsfähigkeit des Salzes genauer. Er fand, daß bei Anwendung eines Zünders von 1 g Knallquecksilber dasselbe noch nicht explodiert, daß aber ein Zünder mit 3 g Knallquecksilber Explosion hervorruft.

F. W. Schmidt.

Über die Einwirkung der Kohle auf die Alkalisulfate bei Gegenwart von Kieselsäure und das Verhalten der schwefligen Säure zu Kohle. Anwendung auf die Darstellung des Wasserglases und des Glases, von M. SCHEURER-KESTNER. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 190—196.)

Die Verwendbarkeit des Natriumsulfates zur Glasbereitung erklärt man gewöhnlich durch die Annahme, daß durch die beigefügte Kohle das Sulfat zu Sulfit reduziert und dieses von der Kieselsäure zersetzt werde, so daß das auftretende O_2 durch Reduktion der Schwefelsäure entsteht. Verfasser weist experimentell nach, daß SO_2 und SO_3 durch Kohle bei sehr hoher Temperatur zu Schwefel reduziert werden, der durch die Luft der Glasöfen teilweise wieder oxydiert wird. Nach ihm verläuft die Reaktion in der Weise, daß die Kieselsäure etwas SO_2 aus dem Natriumsulfat frei macht, welches in SO_2 und O zerfallend, durch die Kohle zu Schwefel reduziert wird. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: †



siehe diese Zeitschr. 1,

Ref. sowie *Compt. rend.* 14, 296—298.

Hofmann.

Über die fabrikmässige Darstellung der Leichtmetalle, von CL. WINKLER.

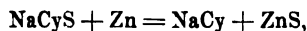
(*Chem. Ztg.* 16, 349.)

F. W. Schmidt.

Über die Herstellung von Cyaniden, von J. PLAYFAIR. (*Soc. Chem. Ind.*

(1892), 14—15.)

Nach der Gleichung:



in welcher das Zink auch durch Blei ersetzt werden kann, hat Verfasser aus Rhodannatrium durch Schmelzen mit Zink im Muffelofen ca. 70% der theoretischen Menge an reinem Cyannatrium erhalten. Als Nebenprodukte entstehen dabei in geringer Menge das Doppelsalz von Zink- und Natriumcyanid, Natriumcyanat und -karbonat. Infolge des verhältnissmässig billigen Preises der Rhodansalze, welche als Nebenprodukt der Gasfabrikation gewonnen werden, sind die Kosten des Prozesses mindestens 20 bis 30% niedriger, als bei dem jetzt gebräuchlichen Verfahren.

Rich. Meyer.

Das Sulfocyan des Leuchtgases; seine Bildung und Verarbeitung, von

J. V. ESOP. (*Chem. Ind.* (1892), 15, 6—10.)

Rhodanammonium bildet sich bei der Reinigung des Leuchtgases und wird aus den Gasreinigungsmassen gewonnen. Letztere werden mit Wasser extrahiert und die Lauge zur Krystallisation eingedampft oder vorteilhafter mit Kupfersulfat und schwefliger Säure als Kupferrhodanür gefällt, welches dann durch die wasserlöslichen Sulfide der Alkalien und Erden umgesetzt wird. Aus dem resultierenden Kupfersulfid wird durch Abrösten schweflige Säure gewonnen und Kupferoxyd regeneriert. Verfasser bespricht die Einzelheiten der Fabrikation.

Rich. Meyer.

Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne, von B. RÖSING. (*Stahl u. Eisen.* 12, 370.)

Wichtige Versuche über das Abtreiben wie das Entzinken von Blei in der Bessemerbirne mit basischem Futter, die allen Anforderungen entsprechende Produkte liefern.

Rosenheim.

Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke, von M. A. VON REIS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 229.)

Verfasser stellt fest, dass die verschiedene Härte der Thomasschlacke einerseits von dem Verhältnis des Eisenoxydes zum Eisenoxydul, das in einer mürben Schlacke nicht gröfser ist wie 1:3, andererseits von der Menge ungebundenen Eisenoxydes abhängig ist. Bei der Bildung der Schlacke befinden sich in der Masse neben Phosphaten und Silikaten Verbindungen der Sesquioxide vorwiegend mit Kalk. Diese Ferrate können bei langsamer Abkühlung der Schlacke nicht bestehen und erleiden eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung, wobei das fein verteilte Sesquioxyd die Masse mürbe macht. In schnell abgekühlten Schlacken oder in solchen, in denen ein großer Überschuss von Eisenoxydul das Oxyd gebunden hält, findet die Zersetzung nicht statt.

Rosenheim.

Über die chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken, von DR. KOSSMANN. (*Stahl u. Eisen.* 12, 270.)

Verfasser erklärt das Verhalten der Thonerde, in künstlichen Schlacken bald basisch, bald sauer zu wirken, durch die Existenz verschiedener Hydrate, die

verschiedene Mengen von Kieselsäure zu binden im stande sind. Bei Erhöhung der Schmelztemperatur geht jedes Hydrat in das nächstniedrigere über, und es tritt eine Polymerisation der Thonerde ein, die nun einerseits nicht mehr so viel Säure sättigt wie vorher, andererseits selbst als Säure wirkt. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung der mineralischen Bestandteile der Pflanzenerde und ihre Rolle in der Landwirtschaft, von BERTHELOT und G. ANDRÉ: (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 289—313.)

Für die Bodenanalyse werden vom Verfasser folgende erprobte Methoden empfohlen, bezüglich deren Details wir auf die Originalarbeit verweisen.

1. Wasser: *a.* Bestimmung der Gewichtsabnahme an der Luft; *b.* bei 110° C.
- c.* Gesamtwasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse.
2. Kohlensäure: nach bekannter Methode.
3. Kohlenstoff: Verbrennung im Sauerstoffstrom und Bestimmung der unzersetzten Carbonate im Rückstand.
4. Stickstoff: *a.* Ammoniak vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 11, 375; *b.* Nitratstickstoff: nach der von den Verfassern modifizierten SCHLÖSING'schen Methode; vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 8, 15 und 16, 449; *c.* Stickstoff organisch gebunden: Glühen der Erde mit Natronkalk ist sowohl der DUMASS'schen wie der KJELDAHL'schen Methode vorzuziehen.
5. Wasserstoff und Sauerstoff organisch gebunden, können indirekt mit Zugrundelegung des N- resp. C-Gehaltes approximativ berechnet werden.
6. Phosphor: vergl. *Ann. Chim. Phys.* [6], 15, 129. *a.* Gesamtgehalt. Überführung in Phosphorsäure durch Glühen mit Salpeter oder im Luftstrom mit vorgelegter Schicht von Alkalicarbonat; *b.* Phosphate: Ausziehen mit verdünnter Säure; *c.* Phosphorsäure organisch gebunden: längeres Kochen mit Säure oder konzentrierter Kalilauge mit Abzug der unter *b.* gefundenen Menge.
7. Schwefel: *a.* Gesamtschwefel wie Phosphor; die Oxydationsmethoden auf nassem Wege empfehlen sich nicht; *b.* Sulfatschwefel: Extraktion mit verdünnter kalter Salzsäure. Behandeln des Barytniederschlags mit Flusssäure und Schwefelsäure; *c.* Sulfidschwefel (selten): Destillation mit Salzsäure; *d.* organisch gebundene Schwefelsäure wie bei Phosphorsäure; *b.*, *c.* und *d.* von *a.* abgezogen, ergeben den organisch fest gebundenen Schwefel.
8. Kieselsäure: Schmelzen mit Soda, Abscheidung der SiO_2 mit Salzsäure, Behandeln derselben mit Flusssäure.
9. Alkalien und Oxyde: Vor der Bestimmung derselben ist es erforderlich die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure zu entfernen; alle anderen Methoden sind mehr oder weniger ungenau. Die verbreitete Ansicht, die durch Säuren zersetzbaren Silikate lieferten den Pflanzen in der Hauptsache ihr Alkali, erscheint nicht gerechtfertigt. Die Assimilationswirkung der letzteren auf die Kieselsäure und die Alkalien des Bodens ist durchaus nicht analog der progressiv fortschreitenden Zersetzung der Silikate durch atmosphärische Einflüsse, sondern beruht auf spezifischen Reaktionen, deren Studium durch den Analytiker von großer Wichtigkeit für die Landwirtschaft erscheint. *Rich. Meyer.*

Beiträge zur Geschichte der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzenerde, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 314—330.)

Eine Studie über den Einfluss verdünnter Säuren und Alkalien auf die stick-

stoffhaltigen organischen Substanzen des Bodens in Beziehung auf die analoge Einwirkung der Carbonate, der freien Kohlensäure und der in den Pflanzen gebildeten Säuren auf die Assimilierbarkeit des unlöslichen Stickstoffs der Pflanzenerde. Bezüglich der Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Rich. Meyer.

Neue Beobachtungen über die flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzenerde, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 330—334.)

Ein Kilogramm stickstoffarmer thonhaltiger Sand wurde unter einer Glasglocke fünf Monate hindurch neben verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen und die erste Hälfte der Zeit fortgesetzt bewässert. In dem verdampften Wasser, sowie in der Schwefelsäure wurde das Ammoniak und nach Fällung desselben der in flüchtigen organischen Substanzen gebundene Stickstoff bestimmt; dabei zeigte sich, daß sich in der Bewässerungsperiode von 2½ Monaten 2 mg Stickstoff verflüchtigt hatten, und zwar der größte Teil als „organischer“ Stickstoff, während bei früheren Versuchen mit 20 mal stickstoffreicherer Ackererde der ammoniakalische Stickstoff dominierte. Wurde die Bewässerung ausgesetzt, so konnten keine Spuren flüchtiger Stickstoffverbindungen konstatiert werden. Verfasser schreibt das Auftreten derselben dem Einflusse von Mikroben und niederen Pflanzengattungen zu, welche in allen Erden vorhanden sind.

Rich. Meyer.

Über den der Erde eigentümlichen Geruch, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 334—336.)

Verfasser haben durch Destillation von 3 kg feuchter Wiesenerde im Wasserbade ein Destillat erhalten, welches konzentriert den charakteristischen Geruch der Erde nach Regenfällen in hohem Maße besaß. Das demselben zu Grunde liegende Prinzip ist aus der wässerigen Lösung mit Pottasche als harzige Substanz fällbar. Dieselbe reagiert neutral, ihr Geruch ist stark kampherartig, sie giebt die Jodoformreaktion; mit Kalilauge erhitzt, tritt der Geruch nach Aldehydharz auf, ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Verfasser halten diesen Stoff für ein Sekretionsprodukt mikroskopischer Algen.

Rich. Meyer.

Über die Natur der Schwefelverbindungen, des Bodens, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 336—41.)

Die Abhandlung giebt mehrere Bestimmungen des organisch gebundenen, sowie des Sulfatschwefels, verschiedener Bodenarten mit kritischer Beleuchtung der für diesen Zweck dienenden analytischen Methoden und stellt das Verhältnis zwischen dem Gehalt der Erden an organischem Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel fest, um damit das Verhältnis zu vergleichen, in welchem sich dieselben Elemente in tierischen Stoffen (Albumin- und Fibrinstoffen) finden. Die Resultate sind nach Ansicht der Verfasser sowohl pflanzenphysiologisch als auch für die Praxis der Landwirtschaft von großer Bedeutung.

Rich. Meyer.

Über die Rolle, welche der Schwefel in den Pflanzen spielt, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 341—363.)

Die Abhandlung ist von vorwiegend physiologischem Interesse; sie enthält eine große Reihe von Bestimmungen des organisch gebundenen, sowie des Sulfatschwefels in verschiedenen Pflanzenspezies während der aufeinanderfolgenden Stadien der Entwicklung. Bezüglich der analytischen Methoden vergleiche auch *Ann. Chim. Phys.* [6] 25, 121 u. 25, 305.

Rich. Meyer.

- Untersuchungen über die Humussubstanzen**, von BERTHELOT und R. ANDRÉ.
(*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 364—403.)
- Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker**, von
BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 25, 403—420.)
- Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde.**
~~*Ann. Chim. Phys.*~~ von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Ann. Chim. Phys.*
[6], 25, 420—422.) *Rich. Meyer.*
- Ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Meerwassers an
der Küste von Holland**, von H. W. BAKHUIS ROZEBOOM. (*Rec. Trav.*
Chim. Pays-Bas. 10. 91) bietet fast ausschließlich balneologisches Interesse.
E. W. Schmidt.

Mineralogie und Krystallographie.

Mineralogische Mitteilungen, von F. PISANI. (*Bull. soc. franç. de Min.* 15
47—49.)

Der Arbeit entnehmen wir folgende Analysen:

1. Idokras von Settimo (rhätische Alpen)

	Sauerstoff	Verhältnis
SiO ₂ 39.0	20.80	3
Al ₂ O ₃ 14.3	6.65	1
Fe ₂ O ₃ 1.8	0.35	
CaO 37.4	10.70	2
MgO 6.7	2.67	
MnO Spuren.		
Verlust beim Glühen	0.9	
	100.1	

2. Pyromelin von Zermatt

	Sauerstoff	Verhältnis
SO ₃ 28.7	17.3	3
NiO 18.5	3.9	1
MgO 6.5	2.6	
H ₂ O 46.5	41.5	7
	100.2	

3. Magnesiahaltiges Nickel-Eisensilikat von Neu-Kaledonien

	Sauerstoff	Verhältnis
SiO ₂ 33.0	17.6	6
Fe ₂ O ₃ 18.5	5.5	2
Al ₂ O ₃ 1.5	0.7	
NiO 26.3	5.6	3
MgO 8.0	3.2	
H ₂ O 14.0	12.4	4

Hofmann.

Analyse der Meteoriten von Jelica, von S. M. LOSANITSCH. (*Ber. deutsch.*
chem. Ges. 25, 876—880.)

Der am 19. November 1889 niedergefallene Meteorit von Jelica bildete eine
aus einer Masse mit braunen Einschlüssen, welche beide aus Troilit, Nickel-Eisen,

Chromit, durch HCl zersetzbaren Ortho- und unzersetzlichen Meta-Silikaten **b** standen. *Moraht.*

Über die Untersuchung von Antimonmineralien, von AD. CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 587—590.)

Zur Vermeidung der Ungenauigkeit bei Untersuchung von Antimonerzen **a** trockenem Wege wird das Antimon in Salzsäure gelöst, durch Zinn gefällt **u** gewogen. Schwefelerze werden unter Vermeidung des Kochens wiederholt **m** konzentrierter Salzsäure behandelt, schliesslich mit Salzsäure und etwas Salpeter **s**äure gekocht, filtriert, das verdünnte Filtrat mit Zinnblech reduziert und **d**a mit Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschene Antimon gewogen. Oxyderz **e** werden durch Schwefelwasserstoff in Sulfide verwandelt und wie oben behandelt. Anwesenheit von Eisen und Zink ist ohne Einfluss; bei Gegenwart von Blei **w**ird das ausgeschiedene Antimon mit gelbem Schwefelnatrium bei 60° behandelt, **w**obei das Antimon gelöst wird, während Schwefelblei hinterbleibt und gewogen werden **k**ann. *Moraht.*

Bemerkung zur Prüfung der Antimonmineralien, von M. AD. CARNOT- (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 219—223.)

Siehe vorausgehendes Referat.

Hofmann.

Über die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mineralien, von J. JOLY. (*Chem. News.* 65, 1, 16, 30, 41.)

JOLY benutzt zu diesem Zweck einen Apparat, den er Meldometer nennt und dessen Einrichtung im Originale nachzusehen ist. Die Methode erscheint hauptsächlich deshalb empfehlenswert, weil zur Ausführung der Bestimmungen nur geringe Substanzmengen notwendig sind, und genau, da das Schmelzen mit dem Mikroskope beobachtet wird; selbstverständlich lässt sich die Methode auch mit Vorteil bei hochschmelzenden chemischen Substanzen verwenden. Ausserdem kann das Meldometer dazu dienen, Beschläge von Metalloxyden u. s. w., die sonst auf Kohle mit dem Lötrohr untersucht werden, auf einfache und reinliche Weise zu beobachten, ebenso wie seiner Anwendung an Stelle des Lötrohrs, um gefärbte Phosphorsalz- oder Boraxperlen zu erhalten, der Vorzug gröfserer Reinlichkeit zur Seite steht. *F. W. Schmidt.*

Über die Einwirkung des Salmiaks bei Dissoziationstemperatur auf Silikate, von E. A. SCHNEIDER und F. W. CLARKE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 883—886.)

Wie die Einwirkung dissozierenden Salmiaks auf viele Silikate ergab, ist diese Reaktion wahrscheinlich als Erkennungsmittel für die Gruppe MgOH in Silikaten anwendbar. Näheres siehe *diese Zeitschr.* 1, 345. *Moraht.*

Berichtigung.

In der Abhandlung von T. E. THORPE, *diese Zeitschr.* 1, 318, ist zu lesen auf pag. 319, 7. Zeile von unten, „ungestraft“ anstatt „mit unreinem Material“ (with impunity anstatt with impurity) und auf pag. 323, 3. und 4. Zeile von unten, „aufgedreht“ anstatt „zurückgeschlagen“.

Ueber die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden.

Von

GERHARD KRÜSS und HERMANN MORAHT.

Die bekannte Eisenrhodanreaktion ist im Laufe der letzten zwei Jahre wiederholt Gegenstand lebhafter Diskussion gewesen. Die Verfasser¹ wollten sich zur Bestimmung geringer Eisenmengen vor einiger Zeit des von K. v. VIERORDT² vorgeschlagenen spektrophotometrischen Weges bedienen und unter Benutzung der VIERORDT'schen Konstanten A für das Lichtabsorptionsvermögen des Eisenrhodanides quantitative Eisenbestimmungen ausführen. Eine grössere Reihe von Versuchen zeigte uns, wie diese Methode zu unrichtigen Resultaten führt, da das Lichtschwächungsvermögen zweier Rhodaneisenlösungen für irgend eine Spektralregion nicht proportional ist den Konzentrationen dieser Lösungen. Nicht nur Säuren oder Salzlösungen, sondern auch Wasser bewirkt nach Versuchen der Verfasser Dissoziation der rotgefärbten Eisenverbindung.

Vor einem Jahre verfolgte G. MAGNANINI³ dieselbe Eisenreaktion mittelst quantitativer Spektralanalyse und erhielt Resultate, welche die Dissoziierbarkeit der gefärbten Eisenrhodanverbindung durch Wasser bestätigen und hierdurch gleichfalls gegen die Möglichkeit der Eisenbestimmung auf spektrophotometrischem Wege sprechen. Auch M. J. RIBAN⁴ führte die von uns vorgenommenen Messungen des Rhodaneisenspektrums in kritischer Weise durch und kam zu den gleichen Resultaten.

Was die analytische Seite der Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anbetrifft, so scheinen die Ergebnisse der Versuche RIBANS, sowie der Verfasser, den Beobachtungen, welche vor kurzem M. L. LAPICQUE⁵ „sur le dosage colorimétrique du fer“ veröffentlichte, allerdings zu widersprechen. Es stellte LAPICQUE seine Resultate auch in einen gewissen Gegensatz zu

¹ *Lieb. Ann.* **260**, 193.

² *Die Anwendung des Spektralapparates*, Tübingen (1873) 146.

³ *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* **7**, 104—112, sowie *Zeitschr. physik. Chem.* **8**, 1.

⁴ *Bull. soc. chim.* [3] **6**, 916 und [3] **7**, 199.

⁵ *Bull. soc. chim.* [3] **7**, 113.

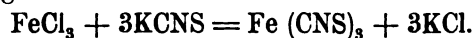
unseren Resultaten; jedoch liegt hier, wie es scheint, eine n genügend scharfe Unterscheidung zwischen den Gebieten der Ko metrie und Spektrokolorimetrie, oder richtiger bezeichnet Spek photometrie vor. Nach unseren früheren Versuchen kamen lediglich zu dem Schluss, daß eine „spektrophotometrische“ Eis beziehungsweise Rhodanbestimmung bis jetzt nicht durchführbar M. L. LAPICQUE bedient sich nun gar nicht der Spektrokolorimet sondern gewöhnlicher Kolorimetrie, und findet, daß man geri Eisenmengen durch Vergleich mit Normalfarben kolorimetrisch u Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, wie Verwend konstanter Mengen von Rhodansalz und von Wasser, in der T ziemlich gut ermitteln kann. Zugleich geht auch aus der LAPICQUE'S Untersuchung hervor, daß im anderen Falle aus der Gesamtfa der Eisenrhodanlösung nicht auf den Gehalt an Eisen geschlos werden kann. Dieses müßte der Fall sein, wenn auf diese Lösun das Grundgesetz der quantitativen Spektralanalyse

$$e : e' = c : c'$$

anwendbar wäre, und somit bestätigen die LAPICQUESchen Versu nur unser früheres Resultat, daß auf spektrophotometrischem W eine quantitative Eisenbestimmung bis jetzt noch nicht durchft bar ist.

Auf kolorimetrischem Wege kann man ohne Zwe bei einiger Vorsicht die Ermittlung geringer Eisenmengen nehmen; so bedienten sich auch F. MYLIUS und F. FOERSTER¹ n vor kurzem der Rhodanreaktion zur kolorimetrischen Eiser stimmung. Es ist erforderlich, die zu vergleichenden Lösungen d hinzufügen gleicher Mengen von Rhodansalz, Salzsäure gleicher Mengen von Wasser auf dem gleichen Dissoziationszusta zu erhalten. Nachdem hierdurch der analytische Wert obiger Ei reaktion festgestellt ist, möchten wir noch kurz den Verlauf der l wirkung von löslichen Rhodaniden auf Ferrisalze in theoretis Hinsicht erörtern.

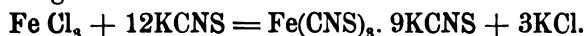
Es ist ja bekannt, wie diese Reaktion zumeist durch folge Gleichung ausgedrückt wird:



Nachdem es uns gelungen war, nur durch Versetzen von Fe rhodanid mit überschüssigem Rhodankalium und Krystallisieren

¹ *Ber. deutsch chem. Ges.* 25, 675.

aus Wasser umkrystallisierbares Doppelsalz $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, und da man bei der Vornahme der Rhodanreaktion Ferrisalz auch mit einem Überschufs von Rhodanid versetzen soll, waren wir geneigt, der Reaktion durch folgende Gleichung Ausdruck zu geben:



Nachdem die Theorie der elektrolytischen Dissoziation verdünnter Salzlösungen wohl mit Recht mehr und mehr Anerkennung gefunden hat, muß man obige Reaktion so auffassen, daß stets ein Teil von $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, bzw. $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ sich im Zustande der Dissoziation befindet; man benutzt ja diese Reaktion zum Nachweis, oder zur Bestimmung zumeist geringer Mengen von Eisen, arbeitet also in sehr verdünnter Lösung. Es stimmt diese Auffassung auch überein damit, daß Verfasser früher das Lichtabsorptionsvermögen gefärbter Eisenrhodanidlösungen nicht proportional der Konzentration fanden. Auffällig war es uns gewesen, daß wir bei unserer ersten Untersuchung über diesen Gegenstand das Maximum der Dunkel-färbung jedoch gerade bei Zusatz von 12 Molekülen Alkalirhodanid zu 1 Molekul Ferrisalz eintreten sahen. MAGNANINI dagegen konnte diese Beobachtung nicht bestätigen und fand wachsende Rotfärbung mit wachsendem Zusatz löslichen Rhodanids zu sehr verdünnten Ferrisalzlösungen (in den von ihm hervorgehobenen Messungen benutzte er 2 oder 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normal-Eisenchloridlösung¹ in 100 ccm der untersuchten Lösung, d. h. nur 0.0112, bzw. 0.0056 g Fe in 100 ccm) bis weit über das von uns gefundene Maß des Zusatzes von 12 Molekülen zu 1 Mol. Fe. Von vornherein erscheint dieses Resultat nach der Dissoziationshypothese einsehbar, weshalb wir durch erneute Versuche nach dem Grunde des vorliegenden Widerspruchs forschten.

Wir hatten die spektrophotometrischen Messungen früher in der Region λ 589.2 — λ , 583.7 vorgenommen. MAGNANINI schlägt vor, dem Rot näherliegende Regionen zu wählen; so hat er im Felde λ = 629 — 617 gemessen. Allerdings ist in diesen Regionen die Absorption des Lichtes durch die rote Eisenverbindung geringer, als in dem von uns benutzten Spektralfeld; man kann also mit besser messbaren Intensitäten arbeiten. Jedoch ist das menschliche Auge im Durchschnitt für Intensitätsmessungen roten Lichtes am aller-

¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 8, 2 ist irrtümlich angegeben: $\frac{1}{10}$ Normal-Ferrichloridlösung.

unempfindlichsten. Wir fanden zunächst, daß sich eine rein rote Region von mittlerer Wellenlänge $\lambda = 656.2$ für unser Auge absolut unbrauchbar zu verlässlichen Messungen erwies. Deshalb mußten wir uns darauf beschränken, in der Region $\lambda 629 - \lambda_1 616$ Messungen von roten Eisenrhodanlösungen zu wiederholen, in denen 1 Mol. FeCl_3 mit 3 bis zu 48 Mol. KCNS versetzt war; auch in diesem von MAGNANINI benutzten Spektral-Bezirk waren genaue Beobachtungen ziemlich schwer durchführbar.

In der That erhielten wir sehr viele Messungsergebnisse, die mit den Beobachtungen von MAGNANINI vollständig übereinstimmten und zeigten, daß in sehr verdünnten Lösungen der Zusatz von 12 Molekülen Rhodanalkali auf 1 Molekül Eisen nicht genügte, um alles Eisen in die rotgefärbte Verbindung überzuführen. Wir hatten dieses früher in Ferrisalzlösungen, welche in 100 ccm 0.01505, bzw. 0.01474 g Fe enthielten, beobachtet; und in einigen Fällen konnten wir auch jetzt wieder die gleiche Beobachtung machen. So diente beispielsweise für die in folgender Tabelle aufgeführten Messungen einerseits eine Lösung von reinem Eisenchlorid, andererseits eine frisch bereitete Rhodankaliumlösung, welche frei von Halogen und Ammonsalz war. Die Konzentration war 0.0222 g Fe in 100 ccm.

Es wurden versetzt 1 Mol. FeCl_3	Mit Mol. KCNS	Volum	Übrigbleibende Lichtstärke
1	13	100	0.176
1	14	100	0.173
1	16	100	0.179
1	18	100	0.171
1	12	100	0.153
1	24	100	0.152
1	36	100	0.153

Zu obigen Versuchen wurde ein Eisenchlorid benutzt, das durch Erhitzen von reinem Eisen in trockenem Chlorstrom und Umsublimieren des Produktes in Kohlensäuregas bei niedriger Temperatur erhalten war; die große Reinheit erwies die Analyse, wie folgt:

	Gefunden		Berechnet für FeCl_3
	I	II	
Cl	65.42%	65.45%	65.53%
Fe	34.58%	34.55%	34.47%

Das reinste Rhodankalium des Handels, das ja fast ausnahmslos beträchtliche Mengen an Rhodanammun und Chlorkalium enthält, war durch Destillation mit möglichst wenig Kalilauge, Auswaschen des Rückstandes mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol chemisch rein dargestellt worden. — Trotzdem stets mit denselben reinsten Eisen-¹ und Rhodanlösungen gearbeitet wurde, konnte man auch in vielen Fällen beobachten, wie die Dunkelfärbung noch zunahm bei Zusatz von mehr als 12 oder 13 Molekülen KCNS auf 1 Mol. Eisen. Es ist uns bis jetzt absolut unmöglich gewesen, den Grund für diese Differenzen ausfindig zu machen, und es muß irgend eine geringe physikalische Ursache in gewissen Fällen eine derartige Wirkung ausüben können, daß die Dissoziation der Lösung auf den Farbenton derselben keinen Einfluß mehr hat. Daß letzteres in der That sein kann, hat MAGNANINI vor ganz kurzer Zeit selbst gezeigt in einer Abhandlung in den *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*,² deren Inhalt uns zur Zeit leider nur im Referat³ zur Verfügung steht. MAGNANINI ermittelt daselbst die Extinktionskoeffizienten für bestimmte Teile des Spektrums an Lösungen desselben gefärbten Salzes von möglichst verschiedenem Dissoziationsgrade. Ferner wurde die Dissoziation jeder Lösung vermindert durch Hinzufügung von Lösungen stark dissoziierter Salze, welche eines der bereits vorhandenen Ionen enthielten. Es ergab sich nach MAGNANINI für alle untersuchten Salze, daß die Färbung in wässriger Lösung unabhängig ist von der elektrolytischen Dissoziation, da ein Einfluß derselben auf den Extinktionskoeffizienten einer Salzlösung nicht nachweisbar war.

Es sind das hochinteressante Fragen aus dem Gebiete der physikalischen Chemie, welche nicht im Bereich unserer Untersuchungen liegen; in erster Linie beschäftigte uns die analytische

¹ Eine reine neutrale Eisenchlorid-Lösung scheint bequem durch Erwärmen überschüssigen reinen Eisens mit Salzsäure im Kolben mit BUNSEN-Ventil bis zum Abfließen jeglicher Gasentwicklung, Einleiten von Chlor in das vor Licht geschützte Filtrat in mäßiger Wärme bis gerade zum Verschwinden jeder Reaktion - Lösung auf Eisenchlorür und schnelles Verjagen von eventuell überschüssig geleitetem Chlor durch einen starken Luftstrom darstellbar zu sein.

Die Analyse einer solchen Eisenchloridlösung ergab:

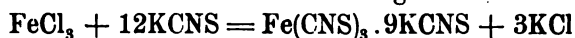
	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl	65.46%	—	65.53%
Fe	34.54% (Gew.)	34.58% (titrim.)	34.47%

² (1891), II. Sem. 356—363.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, Ref. p. 151 (Heft 4).

Verwertung der Eisenrhodanreaktion eventuell auch in quantitativer Hinsicht, wie aus dem Eingang dieser Mitteilung zu ersehen ist.

So lange man jedoch den chemischen Vorgängen noch nicht durchgehend durch Ionen-Gleichungen Ausdruck giebt und durch gewöhnliche Gleichungen nicht direkt den Zerfall von Salzen in Lösungen hervorheben will, glauben wir nach dem obigen, sowie nach unseren früheren Versuchen die Einwirkung von löslichen Rhodaniden auf Ferrisalze zur Zeit durch die Gleichung



ausdrücken zu sollen. Um die Eisenrhodanreaktion sicher auszuführen, muß man einen Überschufs von Rhodanid anwenden, und aus einer solchen Lösung scheidet sich Rhodankalium¹ und fernerhin das aus Wasser umkrystallisierbare Doppelsalz $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Ein Salz $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ wurde von uns ebenfalls erhalten, jedoch nie eine Verbindung, die auf $1\text{Fe}(\text{CNS})_3$ mehr als 9KCNS enthält. Es ist das ein bestimmter Grenzzustand, dem das $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ entgegenstrebt, wenn man bei der Rhodanreaktion Rhodankalium in Überschufs hinzufügt. Man formuliert deshalb die Eisenrhodanreaktion auch am besten in obiger Weise, da ja der ohne Zweifel in wässriger Lösung eintretende teilweise Zerfall des Doppelsalzes $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ in $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ und KCNS , sowie fernerhin die weitere Dissoziation des $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ und KCNS in ihre Ionen je nach den Konzentrationen der angewandten Lösungen wechselnde sein werden.

¹ *Lieb. Ann.* **260**, 193.

² Auch nach den von W. KISTIAKOWSKY (*Zeitschr. physik. Chem.* **6**, 121) im Ostwaldschen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen tritt in den Lösungen der „Doppelsalze im Ostwaldschen Sinne“ ein teilweiser Zerfall in die beiden Salze ein.

Eine neue Bildungsweise basischer Kupfersulfate.

Von

L. MARCHLEWSKI und J. SACHS.

Wie LACHOWICZ und BANDROWSKI¹ gezeigt haben, bildet Dimethylanilin mit Kupfersulfat keine salzartige Verbindung. Analog verhält sich Diäthylanilin und Chinolin. Erhitzt man dagegen eine gesättigte wässrige Lösung von Kupfersulfat mit einem Überschuss der genannten Basen auf dem Wasserbade, so bilden sich reichliche blaugrüne Niederschläge von basischen Kupfersulfaten.

Eine nähere Untersuchung derselben ergab, daß die Verbindungen, entstanden durch die Vermittelung von Dimethyl- und Diäthylanilin, identisch sind und der Formel $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechen, während durch Chinolin die Entstehung des Salzes $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ verursacht wird.

Zum Zwecke der Reinigung wurden die, auf oben angegebene Art entstehenden Niederschläge mit warmem Wasser, dann Alkohol und Äther gewaschen und im Exikator über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Körper lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure. Die Analyse derselben wurde wie folgt ausgeführt: Kupfer bestimmte man nach der Methode von ROSE, Schwefelsäure auf bekannte Art durch Fällen mit Baryumchlorid und das Wasser durch Erhitzen der Substanz im Verbrennungsröhre, Überleiten der entweichenden Gase über Bleichromat und Auffangen des entweichenden Wasserdampfes in Chlorcalcium.

1. Produkt, entstanden durch die Einwirkung von Dimethylanilin auf Kupfersulfat. Gefunden wurde:

64.7% CuO
22.4 „ SO₃
12.6 „ H₂O

Daraus ergibt sich folgendes molekulare Verhältnis der Bestandteile: $\text{CuO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.9 : 1.0 : 2.5 = 6 : 2 : 5$.

Die Formel der Verbindung ist demnach: $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. Produkt, entstanden durch die Einwirkung von Diäthylanilin auf Kupfersulfat. Gefunden wurde:

65.1% CuO
22.4 „ SO₃
12.3 „ H₂O

Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$\text{CuO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.94 : 1 : 2.46 = 6 : 2 : 5$,

und die Formel dieser Verbindung ist ebenfalls $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

¹ *Monatsh. f. Chem.* 9, 515.

Zum Vergleich geben wir noch eine Zusammenstellung gefundenen Werte mit den nach der obigen Formel theoretisch berechneten.

Berechnet für $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
	Produkt 1	Produkt 2
CuO : 65.4%	64.7%	65.1%
SO ₃ : 22.1 „	22.4 „	22.4 „
H ₂ O : 12.4 „	12.6 „	12.3 „

Die Verbindung $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde schon von mehreren Autoren beschrieben. REINDEL¹ stellte sie durch Fällen von sich aus einer überschlüssiger Kupfervitriollösung mit Ammoniak dar. Es besitzt nach ihm eine schöne blaugrüne Farbe und erleidet keine Veränderung bei 270° C. Ganz dieselben Eigenschaften besitzt von uns dargestellter Körper. Auf 270° C. erhitzt, zeigt keine bemerkbare Gewichtsabnahme, bei höherer Temperatur findet aber Änderung der Farbe und Zersetzung statt.

S. U. PICKERING² erhielt dieselbe Verbindung durch Anheben des Kochens einer neutralen wässrigen Lösung von Kupfersulfat. J. HABERMANN³ bestätigte die Existenz desselben und lehrte es durch Fällung aus einer Lösung von Kupfersulfat und Natriumkarbonat, bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse, darzustellen.

3. Produkt, entstanden durch Einwirkung von Chinolin auf Kupfersulfat.

Gefunden wurde 59.9% CuO
22.8 „ SO ₃
17.5 „ H ₂ O

Das molekulare Verhältnis:

$$\text{CuO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.66 : 1.00 : 3.41 = 7.98 : 3.00 : 10.23.$$

Die Formel der Verbindung ist demnach: $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und stimmt gut mit den gefundenen Werten überein:

Berechnet für $8\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
CuO : 60.1%	59.9%
SO ₃ : 22.8 „	22.8 „
H ₂ O : 17.1 „	17.5 „

Dieses basische Sulfat des Kupfers scheint noch nicht beobachtet zu sein; es besitzt eine hellgrüne Farbe und wird schon bei Erhitzen zersetzt.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹ Journ. pr. Chem. 102, 204.

² Chem. News. 47, 181.

³ Monatsh. f. Chem. 4, 787.

Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.

Von

CARL FRIEDHEIM und RICHARD JOS. MEYER.

Mit einer Figur im Text.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander gehört zu den schwierigeren Problemen der analytischen Chemie, da die große, sich in den Eigenschaften der genannten Elemente kundgebende Ähnlichkeit die Auffindung einer allen Anforderungen an wissenschaftliche Genauigkeit, Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit entsprechenden Methode wesentlich erschwert.

Gerade dieser Umstand hat aber eine große Anzahl von Chemikern zur Bearbeitung dieses Gebietes veranlaßt, womit, abgesehen von dem großen theoretischen, kein geringeres praktisches Interesse verbunden ist: die Untersuchung der Soolen und der künstlich erhaltenen Produkte der verschiedenen Industrien, bes. der Stafsfurter.

Fast alle neueren Methoden zur direkten Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander gründen sich auf eine altbekannte Thatsache: auf das verschiedene Verhalten der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gegen Oxydationsmittel. Da mit steigendem Atomgewicht die Beständigkeit derselben abnimmt, wird die Chlorwasserstoffsäure nur durch energisch, Jodwasserstoff dagegen schon durch sehr schwach wirkende Körper oxydiert, während Bromwasserstoff eine Mittelstellung einnimmt. Man kann daher unter Benutzung eines geeigneten Apparates aus einem Gemenge der drei Halogenwasserstoffsäuren oder der in geeigneter Weise angesäuerten Lösung ihrer Salze zunächst das Jod, sodann Brom, schliesslich Chlor freimachen und die drei Halogene in geeigneter Weise mafsanalytisch oder nach Wiederüberführung in Jodid, Bromid oder Chlorid gewichtsanalytisch bestimmen.

Schon BALARD¹ und LÖWIG² haben dieses Verhaltens der Bromwasserstoffsäure gedacht, GAY-LUSSAC³ erwähnt direkt, daß das Chlor an Verwandtschaft zum Wasserstoff das Jod übertrifft, und nennt die noch jetzt zum Nachweis des Jods in Jodiden gebräuchlichen

¹ *Pogg. Ann.* 8.

² *Über das Brom und seine chemischen Verhältnisse.* Heidelberg 1829.

³ Untersuchungen über das Jod. *Ann. Chim.* 91, 5, (1814).

Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, und GOLFIER-BESSEY und A. und F. DUPRÉ² haben zur Bestimmung von Jod zuerst titriertes Chlorwasser unter Zusatz von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff angewendet, eine Methode, die nach FINKNER bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chloriden unbrauchbar wird, da diese den vollständigen Zerfall des intermediär gebildeten Chlorjod verhindern.

Ähnlich verfährt REIMANN⁴ zur Bestimmung des Broms Bromiden: durch titriertes Chlorwasser wird das Halogen freigemacht, von Chloroform mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Darauf entsteht bei weiterem Zusatz Chlorbrom, und nach Beendigung der Reaktion ist die Färbung in bläugelb umgeschlagen. Er empfiehlt dann die Kombination des DUPRÉschen Verfahrens mit dem seinigen zur Bestimmung von Jod und Brom mittelst Chlorwasser, wo zunächst ersteres freigemacht wird, was aber nur bei sehr geringen Mengen beider für durchführbar erkannt wird, z. B. bei der Untersuchung von Kelp u. dergl. Zur Brombestimmung in Mutterlaugen wendet auch FIGUIER⁵ titriertes Chlorwasser an, vertreibt aber lange das freigemachte Brom durch Erhitzen, bis auf weiteres Zusatz keine Färbung mehr auftritt. FRESSENIUS⁶ und FINKNER empfehlen dies Verfahren, betonen jedoch die Notwendigkeit der Abwesenheit von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen, ferner von Jod und organischer Substanz, sowie die des Konzentrierens der Untersuchung schwacher Mutterlaugen.

In anderer Art benutzt FINKNER⁷ das Chlorwasser zur Bestimmung mittelung des Jods in Jodiden. Er oxydiert dieselben zu Jodat, indem die neutrale oder schwach saure Lösung nach Zusatz von Bromkalium und phosphorsaurem Natron so lange damit versetzt wird, bis die zunächst durch das ausgeschiedene Jod entstandene Färbung verschwunden und die gelbliche des Broms eingetreten ist. Durch Zusatz einer verdünnten Lösung von tetrathionsaurem Natrium wird dann das freie Brom entfernt, darauf durch Jodid und Schwefelsäure das Jod ausgeschieden und mit Thiosulfat titriert.

¹ SCHWARZ, *Handbuch der Titrieranalyse*.

² *Lieb. Ann.* **94**, 465.

³ ROSE-FINKNER, **2**, 628.

⁴ *Lieb. Ann.* **115**, 140.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* **33**, 303; *Journ. pr. Chem.* **54**, 293.

⁶ *Quant. Anal.*, Aufl. I, **479**.

⁷ ROSE-FINKNER, **2**, 618. ⁸ *ibid.* **2**, 629.

Nach LEBEAU¹ wird Jodid neben Chlorid und Bromid bestimmt, indem zu der mit Schwefelkohlenstoff und etwas Indigschwefelsäure versetzten Lösung titriertes Bromwasser, bis sich die über der violetten Schwefelkohlenstoffschicht stehende blaue Lösung entfärbt, zugefügt wird.

Mangansuperoxyd und Schwefelsäure dienen schon BERZELIUS² zur Trennung von Bromiden und Chloriden. Wird die Salzlösung mit dem Oxydationsgemisch erhitzt, so geht Chlorbrom über. Dieses wird in Wasser aufgefangen, darauf mit Chlorgas und Ätzkali behandelt und durch Silbernitrat, Chlorsilber und bromsaures Silber gefällt. Aus dem Gemenge wird durch Barythydrat die Bromsäure als Barytsalz entzogen und dieses nach dem Eindampfen durch Glühen in das zu wägende Brombaryum übergeführt.

Bei Gegenwart von viel Chlorid und wenig Bromid geht nach MOHR³ beim Destillieren mit Braunstein und Salzsäure zunächst alles Brom über; unterbricht man die Destillation, wenn keine braunen Dämpfe mehr auftreten, so findet sich im Destillat — es dient Ammoniak zur Absorption — nur sehr wenig Chlor neben der Gesamtmenge des Broms. Die Methode bezweckt also die Konzentration des Bromgehaltes, wie dies auch von FEHLING,⁴ MARCHAND⁵ und MOHR durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat erreicht wird.

PÉAN DE ST. GILLES⁶ machte die Angabe, daß Jodide durch Kaliumpermanganat in folgendem Sinne zu Jodaten umgesetzt werden:



Auf dieser Grundlage führt REINIGÉ⁷ die folgende Bestimmungsmethode durch: Nach Zusatz von etwas Alkalikarbonat wird die Lösung so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Rotfärbung beim Kochen dauernd bleibt, welcher Überschufs darauf mit Thio-sulfat zurückgemessen wird. Da jedoch nach Mc. CULLOCH⁸ Mangan-dioxyd durch Jodide reduziert wird, machte dieser zunächst den

¹ *Compt. rend.* 110, 520.

² ROSE-FINKENER 2, 621.

³ *Ann. Chim. e di Farm.* 98, 80.

⁴ *Journ. pr. Chem.* 45, 269.

⁵ *ibid.* 47, 363.

⁶ *Compt. rend.* 46, 624; *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 222.

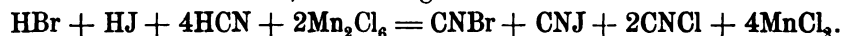
⁷ *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 39.

⁸ *Chem. News.* 57, 45.

Vorschlag, durch Eindampfen mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure alles Brom und Chlor zu entfernen, das im Rückstand vorhandene Jodat mit schwefliger Säure zu reduzieren und dann mit Silbernitrat zu fällen oder mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Blausäure, die, infolge Umsetzung mit dem freiwerdenden Jod zu farblosem Jodwasserstoff und Jodcyan, das Erkennen des Endpunktes erleichtert, zu titrieren. Später¹ modifizierte er das Verfahren in der Weise, daß er die Lösung unter Zusatz von Chloroform mit Kaliumpermanganat bis zu der durch die Bildung des Chlorjods bedingten Entfärbung desselben titriert, wobei die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen soll:



Um Brom neben Chlor und Jod zu ermitteln, wird nach demselben Autor² das Gemisch nacheinander mit Salzsäure, Manganchlorid und Cyankalium, darauf mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung versetzt und zurücktitriert, wobei folgende Reaktion eintreten soll:



Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure lassen, wie VORTMANN gezeigt hat,³ Chloride beim Erwärmen unzersetzt, während Jodide und Bromide vollständig zersetzt werden; Mangansuperoxyd und Essigsäure greifen bei gehöriger Verdünnung Bromide nicht an, zersetzen jedoch leicht die Jodide. Durch Kombination beider Methoden erreicht er die Trennung der drei Halogene. Nach CAVAZZI⁴ läßt sich auch durch Baryumsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure aus einer Lösung, die viel Chlorid und wenig Bromid enthält, bei 100° alles Brom austreiben.

Die Untersalpetersäure wurde von GRANGE⁵ zur Trennung des Jods von Chlor und Brom empfohlen, FRESSENIUS⁶ wendet zu gleichem Zwecke eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure an, nimmt das Jod in Schwefelkohlenstoff auf und titriert mit Thiosulfat, und MORIDE⁷ ersetzt den Schwefelkohlenstoff durch Benzol.

GOOCH und MAR³ haben neuerdings empfohlen, Chlor neben Jod unter Benutzung dieses Mittels zu bestimmen: das mit salpetriger

¹ *Chem. News.* 57, 135.

² *ibid.* 60, 259.

³ *Monatsh. f. Chem.* 8, 510; *Zeitschr. anal. Chem.* (1886), 172.

⁴ *Gazz. chim.* 18, 174.

⁵ *Journ. pr. Chem.* 55, 167.

⁶ *Quant. Anal.* 2, 482, 695.

⁷ *Compt. rend.* 85, 789.

Säure oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure freigemachte Jod wird **d**urch Eindampfen der Lösung auf höchstens 300 ccm ausgetrieben, **d**as Chlor im Rückstand mit Silbernitrat gefällt; **G**OOCH und **E**NSIGN⁴ **s**cheiden nach demselben Prinzip Brom von Jod, und endlich kann **n**ach **G**OOCH und **B**ROWNING⁵ arsensaures Kali und Schwefel-**s**äure benutzt werden, um bei Innehaltung bestimmter Konzen-**t**rationen Jod aus einem Gemenge von Jodiden, Bromiden und **C**hloriden auszutreiben und durch Titration der gebildeten arsenigen **S**äure zu bestimmen.

Die von **L**IEBIG zum Freimachen des Jods aus Jodiden em-**p**fohlene Jodsäure wird von **R**OGER¹ zur quantitativen Bestimmung **u**nter Anwendung von Chloroform benutzt, was nach **F**INKENER² **n**icht anwendbar ist beim Arbeiten mit gleichzeitiger Anwesenheit von **B**romiden, da auch Bromwasserstoff durch Jodsäure zersetzt wird. **E**benso ist nach demselben Forscher Chloroform nicht beim Arbeiten **m**it salpetriger Säure zu verwenden, da es diese absorbiert und **s**omit beim Titrieren mit Thiosulfat aus dem gebildeten Jodkalium **J**od freimachen würde.

Auch Chromsäure und Kaliumbichromat haben zur Zer-**z**etzung der Jodide gedient. **K**RUTWIG⁶ trennt Jod und Chlor auf **t**rockenem Wege durch Schmelzen mit gepulvertem Kaliumbichromat; der Gewichtsverlust entspricht dem Jodgehalt; auch kann das gebildete Chromoxyd gewogen und im Filtrat das Chlor durch Silbernitrat ermittelt werden.

DONATH⁷ trennt die Halogene unter Benutzung der Eigenschaft der Chromsäure, Jodide schon in der Kälte sofort zu zersetzen, ohne Bromide und Chloride — letztere auch nicht in der Wärme — anzu-**g**reifen; Jod von Chlor läßt sich durch einfache Destillation mit der **S**äure, Auffangen des freigemachten Jods in Jodkalium und Titration bestimmen, das Chlor im Rückstand durch Silbernitrat fällen. Bei **G**egenwart von Brom kann man, was zwar nicht zu absolut scharfen **R**esultaten führt, ebenso verfahren, muß jedoch sofort nach Übergang des Jods die Destillation unterbrechen. Auch **D**ECHAN⁸ arbeitet

¹ *Journ. Pharm.* 37, 410.

² *ROSE-FINKENER.* 2, 628.

³ *Amer. J. sc. and arts* [3], 39, 293.

⁴ *ibid.* 145.

⁵ *ibid.* 188.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 341.

⁷ *Zeitschr. anal. Chem.* 19, 19.

⁸ *Journ. chem. soc.* 49, 682.

ähnlich. Er verwendet zunächst zur Vertreibung des Jods eine höchst konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat, macht darauf durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat das ebenfalls in Jodkalium aufzufangende Brom frei und ermittelt dann das Chlor gleichfalls im Rückstand gewichtsanalytisch.

Der wichtige von DUFLOS gemachte Vorschlag, aus Jodiden durch Erhitzen mit Eisenchlorid, welches die anderen Halogenverbindungen nicht angreift, das Jod zu vertreiben und entweder dieses nach Absorption in Jodkalium, mit Thiosulfat oder das gebildete Eisenchlorür mit Kaliumpermanganat zu titrieren und — wenn es sich um die Ermittlung des Chlors im Rückstand handelt — statt dessen Eisenoxysulfat anzuwenden, ist nach Beurteilung durch CARNEGIE,¹ REICHARDT² und FALLIÈRES³ kürzlich von TOPF⁴ und VON STORTENBECKER⁵ kritisch gewürdigt worden.

Das bereits erwähnte Kaliumpermanganat wird unter Zusatz möglichst schwach sauer reagierender Lösungen gerade in letzter Zeit wieder zu Oxydationszwecken verwendet. Während BERGLUND⁶ mittelst einer Mischung von Permanganat und Kaliumbisulfat in der Kälte aus einem Gemisch von Bromid und Chlorid alles Brom austreibt und es in Ammoniak auffängt, wendet WEISS⁷ zu gleichem Zwecke Eisenoxydulsulfat und Permanganat an, und SCHIERHOLZ⁸ arbeitet unter Anlehnung an die Angaben von WHITE,⁹ dafs Aluminiumsulfat und Permanganat wohl Brom, aber nicht Chlor freimache, derartig, dafs er ersteres in einem Dampfstrom abdestilliert, worauf jedoch ein hartnäckig im Rückstand bleibender Rest noch durch Zusatz von Schwefelsäure freigemacht wird.

Schließlich haben JANNASCH und ASCHOFF¹⁰ zur direkten Bestimmung von Jod, Brom und Chlor die folgende Arbeitsweise empfohlen: Zunächst wird aus dem Gemenge das Jod nach dem

¹ *Chem. News.* 60, 87.

² *Arch. der Pharm.* 27, 642.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 25, 554.

⁴ *ibid.* 26, 299.

⁵ *ibid.* 29, 272.

⁶ *ibid.* 24, 196.

⁷ *Repert. anal. Chem.* 5, 238.

⁸ *Monatsh. f. Chem.* (1892), 1.

⁹ *Chem. News.* 57, 283; 58, 229.

¹⁰ *Diese Zeitschr.* 1, 144 und 245.

Vorschläge von GOOCH¹ mittelst Kaliumnitrit und Schwefelsäure freigemacht, wobei Wasserdampf das Halogen in eine Mischung von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd übertreibt. Diese Lösung führt, wie LENSSEN² gezeigt hat, das Jod sofort in Jodid über, oxydiert entweichende salpetrige Säure zu Salpetersäure und wird nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt, wieder mehrere Stunden erwärmt und darauf mit Silbernitrat gefällt. Kaliumpermanganat und Essigsäure dienen dann dazu, um aus dem alkalisch gemachten, auf 50 ccm konzentrierten Rückstand das Brom frei zu machen, welches in gleicher Weise ausgetrieben und in der Vorlage in Bromid übergeführt und bestimmt wird. Der nun verbleibende Rest dient nach Reduktion durch Alkohol in alkalischer Lösung, Filtration des gebildeten Mangansuperoxydhydrates und Ansäuern mit Salpetersäure zur Bestimmung des Chlors mittelst Silbernitrats auf gewichtsanalytischem Wege.

Nicht uninteressant erscheint es, wie so eine Methode sich aus der anderen entwickelt hat, und es wäre in der That in der letzt-erwähnten in der langen Reihe eine vollständige Lösung des Problems zu erblicken, wenn dieselbe mit der vollendeten wissenschaftlichen Schärfe eine schnellere Ausführbarkeit verbände und sich weniger von der absoluten Reinheit zahlreicher Reagenzien³ abhängig machte, wenn sie vor allem die mafsanalytische Bestimmung des freigemachten Halogens mittelst Thiosulfats nach Auffangen in Jodkalium gestattete, was aber leider wegen der Verwendung des Nitrits sowohl bei Jod als bei Brom ausgeschlossen ist.

Die im folgenden von uns vorzuschlagende Methode vereinigt beide Vorteile und beruht lediglich auf einer Kombination bezw. Modifikation einiger der erwähnten Methoden:

GOOCH und BROWNING⁴ machen, wie angeführt, das Jod durch Kochen mit Kaliumarseniat und Schwefelsäure frei und titrieren die gebildete arsenige Säure, wobei, wie sie finden, vorhandene Chloride infolge von Verflüchtigung von Arsenchlorür zu niedrige, vorhandene Bromide durch gleichzeitige Reduktion der Arsensäure durch

¹ l. c.

² *Journ. pr. Chem.* 81, 276; vergl. auch GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, II, 1, 253.

³ Abgesehen von der Reinheit aller übrigen Reagenzien, mufs NaOH und H₂O₂ absolut chlorfrei sein.

⁴ l. c.

Bromwasserstoff etwas zu hohe Resultate veranlassen, bei gleichzeitiger Anwesenheit beider demnach die richtigsten Resultate erhalten werden. Die zu untersuchende Substanz, die höchstens je 0.5 g der Halogen-salze enthalten soll, wird nach ihrem Vorschlage in einem Erlenmeyer-kolben von 300 ccm Kapazität in Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 g KH_2AsO_4 und 20 ccm H_2SO_4 (1 : 1) versetzt, dann wird auf 100 ccm verdünnt und auf 35 ccm eingekocht. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge nahezu, mit Kaliumbicarbonat vollständig neu-tralisiert, 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung des letzteren zugefügt und mit Jodlösung titriert. Zweckmäfsig erscheint ihnen das An-bringen von Korrekturen: Es ist eine, abgesehen von dem Jodid, die übrigen Stoffe enthaltende Lösung für sich zu titrieren, es sind ferner annähernd die Mengen der vorhandenen Chloride und Bromide zu kennen, um einen bestimmten Wert zum gefundenen Resultate zu addieren, bezw. zu subtrahieren. —

Als wir genau nach den Angaben von GOOCH und BROWNIG arbeiteten, erhielten wir auch bei Anwendung von Kaliumjodid allein stets zu hohe Resultate, denn

Angewendetes KJ	1. 0.2092 g	ergab nach Gch.-B.	0.2112 g	KJ
	2. 0.1968 „		0.2031 „	
	3. 0.3031 „		0.3077 „	
	4. 0.2653 „		0.2709 „	
	5. 0.3169 „		0.3202 „	

und auch unter veränderten Versuchsbedingungen gestaltete sich das Ergebnis nicht günstiger. Es wurde, während bei Versuch 1—5 die Schwefelsäure im Verhältnis 1 Volum H_2SO_4 : 1 Volum H_2O verdünnt wurde, hier 1 Gew. H_2SO_4 mit 1 Gew. H_2O gemengt und nach dem Zusatz stets auf 100 ccm verdünnt.

Angewendet	Gelöst in ccm	Zugesetzte ccm	Gefunden
KJ	H_2O	verd. H_2SO_4	KJ
6. 0.2848	10	20	0.2862
7. 0.2637	15	20	0.2667
8. 0.2641	15	20	0.2654
9. 0.2702	20	20	0.2730
10. 0.2321	30	20	0.2304
11. 0.2893	25	20	0.2957
12. 0.2283	25	20	0.2338

Dieser Fehler ist aber lediglich auf die bei der Titra-tion vorhandene grosse Salzmenge zurückzuführen, denn, wenn man das freiwerdende Jod in Jodkalium auffängt und mit Thiosulfat titriert, erhält man, wie aus den weiter unten folgenden Beleganalysen hervorgeht, die richtigen Werte.

Der durch die Anwesenheit von Bromid beim Arbeiten nach GOOCH und BROWNING bedingte Fehler kann auf 2—4% steigen, wie aus den folgenden Resultaten ersichtlich:

	Angewendet		Gefunden KJ
	KBr in 25 ccm H ₂ O gelöst	KJ	
13.	0.2798	0.2072	0.2141 (+2.5%)
14.	0.1502	0.3182	0.3278 (+3%)
15.	0.2043	0.1974	0.2059 (+4%)
16.	0.4589	0.2154	0.2247 (+4%)

! Jedoch fällt auch dieser Fehler fort, d. h., man erhält wieder nur Werte, die denen bei Anwendung von KJ allein gefundenen entsprechen, wenn man nicht auf 35 ccm, wie die Verfasser vorschlagen, sondern höchstens auf 50 ccm eindampft; bei Innehaltung dieser Bedingungen stellen sich die Resultate wieder, wie folgt:

17. 0.5032 KBr und 0.2147 KJ ergeben 0.2165 KJ (+0.8%)
 18. 0.6111 " " 0.1599 " " 0.1617 " (+1.2%).

Es wirkt also bei Innehaltung dieser Konzentration die in Lösung befindliche Bromwasserstoffsäure nicht reduzierend auf die Arsensäure ein, aber es findet sich auch die Gesamtmenge des Broms quantitativ im Rückstande vor, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

Beliebige Mengen von Jodkalium wurden mit bestimmten Mengen einer Bromkaliumlösung, deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt war, versetzt, 2 g KH₂As₄, 20 ccm H₂SO₄ (1 : 1) hinzugefügt und auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt. Durch Eindampfen auf 60 ccm wurde das Jod verflüchtigt, worauf die Lösung farblos erscheinen muß, andernfalls nochmals verdünnt und eingeeengt wird. Darauf wurde wieder der Bromgehalt mit Silbernitrat gewichtsanalytisch festgestellt:

19. 0.2484 KBr = 0.1670 Br ergaben 0.3936 g AgBr = 0.1675 g Br
 20. 0.4968 " = 0.3339 " " 0.7842 g " = 0.3337 g " ¹

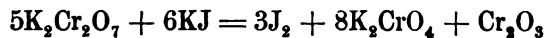
Bei Innehaltung derselben Versuchsbedingungen wirkt aber auch die Gegenwart von Chlorid nicht auf das Resultat ein, da, als in gleicher Weise mit einem Gemenge von Jodid und Chlorid gearbeitet wurde, ergaben

21. 0.3898 KCl : 0.7510 g AgCl = 0.3892 g KCl.

¹ Durch Reduktion im Wasserstoffstrome wurde die Menge des Silbers im Niederschlage ermittelt und die Abwesenheit von Jod bewiesen.

Es läßt sich somit unter geringer Veränderung der von GOOCH und BROWNING angegebenen Konzentration das Jod quantitativ ohne Verlust an Brom und Chlor austreiben, und es ergibt sich der wahre Jodgehalt des Gemenges, wenn man an Stelle der von ihnen empfohlenen Titration der gebildeten arsenigen Säure das in KJ aufgefangene Jod mit Thiosulfat titriert. Hierzu bedient man sich des später zu beschreibenden Apparates. —

Eine Möglichkeit, in dem nach dem Abdestillieren des Jods zurückbleibenden Gemisch von Chlorid und Bromid das Brom schnell zu bestimmen, schien uns die von DECHAN angegebene oben erwähnte Methode zu gewähren. Während nach ihm aus Jodiden durch eine sehr konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat alles Jod nach der Gleichung



freigemacht wird, bleiben Bromide hierbei unzersetzt, werden jedoch durch eine angesäuerte Lösung des Bichromates unter Zurücklassung des gesamten Chlorides, das dann mit $AgNO_3$ bestimmt wird, gleichfalls zerlegt.

Zur Ausführung dieser Methode wird das Gemenge der Salze in einem ca. 300 ccm fassenden Destillationskolben mit einer Lösung von 40 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ccm H_2O zum Sieden erhitzt, das Jod mit Wasserdampf in die mit Jodkalium besichete Vorlage übergetrieben, dann mit Thiosulfat titriert und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in gleicher Weise zur Bestimmung des Broms verfahren. Das im Rückstande befindliche Chlorid wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silbernitrat gefällt.

Wie aus den folgenden, der Originalarbeit entnommenen, mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, sind die erhaltenen Resultate nicht besonders befriedigende:

	Chlor		Brom		Jod	
	Angew.	Gef.	Angew.	Gef.	Angew.	Gef.
I.	0.0123	0.0122	0.0126	0.01254	0.01443	0.01441
II.	0.056	—	0.0252	0.0250	0.0288	0.02833
III.	0.194	—	0.0504	0.05009	0.0576	0.05628

DECHAN führt diesen Übelstand auf die Anwendung von Kautschukverbindungen an seinem Apparat zurück und spricht die

Erwartung aus, daß sich mit einem geeigneteren Apparat bessere Resultate erzielen lassen, hat auch thatsächlich nachher einen nur aus Glasteilen bestehenden Apparat angegeben, ohne jedoch dabei zu bemerken, ob sich seine Erwartung erfüllt habe.

DECHAN hat außerdem die Prüfung seiner Methode nur mit äußerst geringen Substanzmengen durchgeführt (Max. ca. 0.05 g, Min. 0.01 g), und schon innerhalb dieser engen Grenzen wächst der Fehler auf 2—3%; bei 0.07 g Jodid ist es nach unseren Versuchen sehr schwierig, das gesamte Jod überzudestillieren, und ganz unmöglich wird dies, wenn man mit größeren Mengen arbeitet. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Das Jod wurde hierbei in Form einer gewichtsanalytisch gestellten Jodkaliumlösung verwendet.

22. Angew. 0.01967 g Jod, 0.01753 g Brom. Eine halbe Stunde mit Unterbrechungen destilliert: Gef. 0.01896 g Jod 0.01967 g Brom. Es war also Jod im Rückstande verblieben.
23. 0.01892 g Jod ergaben 0.018585 g Jod.
24. 0.05493 g Jod ergaben: nach 10 Minuten 0.04173 g
" 20 " 0.05008 "
" 40 " 0.0547 "
bei weiterem Erhitzen nicht mehr Jod.
25. 0.06524 g Jod, mit Wasserdampf destilliert, ergaben nach 3 mal einviertelstündigem Destillieren 0.05688 g Jod, dann nur noch Spuren.
26. 0.1374 g Jod, mit Wasserdampf destilliert, ergaben nach 1 Stunde 0.08956 g Jod, bei weiterem Erhitzen nur noch Spuren.

Unterbricht man bei diesen Destillationen die Operation einen Augenblick und erhitzt dann von neuem, so gehen stets im ersten Moment noch geringe Mengen von Jod über, ohne daß dies bei ununterbrochenem Arbeiten der Fall ist.

Liefert so, wie ersichtlich, die DECHANSche Methode für Jod unbrauchbare Werte, so läßt sie sich doch gut benutzen zur Zerlegung der Bromide, ohne daß anwesendes Chlorid schädlich wirkt, vorausgesetzt, daß man nicht so weit wie DECHAN, sondern nur auf höchstens 150 ccm konzentriert, was sich bei der Anwendung von Wasserdampf zur Destillation bequem erreichen läßt. Als nämlich ein Gemisch von Bromkalium und Chlorkalium im Erlenmeyerkolben mit einer Lösung von 20 g Kaliumbichromat und 20 ccm Schwefelsäure (1:1) auf 200 ccm verdünnt und das freiwerdende Brom durch Einkochen auf 140 ccm vollständig verjagt wurde, ergab die gewichtsanalytische Chlorbestimmung im Rückstand:

	bei Anwendung von			
	KBr	KCl	AgCl	= KCl
27.	0.1266	0.1663	0.3183	0.1658
28.	0.1266	0.3785	0.7279	0.3776

und als zur Kontrolle wechselnde Quantitäten von Chlorkalium allein mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure destilliert wurden, liefs sich im Destillat kein Chlor nachweisen. (Belege folgen später.)

Demgemäfs läfst sich die DECHANSche Methode unter Veränderung der Konzentration für die Bestimmung des Broms in Bromiden neben Chloriden gut anwenden, und durch Kombination derselben mit der in geeigneter Weise veränderten von GOOCH und BROWNING läfst sich somit in ein und demselben Apparate zunächst das Jod, dann das Brom abdestillieren und in Jodkalium absorbieren. —

Es war somit nur noch notwendig, für die Zersetzung des im Rückstande befindlichen Chlorids zu Salzsäure oder Chlor eine passende Methode ausfindig zu machen. Aber aus den angeführten Litteraturquellen war schon zu entnehmen, dafs dies sich schwer ermöglichen lassen würde, und in der That schlugen alle diesbezüglichen Versuche vollständig fehl.

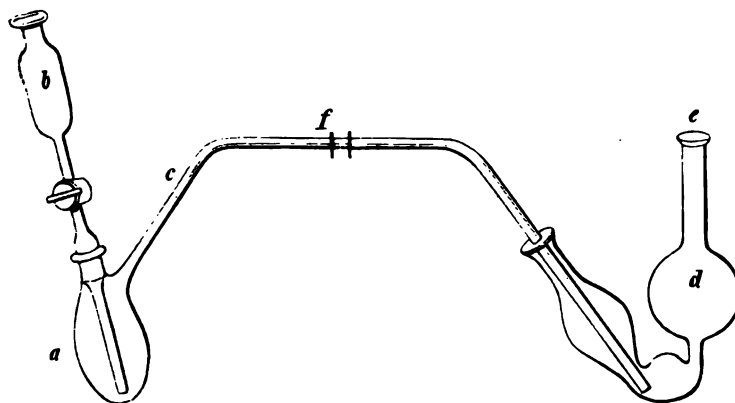
Die direkte maßanalytische Bestimmung durch AgNO_3 und Rhodanammon ist wegen der großen Menge vorhandenen Chromats nicht ausführbar, da der Farbumschlag nicht zu erkennen ist. Derselbe Übelstand macht sich bemerkbar, wenn man nach Neutralisation mit Natronlauge mit neutraler Silbernitratlösung nach МОНЬ arbeitet, und auch Ausfällen der Säuren mit überschüssigem Barythydrat und Titration der abfiltrierten und neutralisierten farblosen Lösung giebt zu niedrige Werte, da das Baryumsulfat Chloride einschließt.

Nicht minder mißglückten zahlreiche Versuche, das im Rückstand befindliche Chlorid durch Oxydationsmittel in Chlor überzuführen, um dieses in Kaliumjodid zu absorbieren. Weder Kaliumpermanganat noch Kaliumnitrat machen alles Chlor frei, was wohl auf die große Menge anwesenden Chromats zurückzuführen ist. —

Es bleibt also nur übrig, wie dies in gleicher Weise von den anderen Autoren geschieht, das Chlor im Rückstande gewichtsanalytisch zu bestimmen, und demgemäfs gestaltet sich unsere Methode zur Bestimmung der drei Halogene nebeneinander, wie folgt:

Der zur Verwendung kommende Apparat lehnt sich in seiner Form an den von STORTENBECKER¹ und von TOPF² verwendeten an:

Die etwa 300 ccm fassende Destillationsretorte *a* trägt einerseits einen eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter *b*, andererseits ein erst aufwärts, dann horizontal, schliesslich abwärts verlaufendes Ableitungsrohr *c*, welches in die nach Art der PELIGOT'schen Röhre gestaltete, beiderseits offene Vorlage *d*, ohne damit fest verbunden zu werden, eingeführt wird. Die mit zur Absperrung genügender Jodkaliumlösung beschickte Vorlage kann bei *e* mit einem mit derselben Lösung gefüllten Perlröhr verschlossen werden und befindet sich behufs Kühlung durch fließendes Wasser in einer tiefen Schale. Bei *f* wird das Ableitungsrohr von einem leichten Stativ gehalten.



Nach Einführung von *c* in die Vorlage wird die in *a* befindliche Lösung der Halogene mit ca. 2 g reinem arsensaurem Kali (KH_2AsO_4) versetzt, mit Wasser darauf auf 100 ccm verdünnt, der Trichter eingeführt, 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) zugegeben, der durch sofortige Jodausscheidung gelb gefärbte Kolbeninhalt über einer kleinen Flamme auf dem Drathnetz langsam angewärmt und das Jod schliesslich durch Sieden, was durch Einleiten von Wasserdampf unterstützt wird, in die gekühlte Vorlage übergetrieben. Nach Entfärbung des Kolbeninhalts setzt man das Kochen noch einige Zeit fort, konzentriert jedoch niemals unter 50 ccm, zieht bei untergehaltener Flamme den Apparat am Stativ

¹ l. c. ² l. c.

aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titriert mit $\frac{1}{20}$ Thiosulfat in bekannter Weise. Die ganze Operation dauert höchstens eine halbe Stunde.

Inzwischen hat sich der Apparat abgekühlt und wird dann wieder in die frisch beschickte Vorlage eingeführt, worauf durch den Trichter eine Lösung von 10 g Kaliumbichromat in 50 ccm Wasser zugefügt und sodann auf 180—200 ccm verdünnt wird. Beim Anwärmen geht die Hauptmenge des Broms sofort über, doch wird darauf noch $\frac{1}{4}$ Stunde ein mäfsiger Dampfstrom ohne direktes Erhitzen der Retorte eingeleitet¹ und dann das ausgeschiedene Jod in angegebener Weise titriert.

Der abgekühlte Retorteninhalt wird in einem Becherglase mit Wasser stark verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat schwach erwärmt, um die Ausscheidung von Silberchromat zu vermeiden.

Die Analysen wurden mit Lösungen von Kaliumjodid, -bromid und -chlorid ausgeführt, deren Gehalt gewichtsanalytisch mittelst Silbernitrat unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln ermittelt war. Die angewendeten Salze selbst waren auf das sorgfältigste nach den bekannten Methoden rein dargestellt, der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit Kaliumjodat ermittelt und dauernd kontrolliert.

Analytische Resultate.

(Die hinter der Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung eingeklammerte Zahl bedeutet die von 1 ccm derselben angegebene Jodmenge.)

29. Angewandt: 0.1892 g Jod; verbraucht: 30 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.1887 g Jod = 99.74% Jod.
30. Angewandt: 0.01892 g Jod; verbraucht: 3.01 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.01893 g Jod = 100.00% Jod.
31. Angewandt: 0.00567 g Jod; verbraucht: 4.48 ccm Thiosulfat
(0.00126) = 0.005648 g Jod = 99.62% Jod.

¹ Trotzdem nämlich nach bereits sehr kurzer Zeit im Destillationsrohr keine braunen Dämpfe mehr auftreten, ist die Austreibung des Broms nicht vollendet. SCHERHOLZ (l. c.) führt dies darauf zurück, dafs in der Hitze Brom und Wasserdampf unter teilweiser Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure, die beide farblos seien, aufeinander einwirken, während beim Erkalten sich die Reaktion umkehre und das Brom wieder freiwerde. Da die Existenz der unterbromigen Säure fraglich ist, erscheint uns die Richtigkeit dieser Erklärung es nicht minder, und vermuten wir, dafs das Auge eben nur nicht befähigt ist, die äufserst schwache Gelbfärbung bei dem grofsen Überschusse von Wasserdampf zu erkennen.

- ~~Angewandt: 0.1670 g Brom; verbraucht: 42.35 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.1678 g Brom = 100.48% Brom.~~
- ~~a) Angewandt: 0.1892 g Jod; verbraucht: 29.95 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.1884 g Jod = 99.55% Jod.~~
- ~~b) Angewandt: 0.1670 g Brom; verbraucht: 42.3 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.1675 g Brom = 100.29% Brom.~~
- ~~a) Angewandt: 0.05676 g Jod; verbraucht: 9.05 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.05682 g Jod = 100.1% Jod.~~
- ~~b) Angewandt: 0.167 g Brom; verbraucht: 42.22 ccm Thiosulfat
(0.00629) = 0.1672 g Brom = 100.12% Brom.~~
- ~~a) Angewandt: 0.09754 g Jod; verbraucht: 15.19 ccm Thiosulfat
(0.00635) = 0.09750 g Jod = 99.96% Jod.~~
- ~~b) Angewandt: 0.0835 g Brom; verbraucht: 20.8 ccm Thiosulfat
(0.00635) = 0.0832 g Brom = 99.64% Brom.~~
- ~~c) Angewandt: 0.04554 g Cl; gefunden: 0.1837 g AgCl
= 0.04544 g Cl = 99.78% Chlor.~~
- 36.** a) Angewandt: 0.09632 g Jod; verbraucht: 15.15 ccm Thiosulfat
(0.006346) = 0.09614 g Jod = 99.81% Jod.
- b) Angewandt: 0.8383 g Brom; verbraucht: 20.95 ccm Thiosulfat
(0.006364) = 0.8375 g Brom = 99.90% Brom.
- c) Angewandt: 1.1171 g Cl; gefunden: 4.5065 g AgCl
= 1.1125 g Cl = 99.6% Chlor.

An Stelle der maßanalytischen Bestimmung der freigemachten Halogene läßt sich natürlich auch mit Hilfe der alkalischen Wasserstoffsperoxydlösung, wie dies JANNASCH und ASCHOFF thun, die gewichtsanalytische setzen. Hierbei kommt noch der Vorteil in Betracht, daß, da keine salpetrige Säure in die Vorlage gelangt, hier die sofortige Fällung mittelst Silbernitrat möglich ist, und es kann auch ev. in einer Probe des Gemenges die Totalsumme der Halogene etwa nach VOLLHARD, in einer zweiten Brom und Jod nach unserer Methode, das Chlor also aus der Differenz ermittelt werden.

Wir haben schließlichs mittelst unserer Methode einige technische Produkte, so den Bromgehalt der Endlauge, die von den vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall verarbeitet wird, und den Chlorgehalt eines stark chlorhaltigen Rohbroms bestimmt.¹

Die dickflüssige Lauge, welche neben Chlormagnesium etwa 0.3% Brom enthalten sollte, besaß das spez. Gew. 1.306 und erwies sich als gänzlich jodfrei.

¹ Wir verdanken das Material der Güte des Herrn Kommerzienrats Dr. BORSCH, dem wir dafür zu bestem Danke verpflichtet sind.

50 ccm wurden mit Wasser auf das doppelte Volum verdünnt und 10 ccm dieser Lösung entsprechend 6.53 g in der oben beschriebenen Weise mit Bichromat und Schwefelsäure destilliert:

37. 6.53 g verbrauchten 4.4 Thiosulfat $(0.0063) = 0.02772$ g Jod $= 0.01746$
Brom $= 0.27\%$ Brom.

38. 6.53 g verbrauchten 4.5 Thiosulfat $(0.0063) = 0.02835$ g Jod $= 0.01786$
Brom $= 0.273\%$ Brom.

Diese Resultate wurden durch die indirekte gewichtsanalytische Bestimmung so kontrolliert, daß dasselbe Volum, in bekannter Weise nach FEHLING¹ mit Silbernitrat fraktioniert gefällt wurde, daß sämtliches Brom und wenig Chlor enthaltende Gemisch nach Klärung der Flüssigkeit in der Kälte abfiltriert, ausgewaschen und der Niederschlag nach Möglichkeit in ein Becherglas gespritzt wurde. Der am Filter Anhaftende wurde mittelst Ammoniak in einen gewogenen Tiegel gespült, eingedampft, die Hauptmenge hinzugefügt und nun zuerst das Gewicht des Gemenges, dann nach Erhitzen im Chlorstrom das des gebildeten Chlorsilbers ermittelt, so wurden gefunden 0.0098 Gewichtsabnahme, woraus sich 39. 0.0414 g AgBr $= 0.01761$ Brom $= 0.27\%$ Brom berechnen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Rohbrom wurden 0.5—1 desselben in einer dünnwandigen Glaskugel mit nach dem Einfüllen verschmolzener Kapillare gewogen, diese in einer starkwandigen, mit 100 ccm reiner chlorfreier Natronlauge gefüllten, mit eingeschlifften Stopfen verschließbaren Flasche durch Schütteln zertrümmert, nach vollständiger Lösung des Broms 50 ccm chlorfreies Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und nach beendeter Sauerstoffentwicklung der Flascheninhalt in einem Literkolben auf ca. 250 ccm eingedampft. Nun wird 10 g Kaliumbichromat und 20 ccm H_2SO_4 (1 : 1) hinzugegeben, zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten eines Wasserdampfstromes innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde auf ca. 150 ccm konzentriert. Der Rückstand wird dann im Becherglase mit $AgNO_3$ gefällt.

40. 0.7515 g Rohbrom ergaben, so behandelt, 0.2688 g AgCl $= 8.9\%$ Chlor.

41. 0.8473 g Rohbrom ergaben 0.3160 g AgCl $= 9.2\%$ Chlor.

42. 1.4380 g Rohbrom ergaben 3.5840 g AgBr + AgCl, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0.7249 Gewichtsabnahme, woraus sich 0.5284 g AgCl $= 0.1304$ Cl $= 9.1\%$ Chlor berechnen.

Mit diesen Versuchen glauben wir auch die praktische Brauchbarkeit unserer Methode erwiesen zu haben.

Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N.

¹ Journ. prakt. Chem. 45, 269.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.

III. Abhandlung.

Von

F. KEHRMANN.

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.

Die vorliegende Abhandlung enthält nach einem historischen Überblick über die Forschungen älteren Datums auf dem Gebiete der komplexen Säuren in kurzer Fassung eine Zusammenstellung der Resultate, welche ich im Verlaufe meiner mehrere Jahre hindurch fortgesetzten Arbeiten auf dem genannten Gebiete bisher erhalten habe.

Insbesondere meine Versuche über die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Wolframsäure haben mir gezeigt, daß weitaus die meisten früheren Arbeiten ungenau sind und geeignet, den Sachverhalt zu verwirren, anstatt aufzuklären, weil sie mit einem für die Erreichung des Zwecks ungenügenden Aufwand an Zeit und Geduld ausgeführt worden sind. Es giebt kaum ein zweites Gebiet der experimentellen chemischen Forschung, auf welchem die Fähigkeit des Augengedächtnisses, um einen Ausdruck LIEBIGS zu gebrauchen, in gleichem Maße nötig ist, wie hier. Wen der Augenschein hier nichts zu lehren vermag, der wird vergeblich versuchen, sich aus dem Gewirr der ihm entgegentretenden Substanzen einen Ausweg zu bahnen.

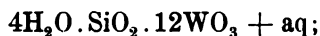
Das ziemlich umfangreiche analytische Material ist aus Gründen der Raumersparnis hier nicht aufgenommen, dagegen wurde bei Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung der einzelnen Substanzen auf die betreffende, die analytischen Belege enthaltende Mitteilung hingewiesen.

Im Jahre 1863 entdeckte MARIGNAC,¹ daß die siedenden wässerigen Lösungen der Alkalisalze gewisser Polywolframsäuren, so besonders der von LAURENT als Parawolframate bezeichneten Natrium- und Kalium-Salze, die Fähigkeit besitzen, frisch gefälltes Kieselsäurehydrat in beträchtlicher Menge aufzulösen.

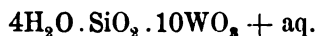
¹ MARIGNAC, *Compt. rend.* 55, 888, *Lieb. Ann.* 125, 362.

Auf der Suche nach der Ursache dieser Erscheinung fand er, daß sich die Kieselsäure mit Wolframsäure und Alkali zu sehr kompliziert zusammengesetzten Verbindungen vereinigt, welche als Salze kondensierter, aus einem Kieselsäurerest und mehreren Wolframsäureresten gebildeter Säuren zu betrachten sind.

Diese von MARIGNAC darauf eingehender studierten Kieselwolframsäuren sind starke, in Wasser leicht lösliche, gut krystallisierende mehrbasische Säuren, welche wohl charakterisierte, sehr beständige, saure und neutrale Salze liefern. Von den drei genauer untersuchten Säuren sind zwei untereinander isomer und besitzen die Formel:



die dritte, in freiem Zustande nicht beständige Säure hat die Zusammensetzung:



Obwohl schon früher DEBRAY¹ die Phosphormolybdänsäure entdeckt hatte, welche eine ähnlich kompliziert zusammengesetzte Verbindung der Molybdänsäure mit der Phosphorsäure ist und zu einem Vergleiche mit MARIGNACS Kieselwolframsäuren herausforderte, fand erst im Jahre 1872 SCHEIBLER,² daß die durch Zusatz von verdünnter Phosphorsäure zu Natriumwolframat-Lösungen entstehende Flüssigkeit, welche als Fällungsmittel für Alkaloide gebraucht wurde, und die man bis dahin für eine Lösung von Natriummetrawolframat gehalten hatte, in Wirklichkeit eine Lösung von Salzen verschiedener Phosphorwolframsäuren ist. Der Entdecker isolierte und analysierte einige derartige Salze; es gelang ihm auch die Darstellung zweier Säuren, welche er für voneinander verschieden hält. Formeln hat er mit Recht nur unter Vorbehalt aufgestellt; dieselben haben sich später als nicht genau zutreffend erwiesen.

Weitaus die umfassendsten Arbeiten über komplexe (die Bezeichnung rührt von GIBBS her) anorganische Säuren verdanken wir W. GIBBS,³ welcher seit 1877 eine überaus große Anzahl von Salzen derartiger Säuren dargestellt und untersucht hat. Er hat die Wolframsäure und Molybdänsäure mit fast allen übrigen sauren Oxyden der Elemente der Silicium- und Phosphor-Gruppe unter den verschiedensten Bedingungen zusammengebracht und in sehr vielen Fällen das Auftreten verwickelt zusammengesetzter Salze beobachtet,

¹ DEBRAY, *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 256.

² SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 801.

³ GIBBS, *Ber.* **12**, 1386; *Amer. Chem. Journ.* **2**, 217, 281; **3**, 14, 402; *Proc. of the Amer. Acad. of arts a. sc.* **15**, 1, 16, 109.

deren zugehörige Säure zu isolieren jedoch nur selten gelungen ist. Spätere Arbeiten von FRIEDHEIM¹ und von ROSENHEIM² haben es wahrscheinlich gemacht, dafs ein Teil der Beobachtungen von GIBBS unrichtig oder ungenau ist, und dafs aus diesem Grunde seine Angaben der Bestätigung und Berichtigung bedürftig sind. Trotzdem sind seine Bemühungen als Pionier-Arbeiten von beträchtlichem Wert.

Die sehr zahlreichen Verbindungen der Wolframsäure mit der Borsäure haben KLEIN³ und MAURO⁴ entdeckt und ausführlich untersucht.

In betreff der Titansäure hat LECARME⁵ gefunden, dafs sie sich der Wolframsäure gegenüber genau wie die Kieselsäure verhält und ganz entsprechend zusammengesetzte Derivate liefert.

Die Arsenwolframsäuren haben GIBBS,⁶ FREMERY⁷ und KEHRMANN⁸ untersucht. Dieselben entsprechen im allgemeinen den Phosphorwolframsäuren.

Ebensoleicht, wie die Wolframsäure, vereinigt sich die Molybdänsäure mit Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure, Überjodsäure u. s. w. zu komplexen Säuren, welche von BERZELIUS,⁹ GMELIN,¹⁰ SVANBERG¹¹ und STRUVE, SONNENSCHNITT,¹² DEBRAY,¹³ RAMMELSBERG,¹⁴ PARMENTIER,¹⁵ MAURO,¹⁶ BLOMSTRAND¹⁷ und anderen entdeckt und mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind. Da sich die vorliegende Arbeit aber nur mit der Wolframsäure und insbesondere mit den Phosphorsäurederivaten derselben befaßt, so

¹ FRIEDHEIM, *Ber.* 24, 1173.

² ROSENHEIM, " " 2397.

³ KLEIN, *Compt. rend.* 91, 415—495, 93, 492; *Bull. soc. chim.* [2] 33, 466, 84, 23, 36, 547, 87, 202.

⁴ MAURO, *Bull. soc. chim.* [2], 33, 564.

⁵ LECARME, *Bull. soc. chim.* [2], 36, 17.

⁶ GIBBS, *Proc. of the Amer. Acad. of arts. a. sc.* 16, 134.

⁷ FREMERY, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. (1884).

⁸ KEHRMANN, *Lieb. Ann.* 245, 45.

⁹ BERZELIUS, *Journ. pr. Chem.* 67, 408.

¹⁰ GMELIN, do.

¹¹ SVANBERG und STRUVE, *Journ. pr. Chem.* 44, 299.

¹² SONNENSCHNITT, *Journ. pr. Chem.* 53, 342.

¹³ DEBRAY, *Ann. Chem. Pharm.* 108, 256.

¹⁴ RAMMELSBERG, *Ber.* 10, 1776; *Monatsber. d. Acad. d. Wissensch. in Berlin* (1877), 573.

¹⁵ PARMENTIER, *Compt. rend.* 92, 1234.

¹⁶ MAURO, *Compt. rend.* 94, 213.

¹⁷ BLOMSTRAND, *diese Zeitschr.* 1, 10.

sollen die einzelnen Arbeiten über komplexe Molybdänsäuren hier nicht besprochen werden.

Speziell über Ortho-Phosphor-Wolframsäuren haben aufser GIBBS SCHEIBLER und dem Verfasser¹ noch SPRENGER,² BRANDHORST und KRAUT,³ DRECHSEL,⁴ LEFORT⁵ und PÉCHARD⁶ gearbeitet. Auf der Inhalt der einzelnen Abhandlungen ist in der nachfolgenden Beschreibung näher eingegangen.

Ich selbst bin durch längere Beschäftigung mit dem Gegenstand zu der Überzeugung gelangt, dafs es nur unter Anwendung der grössten Sorgfalt in Verwertung der Beobachtungen, bei strengster Selbstkontrolle möglich ist, auf dem so überaus schwierigen Arbeitsgebiet zuverlässige Resultate zu erhalten.

Sämtliche bisherigen Arbeiten über Phosphorwolframsäuren, die eigenen nicht ausgenommen, besitzen nur den Wert orientierender Vorversuche. Aus diesem Grunde hielt ich es für zweckdienlich, einmal das sicher feststehende Beobachtungsmaterial von dem noch der eingehenden Bearbeitung harrenden zu sondern, um die Punkte erkennen zu können, von welchen ausgehend die Untersuchung langsam, aber sicher vom Bekannten zum Unbekannten fortschreiten kann. Die folgende Zusammenstellung enthält also diejenigen fremden und eigenen Resultate, die ich bei wiederholter Untersuchung habe bestätigen können, und beschäftigt sich nur insoweit mit den übrigen Resultaten fremder Forscher, als diese direkt als unrichtig nachgewiesen werden konnten.

Die bisherigen Versuche lassen erkennen, dafs es zwei grosse Gruppen von Phosphorwolframsäure-Verbindungen giebt, nämlich Salze, welche nur als solche existenzfähig sind, weil die zu Grunde liegende Säure als solche nicht beständig ist, und zweitens Salze, deren zugehörige Säure auch ohne Schwierigkeit in freiem Zustande erhältlich und beständig ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Gruppen existiert indessen nicht; es handelt sich vielmehr nur um relative Unterschiede in der Beständigkeit bestimmter Atomkomplexe. Thatsächlich findet man sehr verschiedene Grade von Beständigkeit vertreten. Einzelne Säuren und Salze wetteifern darin

¹ KEHRMANN, *Ber.* **20**, 1805, 1811; *Lieb. Ann.* **245**, 45.

² SPRENGER, *Journ. pr. Chem.* [2], **22**, 418.

³ BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* **249**, 373.

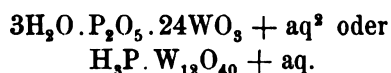
⁴ DRECHSEL, *Ber.* **20**, 1452.

⁵ LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

⁶ PÉCHARD, *Compt. rend.* **109**, 301, **110**, 754.

mit der Schwefelsäure und ihren Salzen, während andere Säuren sich langsam, noch andere sich momentan zersetzen, wenn man dieselben aus ihren Salzen abzuscheiden sucht. Andererseits zeigen verschiedene Salze derselben Säure einen mit der Natur der Base wechselnden Beständigkeitsgrad. Nur aus Gründen der Übersichtlichkeit werden zuerst diejenigen Salzreihen beschrieben, deren Säuren isoliert und analysiert werden konnten, und daran anschließend die im ganzen noch sehr unvollständig studierten übrigen Salzreihen.

I. Phosphorwolframsäure mit 24 Wolfram-Atomen.¹



Diese von GIBBS als Phosphorduodeciwolframsäure bezeichnete Säure ist die zuerst bekannt gewordene gut untersuchte Verbindung der Gruppe. Zuerst hat dieselbe ohne Zweifel SCHEIBLER in Händen gehabt und analysiert. Er beschreibt allerdings 2 Säuren, in welchen er annähernd das gleiche Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure fand, nämlich 22 : 1 und 20 : 1, jedoch geht aus seinen Angaben über Darstellung und Eigenschaften mit Sicherheit hervor, daß er im einen Falle die freie Säure, im anderen ein Natrium-Salz derselben in Händen hatte.

GIBBS analysierte eine Reihe von Salzen, in welchen das Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure von 24 : 1 bis 12 : 1 variiert. Er nimmt an, daß die von ihm analysierte Säure $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$ mit der einen der von SCHEIBLER studierten Verbindungen identisch sei. Vergleicht man die Beschreibung der Darstellungsmethoden und vor allem die Eigenschaften beider Säuren, so kann man an der Identität nicht zweifeln.

SPRENGER hat ebenfalls eine Arbeit über die Säure mit 24WO_3 veröffentlicht. Er hat dieselbe nach etwas modifizierter Methode dargestellt, jedoch, wie ich mich durch Wiederholung der Versuche überzeugt habe, dieselbe Verbindung dargestellt und untersucht, wie SCHEIBLER und GIBBS. Die krystallisierte wasserhaltige Säure findet er nach der Formel $24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 61\text{aq}$ zusammengesetzt. Er beobachtete ferner die Zersetzung, welche das normale Baryum-Salz der Phosphorduodeciwolframsäure durch überschüssiges Baryumhydrat erleidet (siehe

¹ KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* 24, 2326.

² Die richtige Anzahl der vorhandenen Wassermoleküle ist äußerst schwierig festzustellen infolge hohen Molekulargewichts der komplexen Salze.

weiter unten), und wies auf die Analogie hin, welche die Phosphor duodeciwolframsäure in ihren Eigenschaften mit der entsprechende Molybdän-Verbindung zeigt.

Nach der von DRECHSEL vor nicht langer Zeit angegebene Darstellungsmethode für Phosphorwolframsäure erhält man ebenfalls die Duodecisäure in recht guter Ausbeute. BRANDHORST und KRAU haben durch Analyse eines nach DRECHSELS Verfahren dargestellten Präparates der Säure und einiger Salze derselben ebenfalls die Zusammensetzung $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$ gefunden.

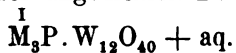
Zu der noch in mancher anderen Hinsicht interessanten Abhandlung von PÉCHARD, welcher auch eine Säure mit 24WO_3 analysiert hat, ist zu bemerken, daß die von demselben veröffentlichten Analysen zur Begründung seiner Annahmen nicht ausreichend sind. Differenzen zwischen „berechnet“ und „gefunden“ von 1 bis 2 Prozent im WO_3 Gehalt und von 0,2 Prozent und mehr im P_2O_5 -Gehalt, erlauben nicht, zwischen Formeln, wie $24\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, $22\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, $20\text{WO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ u. s. w., zu entscheiden. Vom Standpunkte derjenigen Chemiker welche eine Formel nur dann als sichergestellt betrachten, wenn die Resultate der quantitativen Analyse diesen Schluss gestatten muß die Arbeit von PÉCHARD als ziemlich wertlos gelten.

Wie wir bereits gesehen haben, kann die Phosphor duodeciwolframsäure nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Salze derselben entstehen immer, wenn ein beliebiges Wolframat, sei es normales, sei es Polywolframat, in wässriger Lösung mit Phosphorsäure oder einem Phosphat vermischt und mit einer starken Mineralsäure, wie Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure (nicht dagegen mit Phosphorsäure), im Überschuss versetzt wird.

Zur Darstellung¹ geht man zweckmäßig von dem wolframsaurer Natrium des Handels $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{aq}$ aus. Man löst je 100 g dieses Salzes zusammen mit 15 g krystallisiertem Dinatriumphosphat in der eben hinreichenden Menge siedendem Wasser, und versetzt unter lebhaftem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure, bis sich aus der vollkommen klar gewordenen hellgelben Flüssigkeit ein Krystallpulver auszuschcheiden beginnt. Hierauf läßt man erkalten und prüft durch weiteren Zusatz von konzentrierter Salzsäure, ob die Ausscheidung vollständig ist. Die Mutterlauge wird von dem ausgeschiedenen Krystallpulver abgossen, letzteres in siedendem Wasser gelöst und das Filtrat mit einer kochenden Auflösung von 20 g Chlorbaryum

¹ KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24** 2326.

in wenig Wasser vermischt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Baryum-Salz wird noch zweimal aus siedender wässriger Lösung durch je 10 g BaCl₂ ausgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich aus wenig siedendem umkrystallisiert. Zur Darstellung der Säure aus diesem Salz fällt man den Baryt genau mit Schwefelsäure aus und dampft das Filtrat zur Krystallhaut ein. Man erhält so die Verbindung in grossen durchsichtigen, spezifisch sehr schweren, farblosen, würfelförmigen Krystallen mit einem Stich ins Gelbe, welche in Wasser sehr löslich, aber luftbeständig sind. Abgesehen von dem noch nicht sicher festgestellten Krystallwassergehalt, entsprechen die Krystalle der Formel $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$. Die Säure vermag 3 Äquivalente Metalloxyd ohne Zersetzung zu binden. Die auf Lackmus stark sauer reagierenden normalen Salze entstehen sehr glatt auf Zusatz löslicher Chloride oder Nitrate in geringem Überschufs zur konzentrierten wässrigen Lösung der Säure und entsprechen der allgemeinen Formel



Aus sehr viel freie Mineralsäure enthaltenden Lösungen krystallisieren bisweilen saure Salze.

Das ziemlich leicht in Wasser lösliche normale Ba-Salz ist in verdünnter Chlorbaryum-Lösung sehr schwer löslich und bildet grosse, stark glänzende, fast farblose, an der Luft infolge von Wasserverlust schnell undurchsichtig werdende reguläre Oktaeder. Seine Darstellung ist oben beschrieben.

Das normale Na-Salz, dessen Darstellung ebenfalls oben beschrieben ist, welches SCHEIBLER früher für eine zweite Phosphorwolframsäure gehalten hat, ist in Wasser sehr leicht, weniger in verdünnter Salzsäure und in Kochsalzlösung auflöslich. Lässt man seine heifs gesättigte wässrige Auflösung erkalten, so krystallisieren immer zuerst grosse, farblose, an der Luft schnell verwitternde Oktaeder mit Würfelflächen, welche sich aber beim Verweilen in der erkalteten Flüssigkeit langsam wieder auflösen, indem an deren Stelle luftbeständige, nicht reguläre, farblose Tafeln erscheinen. Dieses Verhalten ist für das Salz in hohem Grade charakteristisch.

Das normale K- und NH₄-Salz fallen, auf Zusatz löslicher Salze des Kaliums und Ammoniums selbst aus sehr verdünnten Lösungen der Säure und ihrer löslichen Salze, in Gestalt weisser, feinpulveriger, dichter, schwerer Niederschläge aus, welche namentlich bei Gegenwart überschüssigen Fällungsmittels in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Phosphor-duodeciwolframsäure scharf von allen übrigen bisher bekannt gewordenen Phosphorwolframsäuren.

Die Lösungen der meisten Alkaloide und organischen stickstoffhaltigen Basen werden ähnlich dem Ammoniak selbst in Gestalt meist weißer, pulverig-krystallinischer oder flockiger ganz unlöslicher, weißer Niederschläge gefällt, aber nur aus neutraler oder saurer, nicht aus alkalischer Lösung, eine Eigenschaft welche die Duodeci-Säure mit den meisten übrigen Phosphorwolframsäuren und mit der Meta-Wolframsäure teilt.

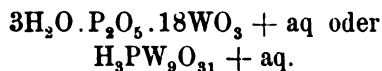
Die Salze von Schwermetallen sind mit Ausnahme von Silber und Mercurio-Salz in Wasser leicht löslich und krystallisieren ausnahmslos in schnell verwitternden Oktaedern.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Säure als weißer, pulveriger, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag aus, ebenso das Mercurio-Salz durch Mercuronitrat.

Wird die vorstehend beschriebene Säure oder ihre Salze mit einer größeren Menge einer starken Base in Berührung gebracht als ihrem Sättigungsvermögen entspricht, so tritt eine von der Menge der zugesetzten Base abhängige, verschieden weitgehende Zersetzung ein. Wird die Menge der Base entsprechend beschränkt, so entsteht in glatter Reaktion als erstes Zersetzungsprodukt eine Reihe von Salzen der allgemeinen Formel $7MO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, deren zugehörige Säure nicht darstellbar ist, und welche daher weiterhin beschrieben werden. Aus dieser Reihe entstehen durch Einwirkung von Basis und auch von Säure neue Reihen von Salzen. Ein Überschuss starker Base spaltet jedoch sämtliche Phosphorwolframate mehr oder weniger rasch und leicht in dreibasisches Phosphat und zweibasisches Wolframat. Diese Spaltung gelingt zuweilen schon durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder Ammoniak, zuweilen jedoch nur dann, aber in diesem Falle immer vollständig, wenn das betreffende Salz mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge kohlen-saurem Natron-Kali bis zum Aufhören der CO_2 -Entwicklung geschmolzen wird. Auf dieses Verhalten läßt sich eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure und Wolframsäure gründen, welche sehr genaue Resultate giebt, und deren Einzelheiten an anderer Stelle¹ beschrieben sind.

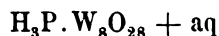
¹ KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

II. Phosphorwolframsäure mit 18 Wolfram-Atomen.

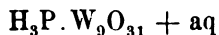


Salze dieser zweiten, sehr beständigen und gut charakterisierten Säure, welche ich vor längerer Zeit unter dem Namen „Phosphorluteowolframsäure“ beschrieben habe,¹ entstehen sehr glatt und in fast theoretischer Ausbeute, wenn ein beliebiges Alkali-Wolframat, oder auch ein phosphorwolframsaures Salz einer anderen Reihe, bei Gegenwart von nicht zu wenig Natriumphosphat mit überschüssiger Phosphorsäure so lange gekocht wird, bis die Lösung eine rein zitrongelbe Farbe angenommen hat und auf Zusatz von Salmiak-Lösung kein Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Ammonium mehr entsteht.

(Die damals¹ aufgestellte, auf die analytischen Resultate gestützte Formel



hat sich bei erneuter Kontrolle, vermitteltst inzwischen aufgefundenener sehr genauer analytischer Methoden, nicht ganz bestätigt. Die jetzt festgestellte Formel



ist jedenfalls besser begründet und soll daher in der Folge beibehalten werden.)

Zur Darstellung der Säure und ihrer Salze verfährt man zweckmäßig, wie folgt:

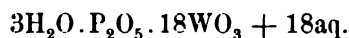
100 g gewöhnliches Natriumwolframat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{aq}$, werden in der hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, mit 50 g sirupdicker Phosphorsäure und 50 ccm Wasser versetzt und unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Intensität der rasch eintretenden Gelbfärbung der Lösung nicht mehr wahrnehmbar zunimmt. Nun setzt man tropfenweise unter andauerndem Kochen 20 ccm starke Salpetersäure hinzu und hierauf so lange in kleinen Mengen zu der erkaltenden Flüssigkeit gepulverten Salmiak unter Umschwenken, bis die über dem ausfallenden gelben Krystallpulver stehende Lösung nahezu farblos geworden ist. Das abgesaugte Krystallpulver wird in wenig kaltem Wasser gelöst, nochmals mit Salmiak gefällt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Sodann wird es aus möglichst wenig lauwarmem Wasser

¹ KEHRMANN, Ber. 20, 1805.

umkrystallisiert. Den großen, durchsichtigen, zitrongelben Prismen des normalen Ammonium-Salzes der 18WO_3 -Säure gesellen sich gewöhnlich kleine Mengen tannenzweigartig gruppiertes, dünner, hellgelber Nadelchen des Ammon-Salzes einer anderen noch nicht untersuchten Säure bei, die man durch Abschlämmen und wiederholtes Krystallisieren leicht entfernen kann. Das gereinigte Salz wird in einem Kochkolben mit einem Gemisch aus 3 Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil Salpetersäure zum Sieden erhitzt und dies so lange fortgesetzt, bis alles Ammoniak zerstört ist, was man durch Alkalischemachen einer herausgenommenen Probe erkennen kann.

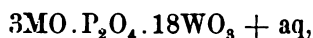
Sodann wird die gelbe Lösung zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, und der Rückstand aus ganz wenig lauwarmem Wasser krystallisiert.

Die aus der warm filtrierten und stark konzentrierten Lösung nach dem Erkalten ausgeschiedenen großen Krystalle der Säure besitzen die Zusammensetzung



Die Krystalle sind luftbeständige, gewöhnlich sehr regelmäßige ausgebildete, sechsseitige Tafeln von bedeutender Größe und rein zitrongelber Farbe, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und durch starke Mineralsäuren ebensowenig verändert werden, wie die unter I beschriebene Phosphorduodeciwolframsäure.

Sie ist dreibasisch und bildet normale, meist leicht lösliche Salze von der allgemeinen Formel



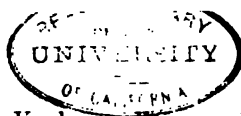
welche bei Farblosigkeit der Basis stets gelb gefärbt sind.

Die Salze werden leicht erhalten durch Zusatz der betreffenden Chloride oder Nitrate zu konzentrierten Lösungen der Säure und Krystallisieren.

Das normale Baryum-Salz ist ziemlich schwer löslich und bildet kleine, hellgelbe, atlasglänzende Blättchen, welche auf Zusatz einer kalt gesättigten Chlorbaryum-Lösung zur konzentrierten Lösung der Säure langsam, aber ziemlich vollständig auskrystallisieren.

Das normale Natrium-Salz ist bemerkenswert, weil es von LEFORT,¹ der es nach im wesentlichen gleicher Methode erhielt wie ich, für eine bisher unbekannte isomere Modifikation der Metawolframsäure gehalten worden ist.

¹ LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], 25, 200; *Compt. rend.* 92, 1461.



Es krystallisiert aus, wenn die nach dem Kochen gelb gewordene Mischung von Natriumwolframat und überschüssiger Phosphorsäure stark eingedampft wird. Rein erhält man es am besten durch Umsetzung des Baryum-Salzes mit Natriumsulphat. Es bildet leicht lösliche, glänzende, zitrongelbe, sechsseitige Tafeln, welche der freien Säure gleichen.

Das normale Kalium-Salz, aus der Säure mit KCl gefällt, bildet ziemlich leicht lösliche, durchsichtige, zitrongelbe, trikline Prismen.

Das normale Ammonium-Salz, dessen Darstellung oben beschrieben ist, bildet prachttvoll ausgebildete, prismatische, trikline Krystalle, welche mit dem K-Salz isomorph sind; beide Salze verwittern an trockener Luft und färben sich infolge von Lichteinwirkung durch partielle Reduktion grünlich. Das NH_4 -Salz ist leichter löslich, wie das K-Salz.

Das normale Silbersalz, durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat erhalten, ist ebenfalls mit dem K-Salz isomorph und in Wasser leicht löslich.

Die Salze von Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Al und Cr sind ausnahmslos in Wasser leicht lösliche, gut und meistens in sechsseitigen Tafeln krystallisierende Verbindungen, dagegen ist das Mercurio-Salz in Wasser sehr schwer löslich und fällt auf Zusatz von Mercuronitrat aus nicht zu verdünnter Lösung der Säure und ihrer übrigen Salze als braungelbes krystallinisches Pulver aus.

Alkaloide und andere stickstoffhaltige organische Basen werden durch die Säure in Gestalt gelb gefärbter Niederschläge gefällt.

Während die Phosphorluteowolframsäure und ihre Salze durch überschüssige starke Säuren nicht zersetzt werden, bewirkt der geringste Überschuss einer starken Base, genau wie bei der Phosphorduodeciwolframsäure, Spaltung des Moleküls, indem neue Reihen gebildet werden, welche jedoch von den Spaltungsprodukten der letzteren Säure ganz verschieden sind.

Die Untersuchung des Zersetzungs-Vorgangs ist noch nicht beendet, da es trotz der Resultate meiner früheren Versuche¹ noch nicht sicher ist, ob die l. c. beschriebene farblose Salzreihe, welche damals als Derivate der Hydrophosphorluteowolframsäure aufgefasst worden ist, sich nicht dennoch von einer neuen Säure von etwas anderem Verhältnis der Wolframsäure zur Phosphorsäure ableitet.

¹ KEHRMANN, *Ber.* 20, 1805.

Nach der Aufklärung des Spaltungs-Vorgangs der Phosphordu deciwolframsäure¹ muß letztere Möglichkeit für wahrscheinlich gelte weil ein geringer Unterschied des Verhältnisses der WO_3 zur P_2O_5 in der gelben und in der daraus durch Einwirkung starker Basen gebildeten farblosen Salzreihe, infolge von unzureichender Ausbildung der benutzten analytischen Methoden, sehr wohl der Wahrnehmung entgangen sein kann. Mit einer Wiederholung der betreffenden Versuche bin ich beschäftigt.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate meiner Untersuchung der Phosphorluteowolframsäure befinden sich in Widerspruch zu einer 1882 erschienenen Arbeit von JULES LEFORT.²

Dieser Forscher glaubt, gefunden zu haben, daß durch Einkochen von Natriumwolframat mit überschüssiger Phosphorsäure oder Arsensäure ein und dieselbe Verbindung entstehe, welche er für eine besondere Modifikation der Metawolframsäure hält. In der mit Arsensäure dargestellten Verbindung konnte er Arsen nur in Spuren nachweisen, als er die Krystalle mit Zink und Schwefelsäure behandelte und die zur Absorption und Oxydation etwa entwickelte Arsenwasserstoffs vorgelegte Salpetersäure mit Uranacetat auf Arsensäure prüfte. Das Chinin-Salz seiner Säure gab, auf dieselbe Weise behandelt, nicht einmal Spuren von As. Die mit Phosphorsäure erhaltenen Krystalle hat er nicht einmal analysiert, weil er, durch die allerdings sehr übereinstimmenden Eigenschaften beider Verbindungen getäuscht, eine Verschiedenheit für ausgeschlossen hielt. Endlich hat er in keinem seiner beiden Präparate den Na-Gehalt bemerkt. Ich habe LEFORTS Versuche wiederholt und gefunden, daß seine Resultate ungenau und die daraus gezogenen Schlüsse hinfällig sind, denn „erstens“ sind die mit Arsensäure und Phosphorsäure nach seiner Methode erhaltenen gelben, leicht löslichen Krystalle keine Säure, sondern Na-Salze; zweitens sind sie nicht identisch, und drittens keine isomere Metawolframsäure, sondern die normale Na-Salze zweier allerdings ähnlicher und analog konstituierte Phosphor- resp Arsen-Wolframsäuren, welche ich beide³ beschrieben habe.

Die von LEFORT mit Phosphorsäure erhaltene Verbindung ist das weiter oben beschriebene Salz $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 + aq$. In den

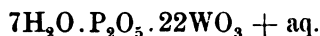
¹ KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326.

² LEFORT, *Ann. chim. phys.* [5], **25**, 200; *Compt. rend.* **92**, 1461.

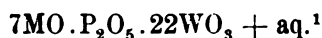
³ KEHRMANN, *Lieb. Ann.* **245**, 45; *Ber.* **20**, 1805.

mit Arsensäure dargestellten Salze $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + \text{aq}$ hätte LEFORT das As entdeckt, wenn er es mit Natriumkarbonat geschmolzen und die wässrige Lösung mit Salmiak und Magnesiamixtur geprüft hätte. Die „Metaluteowolframsäure“ LEFORTS ist demnach aus der Litteratur zu streichen.

III. Phosphorwolframsäure mit 22 W-Atomen.



Diese Säure ist bisher im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber eine gut untersuchte, wohl charakterisierte Salzreihe der Formel



Diese Salze werden als Spaltungsprodukte der Phosphorduodecylwolframate erhalten, wenn letztere mit einer größeren Menge einer starken Basis behandelt werden, als dem Sättigungsvermögen der Duodecensäure entspricht.

Das Baryum-Salz $7\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$ entsteht, wenn eine siedende konzentrierte Auflösung des Salzes $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$ so lange mit pulverigem BaCO_3 versetzt wird, als sich dieses unter Aufbrausen klar auflöst. Während des Erkaltes der nötigenfalls filtrierten Auflösung krystallisiert das Salz in stark lichtbrechenden, milchweißen, großen, aus oktaedrischen Krystallen zusammengesetzten spiefsigen Aggregaten fast vollständig aus. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich. Versetzt man seine heiße Lösung mit Silbernitrat, so krystallisiert ein

Baryum-Silber-Doppelsalz der Formel $3\text{BaO} \cdot 4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$ in hellgelben, glänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallen.

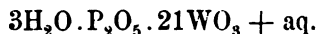
Das Kalium-Salz $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$ erhält man durch Zusatz einer verdünnten Lösung von K_2CO_3 zu einer kochenden Suspension des Salzes $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + \text{aq}$, bis dieses nahezu gelöst ist, und Eindampfen des Filtrats zu geeigneter Konzentration in großen, farblosen, leicht löslichen, luftbeständigen Rhombenoktaedern, welche oft rosettenförmig angeordnet sind. Auf Zusatz von löslichen Metallsalzen zur konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes entstehen verschiedene Doppelsalze, welche meist gut krystallisieren, aber bezüglich des molekularen Verhältnisses der

¹ KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* 24, 2326; 25, 1966.

vorhandenen Basen nicht konstant zusammengesetzt sind. Ihre allgemeine Formel ist: $7-xK_2O + x\overset{II}{RO} + P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq.$

Die gut krystallisierenden Salze $7MO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$ lassen sich aus reinem und auch aus essigsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren, werden aber durch Alkalien und Mineralsäuren leicht unter Spaltung ihres Moleküls und Bildung neuer Salzreihen zerlegt. Die Lösungen der hierher gehörigen Salze starker Basen reagieren auf Lackmus neutral, während die normalen Phosphorduodeciwolframate und Phosphorluteowolframate Lackmus deutlich röten.

IV. Phosphorwolframsäure mit 21 W-Atomen.¹



Die Zerlegung der Salze $7RO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$ durch Mineralsäuren erfolgt in der Weise, daß sich phosphorduodeciwolframsaures Salz und Salze einer neuen, in freiem Zustande sehr beständigen, leicht löslichen Säure bilden, deren Zusammensetzung der obigen Formel entspricht.

Zur Darstellung dieser Säure geht man zweckmäÙig von ihrem normalen Kaliumsalz aus, welches folgendermaßen erhalten wird:

Die siedende konzentrierte Lösung des Salzes $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$ wird tropfenweise unter Umschütteln mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis hierbei kein unlöslicher weißer Niederschlag mehr ausfällt und die Flüssigkeit stark sauer reagiert. Das Filtrat vom Kaliumphosphorduodeciwolframat scheidet auf Zusatz von gepulvertem KCl einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus wenig lauwarmem, mit 2 Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisiert wird. Nach dem Erkalten des Filtrats erhält man stark glänzende, farblose, sechsseitige Säulen von ähnlicher Form wie Bergkrystall, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind. Diese Lösung zersetzt sich beim Kochen teilweise, unter Ausscheidung eines weißen Niederschlags.

Das normale Ammonium-Salz $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 + aq$ fällt auf Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung zur Lösung des Kalium-Salzes fast vollständig in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle aus. Um es frei von K zu erhalten, muß man die Fällung wiederholt in lauwärmer verdünnter Salzsäure lösen und wieder mit

¹ KEHRMANN und FREINKEL, *Ber.* **24**, 2326; **25**, 1966. Siehe auch M-FREINKEL, Inaugural-Dissertation, Basel 1892.

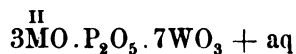
Salmiak fällen. Nach 4maliger Wiederholung dieser Operation krystallisiert man das durch Waschen mit wenig Wasser vom anhängenden Salmiak befreite Salz aus wenig warmem, mit etwas Salzsäure versetzten Wasser um. Bei langsamem Erkalten erhält man hübsche sechsseitige Prismen, welche dem K-Salz gleichen, aber in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich beim Kochen mit Wasser wie das K-Salz zersetzen.

Behandelt man dieses Ammonsalz nach der für die Darstellung der Phosphorluteowolframsäure weiter oben angegebenen Methode mit Königswasser, so scheidet die bis zur Krystallhaut eingedampfte Flüssigkeit äußerst leicht lösliche, durchsichtige, farblose, vierseitige Prismen der Säure $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3$ ab, deren Lösung sich ohne Zersetzung kochen läßt, während die Salze hierbei geringe Zersetzung erleiden.

Das normale Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zur kalten konzentrierten Lösung der freien Säure in leicht löslichen, sechsseitigen Säulen vom Aussehen des Kalium-Salzes. Auch die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Kochen teilweise unter Ausscheidung eines weissen, unlöslichen Niederschlags.

V. Phosphorwolframsäure mit 7 W-Atomen.¹

Auch von dieser Säure sind bisher, wie von der Säure mit 22 W-Atomen, nur eine Reihe gut krystallisierter Salze der allgemeinen Formel



bekannt, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, dafs die Abscheidung der Säure noch gelingt.

Das normale Natriumsalz $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3 + aq$ wird erhalten, wenn man eine möglichst gesättigte Lösung von Na_2WO_4 in Wasser, in der Kälte mit wässriger Phosphorsäure bis zum Eintritt deutlich saurer Reaktion versetzt und die sirupdicke, stark süfs und zugleich unangenehm metallisch schmeckende Flüssigkeit monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Nach einigen Wochen beginnt die Ausscheidung grofser, gut ausgebildeter, vollkommen durchsichtiger, rhombischer Prismen mit Domenflächen, welche in der Flüssigkeit langsam wachsen. Wenn deren Quantität

¹ KEHRMANN, Unveröffentlichte Beobachtungen. Diese Salzreihe ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Die Einzelheiten der noch nicht beendigten Untersuchung derselben werden in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

nicht mehr zunimmt, saugt man ab, löst die Krystalle in ganz wenig lauwarmem Wasser und leitet in dem erkalteten Filtrat die Krystallisation durch Zusatz eines Krystallsplitters desselben Salzes ein. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle löst man nochmal in wenig lauwarmem Wasser, versetzt die Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung und läßt abermals krystallisieren. Nach dem Absaugen und Waschen mit 50% Alkohol ist das Salz rein.

Das normale Ammoniumsalz erhält man aus dem Na-Salz durch wiederholtes Fällen mit Salmiaklösung in der Kälte. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aber ohne Zersetzung; beim Kochen damit geht Ammoniak weg, und die Verbindung wird zerstört. Es krystallisiert auf Zusatz von wenig Alkohol zur bei 20—30% gesättigten Lösung in stark lichtbrechenden, durchsichtigen würfelförmigen Krystallen, welche von kaltem Wasser nur schwer benetzt werden.

Mit Chlorbaryum geben die beiden beschriebenen Salze einen im Überschufs des Fällungsmittels unlöslichen, anfangs flockigen bald pulverig krystallinisch werdenden Niederschlag.

Chlorcalcium erzeugt erst nach längerer Zeit eine schwer lösliche krystallinische Ausscheidung, welche aus Calcium-Alkalimetall-Doppelsalz besteht.

Silbernitrat im Überschufs fällt das Silbersalz in Gestalt eines voluminösen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlags, welcher sich im Überschufs des Natrium- und Ammonium-Salzes leicht unter Bildung von Doppelsalzen löst. Ein Versuch, aus dem Silbersalz die Säure abzuscheiden, hat nicht zum Ziele geführt, weil sich die erhaltene Lösung beim Verdunsten zersetzt.

VI. Salzreihen noch unbekannter Zusammensetzung.¹

Aufser den bisher beschriebenen, mehr oder weniger gut untersuchten Salzreihen habe ich noch eine ganze Anzahl dargestellt und, soweit angängig, durch ihre Eigenschaften als chemische Individuen charakterisiert. Es sollen hier diejenigen davon, deren Individualität festzustehen scheint, der Reihe nach unter a, b, c u. s. w. kurz beschrieben werden, während einige andere, von deren Existenz kaum mehr als Andeutungen vorhanden sind, hier übergangen werden müssen.

Die unter a bis d inklusive beschriebenen Salzreihen stehen in genetischem Zusammenhang, ebenso e und f unter sich.

¹ KEHRMANN, Unveröffentlichte Beobachtungen.

Salzreihe a.

Das Natrium-Salz bildet sich durch Einwirkung überschüssiger Essigsäure auf ein Gemisch gleicher Moleküle Na_2WO_4 und Natriumphosphat. Die stark eingedampfte Lösung scheidet das Salz beim Erkalten in harten körnigen Krystallkrusten aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind.

Chlorkalium fällt aus seiner Lösung ein schwer lösliches, körnig krystallinisches Kalium-Salz; Chlorbaryum liefert mit den Lösungen der Alkali-Salze einen in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag.

Die Salze dieser Reihe werden sowohl durch Mineral-Säuren, wie durch ätzende Alkalien, nicht aber durch Karbonate zerlegt; durch Alkalien findet direkte Spaltung in Wolframat und Phosphat statt, während Säuren zunächst die Salze der Reihe b liefern.

Salzreihe b.

Suspendiert man das Kalium-Salz der Reihe a in wenig kaltem Wasser und fügt unter Umrühren tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis es sich gerade gelöst hat, so scheidet die Flüssigkeit während des Verdunstens über konzentrierter Schwefelsäure große, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle aus, welche an der Luft unter Verlust von Krystallwasser verwittern und sich beim Umkrystallisieren leicht, teilweise unter Abscheidung eines weißen Pulvers, zersetzen. Die Lösung dieses Kalium-Salzes reagiert schwach sauer auf Lackmus und giebt mit gesättigter Chlorbaryumlösung keine Ausscheidung.

Salzreihe c.

Versetzt man eine kochende konzentrierte Lösung des K-Salzes b mit Salzsäure oder Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaktion, so entsteht ein geringer weißer Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Kalium, und das Filtrat scheidet auf Zusatz von festem Chlorkalium ein leicht lösliches, in sechsseitigen glänzenden Säulen krystallisierendes Kaliumsalz aus, welches wohl mit dem K-Salze der unter IV beschriebenen Säure identisch ist.

Salzreihe d.

Versetzt man eine kalte konzentrierte Lösung des K-Salzes b mit einer Lösung von Kaliumacetat, so entsteht eine Trübung, und bald krystallisiert ein ziemlich schwer lösliches Kalium-Salz in stark glänzenden dreiseitigen Pyramiden aus. Dasselbe wird durch

wenig kalte, verdünnte Salzsäure wieder in das K-Salz b zurück verwandelt. Wahrscheinlich ist Salz b ein saures und Salz d ein normales Salz derselben Säure.

Salzreihe e.

Bei der Darstellung des normalen Ammonium-Salzes der unter beschriebenen Phosphorluteowolframsäure entsteht, wie l. c. bereits erwähnt ist, in geringer Menge als Nebenprodukt ein gut krystallisierendes, hellgelbe, schwer lösliche, tannenzweigartig gruppier Nadelchen bildendes Ammonium-Salz, welches sich unzersetzt an siedendem Wasser umkrystallisieren läßt. Die diesem Salze zugrunde liegende Säure scheint, wie vorläufige Versuche ergeben, freiem Zustande existenzfähig zu sein.

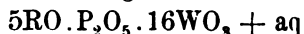
Salzreihe f.

Versetzt man eine siedende konzentrierte Lösung von phosphorluteowolframsaurem Kalium so lange tropfenweise mit einer verdünnten Kaliumkarbonat-Lösung, bis oben Entfärbung eingetreten ist und läßt erkalten, so krystallisieren kleine, weißse, körnige, in kaltem Wasser schwer lösliche, atlasglänzende Krystalle. Ihre wässrige Lösung giebt mit Baryum-, Blei- und Silbernitrat in Wasser fast unlösliche Niederschläge, welche sich mit dem Kalium-Salz zu leicht löslichen krystallisierbaren Doppelsalzen vereinigen können.

Das Ammonium-Salz gleicht dem Kalium-Salz, ist etwas leichter löslich und wird aus phosphorluteowolframsaurem Ammonium und Ammoniak erhalten.

Die Salze der Reihe f werden durch überschüssige starke Basen in Wolframat und Phosphat gespalten, durch starke Säure in der Weise verändert, daß als hauptsächliche Spaltungsprodukt Salze der Phosphorluteowolframsäure neben geringen Mengen anderer Salzreihen entstehen. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich die Salze der f-Reihe scharf von allen übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen Salzreihen.

Die früher¹ mit unzureichenden Mitteln ausgeführte Analyse einiger dieser Salze hat zur allgemeinen Formel



geführt. Wie indessen schon unter II ausgeführt wurde, ist diese Formel noch nicht als sicher zu betrachten, und das Resultat einer Revision bleibt daher abzuwarten.

¹ KEHRMANN, *Ber.* 20, 1805.

Zusammenfassung.

Man kann die in der vorstehend gegebenen Übersicht niedergelegten bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchung der komplexen Phosphorwolframsäuren folgendermaßen aussprechen:

Beim Zusammenbringen wolframsaurer Salze mit Phosphorsäure oder Phosphaten unter verschiedenen Versuchsbedingungen findet die Bildung einer ganzen Anzahl aus Wolframsäure, Phosphorsäure und Basis bestehender, verwickelt zusammengesetzter, meist wasserhaltiger Salze statt, deren zugehörige Säure sich in vielen Fällen in freiem Zustande erhalten läßt, während andere Salze nur als solche beständig sind.

Unterwirft man die so erhaltenen Salzreihen unter verschiedenen Umständen der Einwirkung saurer oder alkalischer Reagentien, so entstehen daraus durch Spaltungen der Moleküle neue Salzreihen, welche ihrerseits durch die gleichen Mittel weitem Spaltungen unterliegen können. Die Zahl der so bereits dargestellten und darstellbaren Verbindungen ist sehr groß, und es läßt sich vorderhand kein Ende davon absehen; jedoch darf man bestimmt aussprechen, daß es trotz der großen Schwierigkeiten, welche die Analysen bieten, allein durch ein eindringendes qualitatives und quantitatives Studium der Spaltungsvorgänge möglich ist, einen Einblick in die Konstitution der rätselhaften komplexen Säuren zu erhalten.

Aus diesem Grunde müssen Versuche, auf Grund des bis heute festgestellten Beobachtungsmaterials Strukturformeln aufzustellen, als verfrüht bezeichnet werden. Es ist daher überflüssig, auf die besonders von GIBBS und KLEIN aufgestellten Hypothesen an dieser Stelle einzugehen.¹ Von den bisherigen Annahmen ist in der That keine im stande, auch nur die hauptsächlichsten Thatsachen mit den vorgeschlagenen Formeln befriedigend zum Ausdruck zu bringen. Die Lösung dieser Aufgabe bleibt der Zukunft vorbehalten.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

¹ Auch die sehr beachtenswerten Erklärungsversuche BLOMSTRANDS (*diese Zeitschr.* 1, 10—50) reichen nicht aus.

Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER,
nebst ihrer Krystallographie,

von

S. L. PENFIELD.¹

Mit 10 Figuren im Text.

Die Entdeckung einer Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums² hat uns veranlaßt, auch die analogen Salze des Rubidiums und Kaliums zu untersuchen. Die folgende Tabelle enthält eine Liste derjenigen Körper, welche wir neu darstellen konnten, außerdem die Cäsiumreihe zur Vergleichung. Die Verbindung $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$, war schon früher von JOHNSON³ erhalten worden.

$\text{CsJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$	$\text{KJ} \cdot \text{J}_2$
$\text{CsBr} \cdot \text{J}_2$		
$\text{CsBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbBr} \cdot \text{BrJ}$	$\text{KBr} \cdot \text{BrJ}$
$\text{CsCl} \cdot \text{BrJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{BrJ}$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$	$\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$
$\text{CsBr} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbBr} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{Br}_2$	$\text{RbCl} \cdot \text{Br}_2$	
$\text{CsCl} \cdot \text{ClBr}$	$\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$	

Es ist zu bemerken, daß in der Rubidiumreihe nur ein Glied fehlt, mit welchem sie eben so vollständig wäre als wie die Cäsiumreihe. Wir haben wiederholt versucht, diesen Körper, $\text{RbBr} \cdot \text{J}_2$, zu gewinnen, indem wir alkoholische Lösungen von verschiedener Stärke und großer Konzentration bei niedriger Temperatur benutzten, aber ohne Erfolg. Das Fehlschlagen einer Darstellung dieser Verbindung steht ohne Zweifel im Zusammenhang mit der verhältnismäßig geringeren Beständigkeit der Körper der Rubidiumreihe. Wir haben auch Versuche ausgeführt, $\text{RbCl} \cdot \text{J}_2$ und $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_2$ zu erhalten, deren entsprechende Glieder der Cäsiumreihe früher nicht dargestellt werden konnten, jedoch blieben, wie vorauszusehen, diese Bemühungen gänzlich erfolglos.

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT. Gleichzeitig veröffentlicht im *Amer. Journ. of sc.*

² Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums von H. L. WELLS mit Einschluss ihrer krystallographischen Eigenschaften von S. L. PENFIELD diese Zeitschr. 1, 85.

³ *Chem. Soc. Journ.* (1877), 249.

In der Kaliumreihe ließen sich nur diejenigen Verbindungen fassen, welche den beständigeren Cäsium- und Rubidiumhalogeniden korrespondieren. Sie zeigen, im Vergleich zu den Rubidiumverbindungen, eine starke Abnahme der Beständigkeit. Es konnte bei sehr niederer Temperatur ein Produkt erhalten werden, welchem wahrscheinlich die Zusammensetzung, $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$, zukommt; aber die Analyse lieferte keine befriedigenden Resultate.

Ebenso versuchten wir eine Anzahl von Natrium- und Lithiumtrihalogeniden darzustellen. Es ist zwar kein Zweifel, daß ihrer einige existieren, aber sie sind so außerordentlich leicht löslich und unbeständig, daß wir die Arbeit in dieser Hinsicht nicht weiter verfolgen werden.

Darstellungsmethoden.

Die Rubidium- und Kaliumverbindungen stellt man, analog denjenigen der Cäsiumreihe, dar durch Auflösen des normalen Hologenides mit dem resp. den gewünschten Halogenen in Wasser unter Erwärmen und Abkühlen bis zur Krystallisation. Da die Glieder der Rubidiumreihe ziemlich leicht löslich sind, so erfordern sie behufs ihrer Gewinnung sehr konzentrierte Lösungen.

Für die noch leichter löslichen Kaliumverbindungen ist der höchst mögliche Grad der Konzentration notwendig; im allgemeinen erhält man sie am bequemsten durch länger andauerndes starkes Abkühlen ihrer Lösungen, wobei manchmal die Verdunstung im Exsiccator zu Hülfe genommen werden muß.

Farbe der Verbindungen.

Die Farbe der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide ist sehr ähnlich jener der entsprechenden Glieder der Cäsiumreihe, aber sie erscheint gewöhnlich etwas dunkler, da diese Trihalogenide meistens größere Krystalle bilden. Letztere variieren in der Farbe von glänzendem Schwarz bei $\text{RbJ} \cdot \text{J}_2$ und $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$ zu verschiedenen Schattierungen des gelblich Rot und Orange bis lichtem Gelb des Körpers $\text{RbCl} \cdot \text{ClBr}$.

In allen Verbindungen, die wir dargestellt haben, wird die Farbe heller mit der Abnahme der Summe der Atomgewichte der drei Halogenatome.

Beständigkeit an der Luft.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß die Kaliumtrihalogenide an der Luft viel weniger beständig sind als die korrespon-

dierenden Rubidiumverbindungen, während diese wieder eine geringere Beständigkeit als die Glieder der Cäsiumreihe zeigen. Die gleiche relative Beständigkeit der drei Reihen findet ihren Ausdruck in den Temperaturen, bei welchen die einzelnen Glieder vollständig durch rasches Erhitzen zersetzt werden, wie folgt:

Approximative Temperatur des Weifswerdens.

CsJ. J ₂ 330°	RbJ. J ₂ 270°	KJ. J ₂ 225°
CsBr. BrJ 320°	RbBr. BrJ 265°	KBr. BrJ 180°
CsCl. ClJ 290°	RbCl. ClJ 265°	KCl. ClJ 215°
CsCl. RrJ 290°	RbCl. BrJ 200°	
CsBr. Br ₂ 160°	RbBr. Br ₂ 140°	
CsCl. ClBr 150°	RbCl. ClBr 110°	
CsCl. Br ₂ 150°	RbCl. Br ₂ 80°	

Schmelzbarkeit.

Die Schmelzpunkte der analogen Verbindungen nehmen ab von Cäsium zum Kalium. In der offenen Kapillare schmilzt RbJ. J₂ 194° und RbCl. ClJ bei 208°, alle anderen Rubidiumverbindungen dagegen gegen werden, ohne zu schmelzen, weiß. Die Kaliumverbindungen geben genau denselben Schmelzpunkt, sowohl in offener als auch geschlossener Kapillare. Die folgende Tabelle enthält die approximativen Schmelzpunkte (in geschlossenem Rohr):

CsJ. J ₂ 201°—208°	RbJ. J ₂ 190°	KJ. J ₂ 38° ¹
CsBr. BrJ 243°—248°	RbBr. BrJ 225°	KBr. BrJ 60°
CsCl. ClJ 225°—230°	RbCl. ClJ 180°—200°	KCl. ClJ 60°
CsCl. BrJ 225°—235°	RbCl. BrJ 205°	
CsBr. Br ₂ 180°	RbBr. Br ₂ wird weiß	
CsCl. ClBr 205°	RbCl. ClBr wird weiß	
CsCl. Br ₂ 191°	RbCl. Br ₂ 76°?	

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Die außerordentliche Löslichkeit der Rubidium- und Kaliumtrihalogenide in Wasser ist bereits erwähnt worden, und man hat darauf hingewiesen, daß die Glieder der Kaliumreihe am leichtesten löslich sind. Die jodhaltigen Rubidiumverbindungen können ohne Schwierigkeit aus Wasser umkrystallisiert werden. Diese

¹ JOHNSON giebt (l. c.) 45° für den Schmelzpunkt dieser Verbindung an

Rubidium und Jod enthaltenden Körper zeigen genügende Beständigkeit, um in Alkohol auflöslich zu sein, während die andern Rubidiumverbindungen, wie auch alle Kaliumverbindungen, von Alkohol mehr oder weniger rasch unter Abscheidung der normalen Halogenide zersetzt werden. Äther zerlegt alle die Rubidium- und Kaliumverbindungen, wobei die normalen Halogenide ungelöst bleiben.

Krystallographische Eigenschaften.

Die Rubidiumtrihalogenide krystallisieren im rhombischen System und sind isomorph mit den entsprechenden Cäsiumverbindungen, mit welchen sie eine ausgesprochene Ähnlichkeit sowohl im Krystallhabitus als auch den Axenverhältnissen zeigen.

Die beobachteten Formen sind:

<i>a</i> , 100, $i\bar{i}$	<i>d</i> , 011, $1\bar{i}$
<i>b</i> , 010, $i\bar{i}$	<i>f</i> , 021, $2\bar{i}$
<i>c</i> , 001, <i>O</i>	<i>e</i> , 102, $\frac{1}{2}\bar{i}$
<i>m</i> , 110, <i>I</i>	<i>p</i> , 111, <i>I</i> .

Mit Ausnahme der Pyramide *p*, welche klein ausgebildet, nur an RbJ_2 auftritt, sind das dieselben Flächen, welche auch die Cäsiumtrihalogenide aufweisen; es fand sich dagegen das Brachydoma *g*, $012, \frac{1}{2}\bar{i}$, das nur bei CsJ_2 vorkommt, an keinen der Rubidiumtrihalogenide.

Von den drei untersuchten Kaliumverbindungen war nur eine, $\text{KBr} \cdot \text{BrJ}$, rhombisch, gleich den Körpern der Cäsium- und Rubidiumreihe. Die andern, KJ_2 und $\text{KCl} \cdot \text{ClJ}$, krystallisieren monoklin, aber sie lassen sich auf Axenverhältnisse beziehen, die jenen der rhombischen Reihe ähnlich sind.

Die Spaltbarkeit der Rubidiumtrihalogenide ist vollkommen parallel *c*, weniger vollkommen parallel *a*; beide sind schwierig auszuführen wegen der Sprödigkeit der Krystalle, welche gewöhnlich mit spiralförmigem Bruch zersplittern. Die Kaliumtrihalogenide sind außerordentlich spröde; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die optischen Eigenschaften konnten infolge der Schwierigkeit, orientierte Spaltflächen herzustellen, nicht untersucht werden.

In der folgenden Tabelle haben wir die Axenverhältnisse aller Alkalitrihalogenide nach demselben Prinzip wie in der Abhandlung über die Cäsiumverbindungen zusammengestellt; die gewählten Fundamentalwinkel sind durch ein Sternchen bezeichnet:

Jodhaltige Reihe.

	I.	II.
	$a : b : c$	$a : b : c$
{ CsJ. J ₂	0.6824 : 1 : 1.1051	1 : 1.4655 : 1.6196
{ RbJ. J ₂	0.6858 : 1 : 1.1234	1 : 1.4582 : 1.6381
{ KJ. J ₂	{ 0.7065 : 1 : —	1 : 1.4154 : —
	{ Monoclin, $\alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}'$	$\alpha = 86^\circ 47\frac{1}{2}'$
CsBr. J ₂	0.6916 : 1 : 1.1419	1 : 1.4460 : 1.6511
{ CsBr. BrJ	0.7203 : 1 : 1.1667	1 : 1.3882 : 1.6196
{ RbBr. BrJ	0.7130 : 1 : 1.1640	1 : 1.4025 : 1.6325
{ KBr. BrJ	0.7158 : 1 : 1.1691	1 : 1.3970 : 1.6333
{ CsCl. BrJ	0.7230 : 1 : 1.1760	1 : 1.3831 : 1.6268
{ RbCl. BrJ	0.7271 : 1 : 1.1745	1 : 1.3753 : 1.6153
{ CsCl. ClJ	0.7373 : 1 : 1.1920	1 : 1.3563 : 1.6167
{ RbCl. ClJ	0.7341 : 1 : 1.1963	1 : 1.3622 : 1.6296
{ KCl. ClJ	{ 0.7335 : 1 : 1.2204	1 : 1.3633 : 1.6638
	{ Monoklin $\alpha = 83^\circ 20'$	$\alpha = 83^\circ 20'$

Jodfreie Reihe

{ CsBr. Br ₂	0.6873 : 1 : 1.0581	1 : 1.4550 : 1.5395
{ RbBr. Br ₂	0.6952 : 1 : 1.1139	1 : 1.4384 : 1.6023
{ CsCl. Br ₂	0.699 : 1 : —	1 : 1.430 : —
{ RbCl. Br ₂	0.70 : 1 : 1.1269	1 : 1.43 : 1.61
{ CsCl. ClBr	0.7168 : 1 : 1.1237	1 : 1.3917 : 1.5638
{ RbCl. ClBr	0.7146 : 1 : 1.1430	1 : 1.3994 : 1.5995

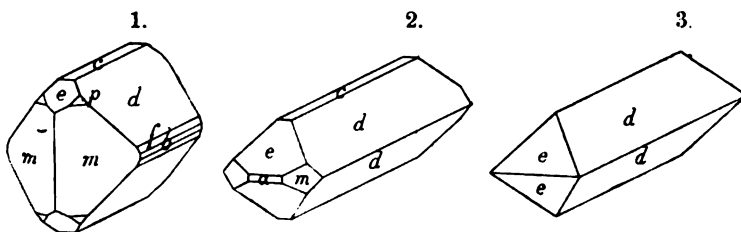
	$m \wedge m, 110 \wedge 110$	$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1$	$e \wedge e, 102 \wedge \bar{1}0$
RbJ. J ₂	*68° 53'	*96° 39'	78° 38'
KJ. J ₂	*70 34		
RbBr. BrJ	70 58	*98 40	*78 27
KJBr. BrJ	71 12	*98 55	78 28
RbCl. BrJ	72 2	*99 10 $\frac{1}{2}$	*77 51
RbCl. ClJ	72 34	*100 13	*78 21
KCl. ClJ	72 54		*79 8
RbBr. Br ₂	*69 37	*96 10	77 24
RbCl. Br ₂	*70 approx.	*96 58	76 approx.
RbCl. ClBr	71 6	*97 38	*77 18

Eine Vergleichung der Axenverhältnisse der Trihalogenide zeigend, daß der Ersatz von Cäsium durch Rubidium, und in einem Falle auch durch Kalium nur wenig oder keinen Einfluss auf die Form ausübt, während bei zweien der Kalium-Verbindungen ein Wechsel in der Symmetrie jedoch ohne bedeutende Änderung der Axen stattfindet. Es leuchtet ein, daß die Rubidium-Salze ebenso wie jene des Cäsiums in zwei symmetrische Reihen eingeordnet werden können, nämlich in eine mit und eine andere ohne Jod, bei welchen

Verhältnis zweier Axen fast durchaus konstant bleibt, indem die dritte variabel ist, so daß die Schlüsse über die Konstitution der Cäsiumtrihalogenide, zu welchen wir in unserer vorigen Abhandlung gelangt sind, durch die Rubidium-Verbindungen bestätigt werden.

Die Trihalogenide des Rubidiums besitzen große Neigung zu krystallisieren, auch ist ihre Löslichkeit derart, daß aus Lösungen von nicht über 550 ccm Volumen große, prächtige, manchmal centimeterlange Krystalle leicht erhalten werden können. Die Größe der Krystalle scheint öfters nur von dem Volumen der Flüssigkeit und dem Rauminhalt des Krystallisier-Gefäßes abzuhängen. Oft sind die großen Krystalle komplex, wobei sie durch parallele Anlagerung kleinerer entstehen. Einige der Krystallisationen waren so schön, wie wir sie noch nie gesehen haben.

Die jodhaltigen Rubidiumhalogenide wurden bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, die jodfreien und die Kalium-Verbindungen bei ungefähr 0°. Es wurde gefunden, daß die Beständigkeit dieser Salze sehr rasch mit einer Verminderung der Temperatur zunahm, so zwar, daß beim Arbeiten in der Kälte ein genaues Messen der unbeständigeren Verbindungen keine Schwierigkeiten darbot. Wir halten es nicht für nötig, bei jedem Trihalogenid eine besondere Tabelle der gemessenen und berechneten Winkel aufzustellen, da in allen Fällen, in welchen eine Reihe genauer Messungen erhalten wurden, dieselben mit der Rechnung vollständig übereinstimmten.



RbJ. J₂. — Beobachtete Formen sind: *b*, *c*, *m*, *d*, *f*, *e* und *p*. Von diesen waren *f* und *p* immer klein und fehlten häufig ganz. Den Habitus der Krystalle zeigt Fig. 1.

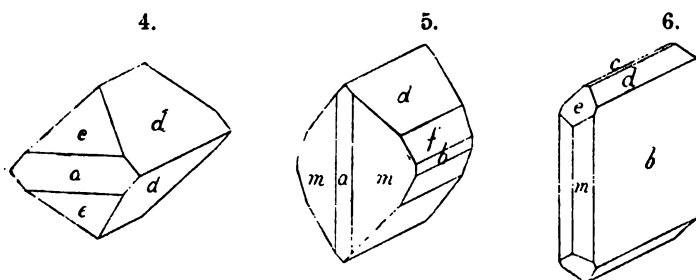
RbBr. BrJ. — Beobachtete Formen: *a*, *c*, *m*, *d* und *e*. Habitus in Fig. 2.

RbCl. BrJ. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Gewöhnlich fehlt das Pinakoid *a* und es herrscht der einfache Habitus wie in Fig. 3 vor.

RbCl. ClJ. — Beobachtete Formen: *a*, *d*, *e*. Habitus in Fig. 4.

RbBr.Br₂. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d* und *f*. Habitus in Fig. 5.

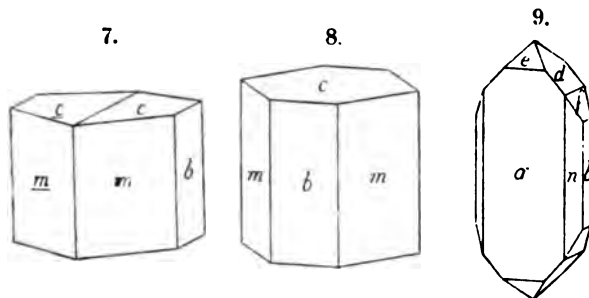
RbCl.Br₂. — Beobachtete Formen: *b*, *c*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist aus Fig. 6 ersichtlich. Das Salz zeigt Neigung, in kleinen Täfelchen zu krystallisieren; ferner ist es am unbeständigsten von allen Rubidium-Verbindungen, weshalb wir es für ein Glück betrachten, daß wir das Axen-Verhältnis festzustellen imstande waren. Nur *d* und *e* gaben gute Reflexionen, mit welchen wir das Verhältnis zwischen der *b*- und *c*-Achse genau bestimmen konnten, während an anderen Flächen lediglich angenäherte Messungen erlaubten.



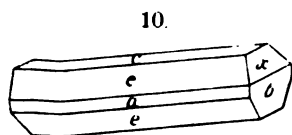
RbCl.ClBr. — Beobachtete Formen: *a*, *b*, *m*, *d*, *e*. Der Habitus ist wie in Fig. 2, abgesehen davon, daß *c* fehlt.

KJ.J₂. — Dasselbe tritt in sehr einfachen monoklinen Krystallen auf. Bei langsamem Abkühlen seiner Lösung bildet es derbe Prismen, aber durch rasches Kühlen entsteht ein Netzwerk feiner Nadeln. Um dieses Salz und das monokline *KCl.ClJ* mit der Stellung, welche für die rhombischen Trihalogenide angenommen werden, Übereinstimmung zu bringen, ist es notwendig, von der gebräuchlichen Art und Weise abzugehen und die Klino-Achse von rechts nach links statt von hinten nach vorn streichen zu lassen; gewählte Flächen $0.10, \bar{i}\bar{7}, c, 001, 0$ und $m, 110, J$. Die Krystalle sind nicht genügend modifiziert, um mehr als zwei Axen bestimmbar zu machen, aber unter Zugrundelegung von $b \wedge m, 010 \wedge 110 = 54^\circ 43'$ und $c \wedge c$ (einspringender Winkel eines Zwillings) = $6^\circ 25'$ erhält man das Axenverhältnis $a : b = 0.7065 : 1$; $\alpha = 010 \wedge 001 = 86^\circ 47.5'$. Der Winkel $m \wedge c, 110$ zu 001 , wurde gefunden zu $91^\circ 55'$ und berechnet zu $91^\circ 51'$. Fig. 7 zeigt einen Zwillingskrystall in obiger Stellung, Fig. 8 stellt einen einfachen Krystall in der gebräuchlichen monoklinen Stellung dar mit \bar{a} als Klino-Achse. Das Axenverhältnis für diese Stellung beträgt $\bar{a} : b = 1.4154 : 1$; $\beta = 86^\circ 47.5'$.

KBr. BrJ. — Beobachtete Formen: a, b, n, d, f, e . Habitus in Fig. 9. Das Salz unterscheidet sich von all den anderen Alkali-Trihalogeniden durch das Vorhandensein des Brachy-Prismas- $n, 120, \bar{2}$, an Stelle des einheitlichen Prismas m . Die fundamentalen Messungen waren $a \wedge n, 100 \wedge 120, = 55^{\circ}4'$ und $d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1, = 98^{\circ}55'$.



KCl. ClJ. — Dasselbe krystallisiert in langen, dem monoklinen Systeme angehörenden Nadeln, Fig. 10. Nimmt man b als Klino-Axe, so erhält man die Formen $a, \bar{1}\bar{1}; b, 010, \bar{1}\bar{1}; c, 001, 0; x, 032, \frac{1}{2}\bar{1}$, und $e, 102, \frac{1}{2}\bar{1}$. Die zu Grunde gelegten Messungen sind: $c \wedge b,$



$001 \wedge 010 = 96^{\circ}40', e \wedge e, 102 \wedge \bar{1}02 = 79^{\circ}8',$ und $c \wedge x, 001 \wedge 032 = 66^{\circ}35',$ aus welchen das Axen-Verhältnis, $a : b : c = 0.7335 : 1 : 1.2204$ hervorgeht; $\alpha = 83^{\circ}20'.$ Bei gebräuchlicher monokliner Aufstellung mit e als Prisma, $110,$ und x als Orthodoma, $\bar{1}01,$ wird das Axen-Verhältnis nach obigen Messungen, $a : b : c = 0.8319 : 1 : 0.4554; \beta = 83^{\circ}20'.$

Analytische Methoden.

Die zur Analyse der Kalium- und Rubidium-Trihalogenide benutzten Methoden waren genau die gleichen, wie wir sie in der Abhandlung über die Cäsium-Verbindungen beschrieben haben.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet durch Pressen zwischen Papier, wobei sie zugleich etwas zerdrückt wurden. In einigen Fällen, wenn die Körper sehr leicht sich zersetzten, wurde diese Operation bei kaltem Wetter im Freien vorgenommen, aber selbst unter solchen Vorsichtsmafsregeln war es nicht möglich, die Krystalle vollkommen zu trocknen oder eine bedeutende Zersetzung derselben zu vermeiden.

RbJ.J₂.

Der Körper kann dargestellt werden durch Auflösen von 55 g Rubidiumjodid in einer genügenden Menge Wasser, um 50 ccm Flüssigkeit zu erhalten, Hinzufügen von 60 g Jod und Erwärmen bis zur Auflösung, sowie darauf folgendes Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur. Gewöhnlich bildet sich eine Masse großer Krystalle, welche, in paralleler Richtung zusammenwachsend, stufenförmig angeordnet erscheinen.

	Gefunden		Berechnet für RbJ.J ₂ .
Rubidium	18.32	18.32	18.33
Jod	81.07		81.67

Eine spezifische Gewichts-Bestimmung der Mutterlauge ergab die Zahl 4.03 bei 22°. Dieselbe ist aber nicht besonders genau infolge der Schwierigkeit, die Mutterlauge in einen solchen Zustand zu bringen, daß sie weder Substanz auflöst noch niederfallen läßt. Eine Probe Mutterlauge vom spez. Gewicht 2.19 enthielt 1.61 g RbJ.J₂ in 1 ccm; der Körper löst sich daher in ungefähr dem dritten Teile seines eigenen Gewichts Wasser von 20°. Vielleicht ist es von Interesse, hier zu bemerken, daß unter fast den gleichen Bedingungen die entsprechende Cäsium-Verbindung, CsJ.J₂, mehr als hundert Teile Wasser zur Lösung erfordert. Vermutlich läßt sich dieser große Unterschied in der Löslichkeit als Grundlage einer guten Trennungsmethode beider Metalle verwerten.

RbBr.BrJ.

Man erhält die Verbindung leicht beim Auflösen von 30 g Jod und 20 g Brom in einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumbromid unter Erwärmen und folgendem Abkühlen. Die Leichtigkeit, mit welcher der Körper krystallisiert, ist bemerkenswert. Die großen Krystalle besitzen eine Farbe und Glanz, ähnlich dem Mineral Pyrgyrit, „Rubinblende“.

	Gefunden	Berechnet für RbBr.BrJ
Rubidium	22.79	22.95
Brom	45.19	42.95
Jod	31.11	34.10

Eine approximative Bestimmung des spez. Gewichtes der Mutterlauge lieferte die Zahl 3.84. Nach der Analyse waren in der Mutterlauge gegen 44 Prozent RbBr.BrJ enthalten. Die Mutterlauge der entsprechenden Cäsium-Verbindung enthielt nur 4.45% CsBr.BrJ.

RbCl. BrJ.

Man erwärmt 27 g Brom und 42 g Jod mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Rubidiumchlorid, bis alles aufgelöst ist, und kühlt ab. Der Körper erscheint dann in prächtigen Krystallen, welche aus Wasser leicht umkrystallisiert werden können. Im Gegensatz zur entsprechenden Cäsium-Verbindung ändert er beim Umkrystallisieren seine Zusammensetzung nicht, weshalb er höchst wahrscheinlich eine wahre chemische Verbindung vorstellt und nicht ein Gemenge der isomorphen Körper, RbBr. BrJ, und, RbCl. ClJ.

	Gefunden		Berechnet
	Ursprüngliche Krystalle	6. Krystallisation	für RbCl. BrJ.
Rubidium	26.67	27.34	26.06
Chlor	10.65	—	10.82
Brom	24.89	—	24.39
Jod	38.13	—	38.72

RbCl. ClJ.

Eine bequeme Methode der Herstellung dieser Verbindung besteht darin, dass man Chlor in eine warme, konzentrierte Lösung von Rubidiumchlorid, die mit der berechneten Menge Jod vermischt ist, einleitet, bis das Jod eben in Lösung ging. War zu viel Chlor angewendet worden, so bildet sich der Körper RbCl₂J, welchen wir in einer folgenden Abhandlung beschreiben werden. Es ist daher am besten, mit dem Einleiten von Chlor aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch von Jod rötlich gefärbt wird. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung gewöhnlich in großen, flachen Gruppen paralleler Krystalle aus.

	Gefunden	Berechnet für RbCl. ClJ.
Rubidium	29.85	30.15
Chlor	24.68	25.04
Jod	44.68	44.79

RbBr. Br₂.

Zur Darstellung erwärmt man 40 g Brom mit 45 ccm einer wässerigen Lösung von 50 g Rubidiumbromid gelinde bis zur vollständigen Lösung des Broms und kühlt ab. Der Körper bildet meistens eine Masse großer, glänzender, roter, parallel orientierter Krystalle.

	Gefunden	Berechnet für RbBr. Br ₂ .
Rubidium	25.80	26.26
Brom	73.09	73.73

RbCl.Br₂.

Durch Hinzufügen von Brom zu einer warmen gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid und zwar so, daß noch etwas Brom ungelöst bleibt, und durch Abkühlen auf niedere Temperatur resultiert obiger Körper, welcher schön krystallisiert, aber trotzdem der unbeständigste der sieben dargestellten Rubidiumtrihalogenide ist. Die zur Analyse benutzte Probe erlitt, obgleich sie nicht völlig getrocknet worden, eine ziemlich starke Zersetzung.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br ₂
Rubidium	32.57	—	30.42
Chlor	14.46	14.44	12.63
Brom	49.04	49.40	56.93

Es war bei einem Versuch, das Trihalogenid darzustellen, zu viel Wasser hinzugefügt worden, so daß man das Brom verjagen und die Flüssigkeit konzentrieren mußte. Diese Operation wurde nach erneutem Zufügen von Brom, einigemal wiederholt — bevor man die eigentlichen Bedingungen kannte —, und auf diese Weise zeigte sich das Endprodukt durch RbBr.Br₂ verunreinigt, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden		Berechnet für RbCl.Br ₂	Berechnet für RbBr.Br ₂
Rubidium	28.78	—	30.42	26.26
Chlor	7.66	6.94	12.63	0.
Brom	60.92	61.37	56.93	73.73

Wir fanden weiterhin experimentell, daß Rubidium-Chlorid durch Abdampfen seiner wässerigen Lösung mit Brom teilweise in Bromid verwandelt wird.¹ Dies erklärt die Bildung von RbBr.Br₂.

RbCl.ClBr.

Man sättigt eine gelinde erwärmte Mischung von 33 g Brom und einer gesättigten Lösung von 50 g Rubidiumchlorid mit Chlor und kühlt auf niedere Temperatur ab. Die Verbindung krystallisiert dann gewöhnlich in Form sehr großer, hellgelber Prismen.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.ClBr.
Rubidium	35.42	35.41	36.15
Chlor	29.27	28.96	30.02
Brom	31.56	31.39	33.82

¹ Es steht dies im Einklang mit den Resultaten von POTILIZIS, über welche MENDELJEW in seinen *Grundlagen der Chemie* (1891), 538, referierte.

KJ.J₂.

Dieser Körper läßt sich in wenigen Stunden darstellen durch Auflösen der theoretischen Menge Jods in einer heifs gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumjodid und starkes Abkühlen (0°) der resultierenden Flüssigkeit. Ferner kann derselbe, wie JOHNSON¹ feststellte, auch erhalten werden, wenn man die Lösung in einem Exsiccator lang andauerndem Abdunsten aussetzt. JOHNSON bemerkt, dafs immer zuerst eine Abscheidung von Kaliumjodid stattfand, bevor das Trijodid auskrystallisierte. Wir machten eine ähnliche Beobachtung nicht, unzweifelhaft deshalb, weil wir stets eine genügende Menge von Jod zur Anwendung brachten.

Außerdem hielten wir es für überflüssig, eine neue Analyse des Körpers auszuführen.

KBr.BrJ.

Um die Verbindung zu gewinnen, bringt man eine sehr konzentrierte warme Auflösung der berechneten Mengen von Kaliumbromid, Brom und Jod längere Zeit auf niedere Temperatur. Das zur Analyse benutzte Produkt war schön krystallisiert, aber es wurde an der Luft rasch teilweise zersetzt.

	Gefunden		Berechnet für KBr.BrJ
Kalium	12.21	—	11.99
Brom	51.25	51.61	49.06
Jod	30.42	29.11	38.94

KCl.ClJ.

Chlor wird eingeleitet in eine warme Mischung der berechneten Mengen von Kaliumchlorid nebst Jod bei Gegenwart einer solchen Quantität von Wasser, die auch beim Erwärmen nicht im stande ist, das vorhandene Kaliumchlorid völlig aufzulösen. Den Chlorstrom unterbricht man, sobald das Jod in sein Monochlorid verwandelt ist, indem anderenfalls FILHOLS wohlbekannte Verbindung, $KCl.Cl_3J$, gebildet wird. Man löst sodann alles durch Erwärmen auf, eventuell unter vorsichtigem Zusatz von etwas Wasser, und setzt die Flüssigkeit einer starken Abkühlung (0°) aus. Die Krystalle sind sehr unbeständig, jedoch augenscheinlich weniger als das KBr.BrJ.

	Gefunden		Berechnet für KCl.ClJ
Kalium	15.29	15.35	16.49
Chlor	27.53	27.50	29.94
Jod	50.37	50.12	53.56

¹ l. c.

Andere Doppelhalogenide.

Das Doppelsalz, CsJ.AgJ, wurde früher im Zusammenhang mit den Cäsium-Trihalogeniden beschrieben, da es, soweit dies durch Messungen seiner Krystalle erlaubten, mit jenen isomorph betrachtet werden mußte. Viele Anstrengungen wurden seither gemacht, bessere Krystalle des Körpers zu bekommen, aber ohne Erfolg. Erfolgreich blieben auch die Arbeiten in der Hinsicht, meßbare Krystalle der anderen korrespondierenden Silber-Doppelhalogenide (abgesehen von den Fluoriden) mit Cäsium, Rubidium, Kalium zu erhalten. Zwei oder drei dieser Verbindungen sind bereits beschrieben; wahrscheinlich hätten wir die Existenzfähigkeit der anderen noch fehlenden beweisen können, aber die schlecht krystallisierenden Produkte, welche wir erhielten, boten in obigem Zusammenhang kein Interesse dar und wurden daher nicht analysiert.

Ebenso liefs sich ein meßbares Doppelsalz von Kaliumjodid und Kuprojodid nicht herstellen.

Theoretische Betrachtungen.

Die Arbeit über die Cäsium-Reihe enthielt Beweisgründe, welche uns dazu geführt haben, die Trihalogenide zur Klasse der sogenannten Doppel-Halogenverbindungen zu rechnen. Wir haben dies in der vorliegenden Abhandlung dadurch zum Ausdruck gebracht, daß wir die für dergleichen Verbindungen gebräuchlichen Formeln benutzten.

Die schon lange bekannte Idee einer „bindenden“ Gruppe zweier Halogenatome als Erklärung der Struktur von Doppel-Halogeniden wurde auch für die Cäsium-Trihalogenverbindungen in Anspruch genommen; da nun die Rubidium- und Kalium-Trihalogenide vollständig analog sind, ist es überflüssig, hier auf ihre Struktur zurückzukommen. Wir glauben jedoch, daß die Trihalogenverbindungen einiges Licht werfen auf die Konstitution der zweiatomigen „bindenden“ Gruppe. REMSEN¹ sagt: „Ich kann nicht einsehen, daß wir gegenwärtig Gründe haben, welche den Vorzug des Ausdruckes — Cl = Cl — vor der Form — Cl — Cl — rechtfertigen.“ Wenn, wie wir annehmen, die Struktur des Rubidiumtrijodides durch die Formel, Rb — (JJ) — J, ausgedrückt wird, kann die Struktur der „bindenden“ Gruppe wahrscheinlich nicht — J — J sein; denn in diesem Fall wäre ein einziges zweiwertiges Jod-Atom

¹ *Amer. Chem Journ.* 11. 312.

ebenso gut im stande, das Bindeglied zu spielen, als eine Gruppe von zwei, und wir müßten die Existenz von Di-Jodiden erwarten, worauf, ebensowenig wie auf andere Dihalogenide, keine während der ausführlichen Untersuchung von Alkali-Polyhalogenverbindungen gemachte Erfahrung hinweist. Des weiteren würde die Annahme eines bivalenten Halogen-Atoms ohne Schwierigkeit eine Verknüpfung von vier Halogenen und damit die Existenzberechtigung von Tetrahalogeniden voraussehen lassen, obwohl unsere Untersuchungen lediglich das Vorhandensein von Tri- und Pentahalogenverbindungen¹ darthun. Die doppelte Bindung hat daher von den beiden durch REMSEN aufgestellten Formen mehr Wahrscheinlichkeit für sich, aber wir wollen hinzufügen, daß die These, eine der Bindungen im Moleküle sei stärker oder schwächer als die anderen und verschieden von diesen, gleichfalls die Nichtexistenz der Di- und Tetrahalogenide erklären würde.

Nehmen wir in den Trihalogenverbindungen eine „bindende“ Gruppe von zwei Halogenatomen an, so folgt aus der Betrachtung der Cäsiumtrihalogenide, daß die beständigsten Körper in dieser Gruppe identische Halogene aufweisen, eine Voraussetzung, welche die Untersuchung der Rubidium- und Kalium-Analoga bestätigt hat. Denn, entsprechend dieser Annahme, konnten alle Kaliumverbindungen mit identischen Halogenatomen dargestellt werden, während in den fehlenden Rubidiumhalogeniden die Halogenatome verschieden sind.

Sheffield Scientific School, März 1892.

¹ Die Pentahalogenide werden in einer später erscheinenden Abhandlung beschrieben werden.

Referate.

Al gemeine und physikalische Chemie.

Studium physikalischer und chemischer Erscheinungen unter dem Einfluss sehr niedriger Temperaturen, von R. PICTET. (*Compt. rend.* 114 1245—1247.)

Die Wärmeschwingungen, welche den tiefen Temperaturen entsprechen, verhalten sich auch in folgender Beziehung wie die roten Lichtstrahlen des Spektrums. Wie diese leichter, als die anderen Strahlen die Atmosphäre durchdringen, passieren auch jene alle Körper fast ohne Widerstand, so dass z. B. ein Kältemischung von -110° fast gleich schnell die Temperatur der Umgebung annimmt, ob es mit einer sehr dünnen oder sehr dicken schlecht leitenden Schicht (Baumwolle, Wolle, Holz) umgeben ist. Daraus leitet sich die Notwendigkeit her, bei allen Experimenten mit sehr tiefen Temperaturen genügend starke Kompressionsmittel zur Verfügung zu haben, um unter normalen Verhältnissen arbeiten zu können.

Ferner wurde folgende interessante Beobachtung gemacht: Chloroform zeigte in einem Probierring inmitten einer Temperatur von -120° (flüssiges N_2O) $-68,5^{\circ}$ und begann zu krystallisieren; wurde dasselbe nun einer höheren Temperatur: -80° (Gemisch von flüssiger SO_2 und CO_2) ausgesetzt, so verschwanden die Krystalle, das Thermometer sank aber auf -80° . Brachte man das Chloroform dann wieder in das kältere Medium (-120°) zurück, so stieg die Temperatur sofort wieder auf $-68,5^{\circ}$, und die Krystallisation begann von neuem! Eine vorläufige Erklärung dieser abnormen Erscheinung siehe in der Originalarbeit.

Rich. Meyer.

Über die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. — Die kritische Temperatur der Kohlensäure, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 114, 1093—1098.)

Im Original einzusehen.

Rich. Meyer.

Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit, von HERMANN PFEIFFER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 444—476.) Anschliessend an eine Abhandlung von DUCLAUX: Über die Trennung der gemischten Flüssigkeiten (*Ann. Chim. Phys.* V. 7, 264) werden folgende Resultate erhalten:

1. Der Unterschied der Temperaturen der Alkohol-Salzgemische und des Alkohol-Wassergemenges $T-t$ nimmt mit der Wertigkeit der Salze zu.
2. Diese Temperaturdifferenzen sind den zugeführten Salzmengen annähernd proportional; doch nimmt der Einfluss mit wachsendem Salzgehalte langsamer ab.
3. Analoge Salze haben gleiche Mischungstemperatur, zeigen also auch gleiche Temperaturdifferenzen.
4. Die Temperaturdifferenz $T-t$ ist abhängig von den in die einzelnen Schichten übergegangenen Salzmengen.
5. Organische Salze scheinen denselben Gesetzen zu folgen.
6. Die Temperaturdifferenzen der echten Doppelsalze sind gleich der Summe der Temperaturdifferenzen der einzelnen Salze.

Da ferner der Salzgehalt zweier gleicher Schichten bei analogen Salzen in molekularer Beziehung steht, so läßt sich darauf eine Methode zu Molekularrichtsbestimmungen gründen, was an verschiedenen Beispielen gezeigt wird.

Hofmann.

Die Theorie der Lösungen, von J. H. VAN'T HOFF (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 477—486.)

Verfasser antwortet auf die von LOTHAR MEYER (*Sitzungsber. kgl. Preuss. Acad.* 48, 993) gegen sein Gesetz erhobenen Einwände.

Hofmann.

Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, I., von ROBERT BEHREND (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 405—416.)

Wenn eine chemische Verbindung in zwei Bestandteile zerfällt und bei derselben Temperatur aus diesen wieder entsteht, so findet bekanntlich Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen statt, wenn die Bedingung $Cu = C_1u_1u_2$ erfüllt ist, wo u die wirksame Menge der Verbindung u_1 und u_2 die wirksamen Mengen der Bestandteile, C u. C_1 die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Wiederbildung der Verbindung aus den Bestandteilen bedeuten. An verschiedenen Salzderivaten des Hydroxylamins beweist nun Verfasser die Gültigkeit des obigen Ausdruckes für den Fall, wenn sich ein fester Körper bei der Lösung in zwei Moleküle seiner Bestandteile dissoziiert. Siehe auch: *Ber. Verh. d. Kgl. Sächs. Akad. Wiss.* (1892), 1, 1—14, Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, I., von R. BEHREND.

Hofmann.

Über die Dichtigkeiten wässriger Lösungen, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 539—542.)

Moraht.

Über die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in Lösungen, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* 114, 665—667.)

Moraht.

Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 1000—1003.)

Verfasser hat schon früher (*Compt. rend.* 104, 686) gefunden, daß Phosphorolybdänsäure und Kieselolybdänsäure, die in Äther löslich sind, sich nicht in denselben Verhältnissen mit dem Lösungsmittel mischen lassen, und daß die Menge des in die Lösung miteingehenden Äthers von der Temperatur abhängig ist. Jetzt findet er dasselbe für den von SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 75, 1511) untersuchten Bromäther und giebt eine neue Definition für Lösungen, die für diese Fälle passen soll.

Rosenheim.

Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger Metallchloride, von S. SKINNER. (*Journ. chem. soc.* [1892], 339—344.)

Verfasser zeigt, daß neben der chemischen auch eine physikalische Analogie zwischen wässrigem Wasser und Alkohol besteht, insofern beim Lösen verschiedener Metallchloride die Steigerung des Siedepunktes eine einfache Funktion der gelösten Salzmenge ist. Eine Ausnahmestellung nimmt in dieser Beziehung das Silberchlorid ein, dessen Lösungen auch bezüglich ihres elektrischen Leitungsvermögens von anderen Salzlösungen wesentlich differieren. Damit scheint ein Zusammenhang zu stehen die Konstanz des „Verteilungsverhältnisses“ des gelösten Salzes zwischen Wasser und Äther, so daß sich dasselbe wie ein Gas in zwei verschiedenen Lösungsmitteln verhält.

Rich. Meyer.

Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren, von KARL LAUENSTEIN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 417—434.)

Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters, von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 487—511.) *Hofmann.*

Über die Absorptionsspektren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung von T. EWAN. (*Phil. Mag.* [5], 33, 317.)

Verfasser fand, daß die Absorptionsspektren der Lösungen von Kupferchlorid, -nitrat und -sulfat beim Verdünnen Veränderungen erleiden und diese Veränderungen bei starker Verdünnung fast vollkommene Identität der einzelnen Spektren herbeizuführen streben, wobei zu bemerken ist, daß diese Beobachtungen mit denjenigen anderer Autoren an anderen Metallsalzen im allgemeinen übereinstimmen. Ferner zieht Verfasser aus seinen Versuchen den Schluß: in konzentrierteren Lösungen beteiligen sich der saure, sowie der basische Teil eines Salzes gemeinsam an der Erscheinung der Lichtabsorption, während in verdünnten Lösungen beide unabhängig voneinander wirken, was mit der Hypothese der „elektrolytischen Dissoziation“ in vollem Einklang steht, im Gegensatz zu der Hypothese der „hydrolytischen Dissoziation“ resp. der Bildung „molekularer Aggregate“, welche die Beobachtungen nicht genügend erklären könnten. (Nach einges. Sonderabdruck.) *F. W. Schmidt.*

Über die von BUNSEN aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten, von F. HENRICH, (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 435—443.)

Die von BUNSEN gefundenen Absorptionskoeffizienten lassen sich aus Gleichungen von der Form $C = a' + b't + C't^2$ berechnen. Verfasser rügt die Art, wie BUNSEN aus den beobachteten C die Werte der Koeffizienten a', b' und c' berechnet, und wählt statt ihrer die in diesem Falle einzig berechnete Methode der kleinsten Quadrate, welche auch natürlich eine weit bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung liefert. *Hofmann.*

Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von zwei Elektrolyten, von HENRI BAGARD. (*Compt. rend.* 114, 980—982.)

Verfasser zeigt, daß die thermoelektrischen Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten in Lösungen (Zinksulfat und Schwefelsäure, Zinksulfat und Kupfersulfat) ganz dem der meisten Metallkombinationen entsprechen.

Rosenheim.

Über einige Eigenschaften der Metalle und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz, von W. C. ROBERTS-AUSTEN. (*Ann. Chim. Phys.* [6] 26, 84—97.)

In einer früheren Arbeit (*Phil. Transact.* 1888, 339) hatte Verfasser gezeigt, daß die Festigkeit und Dehnbarkeit des Goldes durch Legierung mit anderen Metallen von hohem Atomvolum vermindert, durch solche von gleichem oder geringerem Atomvolum vermehrt wird; abweichend hiervon verhielt sich das Aluminium. Im Zusammenhang hiermit und mit den Forschungen von OSWALD über die beiden Molekularformen des Eisens (*Compt. rend.* 110, 346) wurde das Verhalten einer Gold-Aluminiumlegierung beim Schmelzen und Erkalten untersucht. Zur Bestimmung der Versuchstemperatur diente das Pyrometer von LE CHATELIER, dessen Wirkung auf Ermittlung der elektromotorischen Kraft eines Thermoelements (Platin-Platin-Rhodium) mit Hilfe eines Galvanometers beruht, welche durch den Weg gemessen wird, den ein von einem Spiegel reflektierter Lichtstrahl auf einer Millimeterskala zurücklegt. Schon durch geringe Mengen Al

7%) wird der Erstarrungspunkt des Goldes stark herabgedrückt. Nach dem Gesetz über die Molekulardepression von Lösungen ist die theoretische Depression (1 Atom Al auf 100 Atome Au) $10,6^\circ$; gefunden im Mittel 5° . Dafs diesem Verhalten eine kompliziertere Molekularwirkung zu Grunde liegt, welche nicht gleichbar ist mit der Einwirkung von Al auf Eisen, beweist auch die starke Wärmeabgabe, welche bei der Vereinigung von geschmolzenem Gold mit Aluminium stattgefunden wurde. Silber hat dasselbe Atomvolum, wie Gold und übt keinen Einflufs auf Festigkeit und Erstarrungsprozefs desselben aus. Silber mit demselben Atomvolum wie Al verhält sich nach HATTFIELD gegen Eisen ebenso wie jenes. Die latente Schmelzwärme des Goldes λ wurde durch den Versuch zu $16,3$ bestimmt. *Rich. Meyer.*

Anorganische Chemie.

Er ein atomistisches Farben-Kreuz, von W. ACKROYD. (*Chem. News.* 65, 205.)

Die Elemente, welche gefärbte Verbindungen geben, werden in Form eines Kreuzes zusammengestellt. *F. W. Schmidt.*

Photochemische Notizen, von PAUL ASKENASY und VICTOR MEYER. (*Lieb. Ann.* 269, 72—73.)

Verfasser konnten selbst durch sehr intensive Belichtung unmittelbar unter Entzündungstemperatur feuchtes Knallgas nicht zur Entflammung bringen. Wenn wenig verbanden sich Chlor und Wasserstoff, wenn beide nach intensiver und andauernder Insolation im Dunkeln zusammengebracht wurden.

Hofmann.

Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen, von PAUL ASKENASY und VICTOR MEYER. (*Lieb. Ann.* 269, 49—72.)

Das Ergebnis der sehr sorgfältigen Untersuchung läfst sich dahin zusammenfassen, dafs irgend eine Gesetzmässigkeit in dem zeitlichen Verlaufe der Wasserzersetzung aus Knallgas nicht zu beobachten war, gleichgültig, ob die Glaskugeln, in welchen die Reaktion vorgenommen wurde, auf ihrer Innenseite glatt, geätzt oder silbert waren.

Hofmann.

Die Darstellung des Stickoxydes, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 88—92.)

Verfasser erhält reinstes Stickoxyd in regelmässiger Entwicklung, indem er einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliflenem Stopfen, Hahntrichter und Gasentladungsröhrchen mit reiner Schwefelsäure beschickt, der ungefähr 2% Natriumnitrat zugesetzt wird, und durch den Hahntrichter so viel Quecksilber zuführt, dafs der Boden des Kolbens gerade bedeckt ist. Die Schnelligkeit des Gasstromes hängt von der Gröfse der Quecksilberoberfläche ab. Spuren von Salpetrigsäureanhydrid werden mit Hilfe eines Kaliröhrchens aus dem Gasstrome entfernt. Die Reinheit des Gases wurde nach Überleiten über eine glühende, vorher gewogene Kupferkugule einerseits aus der Gewichtszunahme des zu Kupferoxydul oxydierten Kupfers, andererseits aus dem Volumen des entstandenen Stickstoffes nachgewiesen. (Nach *ges. Separatabdruck.*) *Rosenheim.*

Das Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 93—100.)

Eine völlige Zersetzung des Stickoxydes gelingt erst bei einer Temperatur,

die dem Schmelzpunkte des Platins nahe liegt; sie liefs sich weder beim Durchleiten des Gases durch glühende Porzellan- und Platinröhren, noch beim Überleiten über glühendes Silber bewerkstelligen. Der letztere Umstand läfst Anwendung der von CALBERLA empfohlenen Silberspirale (*Journ. pr. Chem.* 1 232) an Stelle der Kupferspirale bei Elementaranalysen wenig ratsam erscheinen. Als Verfasser das Stickoxyd stundenlang mit einer durch den galvanischen Strom weifsglühend gemachten Platinspirale in Berührung brachte, trat vollständige Zersetzung ein, doch verhinderte eine jedesmal auftretende Zerstäubung des Platins, das in fein verteiletem Zustande einen Teil des Gases absorbiert, eine Analyse des Gases auf diesem Wege. Im Gegensatz zu WINKLER (*Anleitung zur Untersuchung der Industriegase* II, 427) findet Verfasser, dafs eine glühende Palladiumspirale das Stickoxyd nicht zersetzt. (Nach einges. Separatabdruck).

Rosenheim.

Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 101—104.)

Stickoxyd wurde in einem Rohr mit Phosphorsäureanhydrid oder wasserfreies Ätzkali eingeschmolzen, und dieses in ein ebenso mit Sauerstoff und der wasserentziehenden Substanz beschicktes gröfseres Rohr eingeschlossen. Nachdem der Apparat 8 Stunden im Schiefsofen auf 125° erhitzt war, so dafs sich die Feuchtigkeit ausgetrieben war und dann noch vier Tage sich selbst überlassen war, wurde durch Schütteln die Spitze des inneren Rohres abgebrochen; sofort trat Bräunung ein. Diese Erscheinung soll der Behauptung TRAUBES: „Kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direkt mit Sauerstoff zu verbinden“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1881) widersprechen. (Nach einges. Separatabdruck)

Rosenheim.

Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd, von F. EMICH. (*Sitzungsber. d. Akad. der Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl.* 101, Abt. IIb, 105—111.)

Die lange Dauer der schon von GUY-LUSSAC beobachteten Einwirkung von Kalilauge auf Stickoxyd unter Bildung von Stickoxydul, Stickstoff und Kaliumnitrat veranlafste Verfasser, Versuche anzustellen, ob festes Ätzkali bei erhöhter Temperatur schneller reagiert, und ob die Reaktionsprodukte einer bestimmten Reaktionsgleichung entsprechen. Wurde wasserfreies Ätzkali in das mit Stickoxyd gefüllte Eudiometerrohr eines HOFMANNschen Apparates eingeführt und durch Amylalkoholdämpfe eine Temperatur von 125° erzeugt, so trat eine Kontraktion von 75.8—78.1% ein, die schon nach zwei Stunden nicht mehr zunahm. Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich nebeneinander nach zwei Gleichungen:



Daher die schwankenden Resultate bei gleichartigen Versuchen.

(Nach einges. Separatabdruck.)

Rosenheim.

Zur Darstellung des Stickoxydes, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 11 73—77.)

Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 78—85.)

ber die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd; Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 18, 86—89.)

merkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* 18, 90—96.)

Näheres in den vorbergehenden Referaten.

Moraht.

ber den Einfluss der Untersalpetersäure auf das Volumgewicht der Salpetersäure, von G. LUNGE und L. MARCHLEWSKI. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 330—331.)

Verfasser kommen im Anschluss an ihre frühere Arbeit (vergl. *diese Zeitschr.* 60) zu dem Schlusse, dass ein allgemeines Gesetz für die Beeinflussung des Volumgewichtes der Salpetersäure durch einen Gehalt an N_2O_4 bezw. HNO_3 sich nicht aufstellen lasse, und dass der wirkliche Gehalt einer Säure an Salpetersäure nur ermittelt werden könne durch alkalimetrische Titration der Gesamtsäure und Abzug des durch Permanganat titrierten Gehaltes an Untersalpetersäure.

Vergl. auch *diese Zeitschr.* 1, 368—387.

Rosenheim.

Über den aus Schwefeldampf erhaltenen weichen Schwefel, von J. GAL. (*Compt. rend.* 114, 1183—1184.)

Kondensiert man Schwefeldämpfe an der Oberfläche von kaltem Wasser, Salpetersäure, Salzsäure oder Soda, so erhält man weichen Schwefel in dünnen, gelben Blättchen, welche ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Schwefel darstellen; letzterer steht seinen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen dem unlöslichen Schwefel, welchen der gewöhnliche plastische Schwefel liefert, und dem Schwefelblumen. Die Menge desselben wächst mit der angewandten Temperatur.

Rich. Meyer.

Zur Kenntnis der Überschwefelsäure und ihrer Salze, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 114, 875—883.)

Verfasser benutzt zur Darstellung des überschwefelsauren Kalis und Ammoniums den schon zur Gewinnung der freien Säure angewendeten Apparat (*Ann. Chim. Phys.* [5], 21, 182): Ein poröses Thongefäß ist in einem weiteren Glasgefäß angeordnet, und beide werden durch kaltes Wasser unausgesetzt gekühlt. In die Thonzelle wird eine möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat in Schwefelsäure 1:6 eingefüllt, in das äußere Gefäß nur verdünnte Schwefelsäure gebracht. Wird darauf in die Sulfatlösung der positive Pol (um größere Stromdichte zu erhalten, am besten aus einem einfachen starken Platindraht bestehend) einer Batterie von 3 Ampère Stromstärke eingeführt, während in Schwefelsäure als negativer Pol ein Platinblech eintaucht, so erhält man in 15 bis 20 Stunden eine reichliche Ausbeute der schön krystallisierten Salze, die in trockenem Zustande sehr beständig sind. — Verfasser gewinnt aus dem Ammoniumsalze durch vorsichtige Umsetzung mit Ätzbaryt im Vakuum ein krystallisiertes Barytsalz, das viel weniger beständig wie die Alkalisalze ist und im Gegensatz zu denselben Krystallwasser enthält. Weiterhin stellt Verfasser die thermochemischen Konstanten der freien Säure und der Salze fest (Lösungswärme, Neutralisationswärme, Bildungswärme) und findet nach zahlreichen Versuchen, die im Original einzusehen sind, dass die Körper streng den Hauptgesetzen der Thermochemie folgen.

Rosenheim.

Über die Haltbarkeit der Schwefelwasserstofflösungen, von SALAZAR U
NEWMANN. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 334—336.)

Danach sind die Lösungen von SH_2 beständiger, wenn sie der Einwirkung einer geringeren Menge Luft ausgesetzt sind; zudem ist es von großem Vorteil als Lösungsmittel die LEPAGESCHE Glycerin-Wassermischung zu verwenden; endlich geht die Oxydation des gelösten SH_2 im Lichte rascher vor sich als in der Dunkelheit.

Hofmann.

Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphorsäure, von G. TAMMANN. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 417—474.)

Zur Aufklärung der zahlreichen Isomerien der Metaphosphorsäurereihe wurde das ganze Gebiet einer systematischen Durcharbeitung unterworfen. (Vgl. *Zeitsch. physik. Chem.* [1890], 126.) Es werden behandelt: 1. die Di- und Trimetaphosphorsäuren, deren bisher angewandte Formeln zu vertauschen sind; 2. die glasige Metaphosphorsäure, welche zwei isomere Säuren enthält, die sich durch Löslichkeit und Beständigkeit ihrer Alkalisalze voneinander unterscheiden. Dieselben sind auch in dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid enthalten. Die kristallisierten Alkalisalze der β -Säure setzen sich mit Kupferlösungen zu Pyrophosphaten um. Die unbeständigere α -Säure ist wahrscheinlich eine Hexametaphosphorsäure. 3. das Natriumhexametaphosphat GRAHAMS, welches ein Gemisch verschiedener Hexametaphosphate darstellt; 4. isomere Hexametaphosphate aus den unlöslichen K-, Pb- und Li-Metaphosphaten; 5. das unlösliche Ammoniummetaphosphat und die aus diesem gewonnenen Dekam- und Pentametaphosphate nebst zwei Reihen von löslichen Metaphosphaten unbekannter Konstitution; 6. zwei unlösliche Natriummetaphosphate; 7. Okta- und Tetrakaidekametaphosphate.

Rich. Meyer.

Über die Zersetzung des Phosphorpentachlorid-Ammoniaks durch die Wärme, das Stickstoffphosphorchlorür und das Phospham, von A. BESSOW. (*Compt. rend.* 114, 1264—1267.)

Die Ergebnisse sind kurz folgende: Das Phosphorchloramid: $\text{PCl}_2(\text{NH}_2)$, von GERHARDTS existiert nicht; das erste Produkt der Zersetzung des Phosphorpentachlorid-Ammoniaks: $\text{PCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ist das Stickstoffphosphorchlorür: PCl_2N . Das Phospham PN_2H existiert zwar, wird aber unter den von GERHARDT bezeichneten Bedingungen nicht erhalten, da es sich bei der von ihm angewandten Temperatur schon teilweise zersetzt; der Stickstoffphosphor PN , von LIEBIG scheint nicht als Endprodukt der Reaktion zu resultieren.

Rich. Meyer.

Untersuchungen über Doppel-Halogensalze, von J. A. REMSEN. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 81—89.)

Das früher aufgestellte Gesetz (*Amer. Chem. Journ.* 11, 201): „Wenn sich ein Halogensalz irgend eines Elementes mit einem Alkalihalogensalz zu einem Doppelsalz verbindet, so ist die Anzahl Moleküle des Alkalisalzes, welche von einem Molekül des anderen Halogenides aufgenommen wird, niemals größer und im allgemeinen geringer, als die Anzahl der Halogenatome, welche das letztere enthält,“ wird gegen einige Einwände von OSTWALD und RAMSAY aufrecht erhalten, und die wenigen Ausnahmen (3 oder 4 unter 400 Doppelsalzen) unter Annahme der dreiwertigen Gruppe $\text{>Cl}_3 = -\text{Cl}$ erklärt. Die im folgenden referierten unter REMSENS Leitung ausgeführten Arbeiten bestätigen obiges Gesetz.

Moravik.

Über die Doppelhalogenide des Zinns, von GEORGE M. RICHARDSON. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 89—107.)

Als Resultat der Arbeit ergibt sich, daß Zinnchlorür und -bromür zwei Salzklassen mit Kalium- und Ammonium-Chlorid und -Bromid bilden, von denen die eine 1 Molekül des Alkalihalogenids, die andere 2 enthält. Bei den Chloriden liegt groſe Neigung zur Bildung des Salzes mit 2 Molekülen Alkalichlorid vor, namentlich beim Ammondoppelchlorid. Bei den Bromiden bildet sich leichter das Salz mit einem Alkalibromid; von den Salzen mit 2 Molekülen Alkalibromid entsteht das Ammonsalz leichter als das Kaliumsalz. Die Salze mit Lithium und Natrium sind, wenn sie überhaupt gebildet werden, so löslich, daß sie nicht krystallisiert erhalten werden können.

Morabt.

Über die Doppelhalogenide des Bleis, von CHARLES H. HERTY. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 107—126.)

Die eingehende Untersuchung über Bleidoppelhalogenide ergibt:

1. Von den fünf von BOULLAY, DITTE und BERTHELOT beschriebenen Doppelsalzen von Jodblei und Jodkalium existiert nur das Salz $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Das gut krystallisierte Bromkaliumdoppelsalz hat die Zusammensetzung $\text{KPb} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Das Chlorkaliumdoppelsalz läßt sich ebenfalls in guten Krystallen darstellen und hat die Formel KPbCl_3 .

4. Die Menge des in Alkalihalogen löslichen Bleihalogens wächst mit dem Atomgewicht des Halogens.

5. Die entsprechenden Natriumsalze sind weit schwieriger darzustellen, wenn sie überhaupt existieren.

6. Alle diese Salze sind durch Wasser zersetzlich, und um sie in Lösung zu haben, muß ein geringer, je nach dem Atomgewicht des vorliegenden Halogens wechselnder Überschufs an Alkalisalz vorhanden sein.

7. Die Menge des Krystallwassers sinkt mit dem Atomgewicht des Halogens: $\text{KPbJ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KPbBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KPbCl_3 .

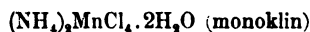
Morabt.

Über einige Doppelhalogenide des Mangans, von CHARLES E. SAUNDERS. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 127—152.)

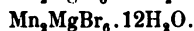
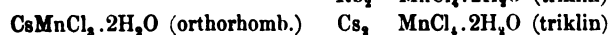
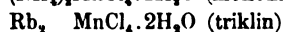
Es gelang, folgende Doppelsalze von Mangan- und Alkali-Halogenid darzustellen:



—



—

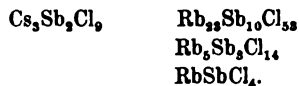


Trotz der chemischen Analogie sind die Kalium- und Cäsiumdoppelsalze wegen der krystallographischen Verschiedenheit wenig miteinander verwandt.

Morabt.

Über einige Doppelhalogenide des Antimons, von CHARLES E. SAUNDERS. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 152—164.)

Es wurde die Darstellung einiger Doppelsalze von Antimonchlorid mit Cäsium- und Rubidiumchlorid erreicht, und zwar von



Die Formel des ersten Rubidiums Salzes ist einigermaßen unsicher. Jedenfalls existieren keine Salze von der Formel $\text{SbCl}_5 \cdot 6\text{CsCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 6\text{RbCl}$, welche GODEFFROY den von ihm dargestellten Doppelsalzen beilegt. *Moraht.*

Über einige Doppelhalogenide des Wismuts, von C. PLINY, Brigham (*Amer. Chem. Journ.* 14, 164—182.)

Durch eingehende Untersuchung kommt Verfasser zu folgenden Resultaten:

1. Von den drei in der Litteratur beschriebenen Wismut-Kalium-Doppelchloriden existiert nur das von JACQUELAINE $\text{BiCl}_5 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, während unter gewissen Bedingungen auch das bisher unbekanntes Salz $\text{BiCl}_5 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ gebildet werden kann.

2. Ein Salz von der Formel Rb_5BiCl_9 giebt es nicht, wohl aber existieren Salze folgender Zusammensetzung: Rb_3BiCl_6 , $\text{Rb}_{11}\text{Bi}_{10}\text{Cl}_{58}$, $\text{RbBiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Das GODEFFROYSche Salz $\text{BiCl}_5 \cdot 6\text{CsCl}$ ist eine Mischung der Salze BiCl_5 ($\text{BiCl}_5 \cdot 3\text{CsCl}$) und $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ ($2\text{BiCl}_5 \cdot 3\text{CsCl}$).

4. Mit steigendem Atomgewicht des mit Wismut verbundenen Alkalis sinkt der Gehalt an Krystallwasser: $\text{BiCl}_5 \cdot 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiCl}_5 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiCl}_5 \cdot \text{RbCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{BiCl}_5 \cdot 3\text{CsCl}$. *Moraht.*

Über die Phosphate des Strontiums, von L. BARTHE. (*Compt. rend.* 17 1267—1269.)

Es wurden dargestellt: 1. Neutrales Tristrontiumphosphat: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SrO}$ aus einer ammoniakalischen Lösung von Natriumphosphat und Chlorstrontium in der Kälte; glasartig, sehr hart. 2. Saures Bistrontiumphosphat: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallinisch; aus schwach angesäuerter Lösung von Natriumphosphat und Chlorstrontium in der Kälte. Geht beim Erhitzen in Strontiumpyrophosphat über. 3. Saures Monostrontiumphosphat: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; krystallisiert aus einer Lösung von Phosphorsäure und einem Überschuss von Bistrontiumphosphat. *Rich. Meyer.*

Über ein Cadmiumsilikat, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 17 1262—1264.)

Erhitzt man neutrales, festes Cadmiumnitrat im geschlossenen Rohr auf etwas Marmor auf ca. 300°, so entsteht neben basischem Cadmiumnitrat mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Cadmiumsilikat von der Form: $2(\text{Cd} \times \text{SiO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Beim Glühen schmilzt das Salz zu einem farblosen Glase, verliert das Krystallwasser und zersetzt sich unter Verflüchtigung von Cadmiumoxyd. *Rich. Meyer.*

Notiz über die Adhäsion des Quecksilbers an Glas bei Gegenwart von Halogenen, von W. A. SHENSTONE. (*Journ. chem. soc.* 61, 452.)

Wie Ozon, über reines Quecksilber gebracht, demselben die Leichtflüssigkeit nimmt und es an Glas adhären lässt, wirkt auch Chlor, Brom und Jod selbst in ganz trockenem Zustande, offenbar infolge der Bildung einer Verbindung. *Rosenheim.*

Versuche mit Merкуро-Hypochlorosulphit, von J. E. GILPIN. (*Amer. Chem. Journ.* 14, 182—194.)

Einige Versuche beweisen die Dissoziation des CAPITAINESCHEN Salzes SCI, Hg, Cl , und die Reaktionsfähigkeit des dabei naszierenden Schwefels.

Moraht.

Über die Darstellung des Borjodids, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 114, 622.)

Verfasser wendet sich gegen die Resultate von BESSON (*Compt. rend.* 114, 542, *Ref.*) und hält sein Prioritätsrecht für diese Verbindungen aufrecht. Auf reines Bor wirken Jod- und Jodwasserstoffdämpfe bei 1200° nicht ein; BESSONS „aktives Bor“ war kein Bor, sondern ein Gemenge von Boreisen und Bornatrium.

Moraht.

Untersuchungen über das Samarium, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 114, 575—577.)

Spektroskopische Versuche mit einer sehr reinen Samariumerde bestätigen die Zusammengesetztheit dieses Elementes, dessen Komponenten durch Fraktionieren mit Ammoniak nicht getrennt werden konnten.

Moraht.

Über das elektrische Spektrum des Galliums, von LECOQ DE BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* 114, 815—818.)

Rosenheim.

Beitrag zur Geschichte der Silicium-Kohlenstoffverbindungen, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 114, 20, 1089—1093.)

Ein Gemisch von Silicium und Kieselsäure wurde mehrere Stunden in einem geschlossenen Kohlentiegel, welcher sich in zwei feuerfesten Thontiegeln befand und deren Zwischenräume mit Rufs ausgefüllt waren, zur hellen Rotglut erhitzt. Das Reaktionsprodukt besteht aus unveränderter Kieselsäure, etwas Kohlenstoffstickstoff von der Form: Si_3N_4 , und zum größten Teile aus einem Siliciumcarbür: SiC , welches ein hellgrünes, von Ätzkali und Flusssäure unangreifbares Pulver darstellt, dessen Bildung durch die reduzierende Wirkung des Siliciums auf gebildetes Kohlenoxyd zu erklären ist. Stellt man denselben Versuch bei höherer Temperatur an, so entsteht, wie frühere Versuche gezeigt haben, die Verbindung SiCO .

Rich. Meyer.

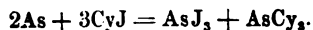
Über das Vorkommen des Germaniums im Samarskit, von K. D. CHAUSTSCHOW. (*Prot. der russ. chem. Ges.* [1892], 130.)

Der Verfasser erhitzte 300 g amerikanischen Samarskit im Platintiegel und fand, daß der Tiegel beim Glühen der dritten Portion zu Pulver zerfiel. Nach dem Auflösen des Platins im Königswasser hinterblieb ein weißer Rückstand, welchen der Verfasser für Germaniumdioxyd hält, da derselbe durch Wasserstoff zu einem schwarzen Pulver reduziert wurde. Verfasser behauptet, daß *Ge* im Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit und anderen Mineralien vorkomme. Den genannten Samarskit mit einem Gehalt von 1,5% an *Ge* empfiehlt der Verfasser als gutes Material zur Darstellung von Germanium.

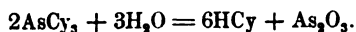
Brauner.

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Arsencyanürs, von E. GUENEZ. (*Compt. rend.* 114, 1186—1189.)

Verfasser hat das Arsencyanür durch Erhitzen von Arsen, Jodcyan und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erhalten:



Ein gelbliches krystallinisches Pulver, welches sich mit Wasser sofort zersetzt:



Jodcyan und Phosphor ergeben ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierendes Phosphorcyanür, welches mit dem von HUEBNER und WERTSANE aus Phosphortrichlorid und Silberchlorid erhaltenen (*Ann. Chem. Pharm.* 128, 25 132, 277) identisch zu sein scheint. *Rich Meyer.*

Über das saure Antimonit des Brenzkatechins, von M. H. CAUSSE. (*Bull. soc. chim.* 7, 245—247.)

Dem Körper kommt die Formel zu $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Sb}-\text{OH}$. *Hofmann.*

Chromsäure, von ELEANOR FIELD. (*Journ. chem. soc.* 61, 405.)

Verfasser findet im Gegensatz zu MOISSAN (*Ann. chim. phys.* [6] 5, 568), daß die aus einer auf 90° erhitzten und dann in Kältemischung abgekühlten Lösung von Chromsäure ausgeschiedenen Krystalle nicht Chromsäurehydrat, sondern das gewöhnliche Anhydrid seien. Die Lösung des Anhydrides enthält nichtsdestoweniger wahrscheinlicher H_2CrO_4 oder $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. *Rosenheim.*

Notiz über die gelben Krusten der Fumarole des Vesuv-Kraters und das neue Metall Vesbium, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 65, 217.)

Verfasser konnte in diesen gelben Krusten Fluor und Spuren von Molybdän nachweisen und glaubt, daß das „Vesbium“ aus Molybdän und Kupfer (wahrscheinlich mit geringen anderen Verunreinigungen) bestehe.

F. W. Schmidt.

Beiträge zur Chemie des Mangans, von H. SCHJERNING. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 515—530.)

Dargestellt wurden durch Erhitzen von geschmolzener Orthophosphorsäure mit normalem Manganidorthophosphat: saures Manganidpyrophosphat: $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)$, daraus: Kaliummanganidpyrophosphat: $\text{MnK}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)$, beides violette Salze; ferner rotes Manganidmetaphosphat: $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_2$. Durch Erhitzen von Chromoxyd, Orthophosphorsäure und Kaliumkarbonat hellgrünes saures Kaliumchromidpyrophosphat $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; letzteres läßt sich als das Salz einer der Ferricyanwasserstoffsäure entsprechenden Säure auffassen. Alle diese Salze sind krystallinisch und in Wasser unlöslich; Zusammensetzung und Eigenschaften bestätigen die Analogie zwischen den Manganidsalzen und den übrigen Salzen der Aluminiumgruppe. Von Oxydulsalzen wurde dargestellt farbloses Natriummanganometaphosphat durch Glühen von Manganidorthophosphat H_2PO_4 mit Phosphorsalz. — Bezüglich des Verhaltens des Kaliumpermanganats gegenüber Alkalisulfiden wurde festgestellt, daß Natriumsulphydrat zu rotem Manganosulfid reduziert, während ein Gemisch von Natriumsulfiden und Natriumhyposulfit bei höherer Temperatur Manganoxydul, bei niedriger Temperatur Mangansuperoxydul bildet. *Rich Meyer.*

Über einige Eigenschaften des Mangans, von M. GUNTZ. (*Bull. soc. chim.* 7, 275—278.)

Das aus seinem Amalgam erhaltene pyrophorische Mangan entflammt beim Erhitzen in einem CO-Strome unter Bildung von MnO und Abscheidung von

Kohle. In gleicher Weise werden CO_2 und SO_2 zersetzt, im letzteren Falle unter Bildung von MnS . Die sehr energisch erfolgende Absorption von BCl_3 liefert neben freiem Bor eine Verbindung desselben mit Mangan, da beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter HCl etwas Borwasserstoff gebildet wird.

Hofmann.

Über einige basische Nitrate, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 114, 1184—1186.)

Folgende basische Nitrate wurden durch Erhitzen der entsprechenden festen neutralen Nitrate mit 6 Molekülen Krystallwasser in zugeschmolzenen Glasröhren, unter Zusatz von etwas Marmor, krystallisiert erhalten: 1. $5\text{NiO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: grüne Krystalle, welche durch Wasser nicht zersetzt werden. 2. $5\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: weisse, durch Wasser allmählich zersetzliche Nadeln. 3. $5\text{CdO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: perlmutterglänzende, durch kaltes Wasser sofort zersetzliche Blättchen. 4. $2\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (in diesem Falle wurde statt des Marmors etwas Ätzkalk zugesetzt) weisse, durch Wasser schnell zersetzliche Nadeln. Die beschriebenen Salze sind optisch aktiv.

Rich. Meyer.

Über die Darstellung reiner wasserfreier krystallisierter Sulfate auf trockenem Wege, von P. KLOBB. (*Compt. rend.* 114, 836—838.)

Durch vorsichtiges Schmelzen der Sulfate des Kupfers, Zinks, Cobalts und Nickels mit Ammoniumsulfat, bis das letztere verflüchtigt ist, werden die Metallsulfate wasserfrei und gut krystallisiert erhalten.

Rosenheim.

Einige Thatsachen zur Geschichte der Chemie des Nickels, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* 114, 1149—1154.)

Für das Atomgewicht des Nickels wurde durch Glühen von wasserfreiem Sulfat bei dunkler Rotglut bis zur Gewichtskonstanz, ebenso wie durch Reduktion des so erhaltenen Oxyds zu metallischem Nickel der Wert 58,5 gefunden. Erhitzte man das Oxyd in Stickstoffatmosphäre, oder auch an der Luft zur Weifsglut, so wurde eine Volumkontraktion und eine Farbenänderung beobachtet, welche mit einem konstanten Sauerstoffverlust von 0,4% verbunden war, ohne dafs dabei eine Reduktion zu Metall stattfand. Aus der Reduktion dieses Oxyds im Wasserstoffstrom berechnete sich das Atomgewicht des Nickels zu 60,0. Ebenso verhält sich das zur Weifsglut erhitzte Cobaltoxyd. Das bei der Reduktion erhaltene metallische Nickel occludiert nicht unbeträchtliche Mengen an Oxyd, welches erst nach wiederholten, durch längere Pausen unterbrochenen Reduktionen reduziert wird. Beim Lösen dieses oxydhaltigen Nickels in Schwefelsäure bleibt ein unlöslicher, pulveriger, gelber Rückstand.

Rich. Meyer.

Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickel- und Cobaltkalium fluorides, von C. POULENC. (*Compt. rend.* 114, 746—749.)

Ausgehend von der Angabe von GÜNTZ, (*Ann. chim. phys.* [6], 8,5 der aus dem thermochemischen Verhalten bei der Einwirkung von Flußsäure auf Chlorkalium die Bildung von $\text{KF} \cdot \text{H} \cdot \text{F}$ folgert, sucht Verfasser einige diesem sauren Salze entsprechenden Metaldoppelsalze zu gewinnen. Durch vorsichtiges Eintragen wasserfreien Nickelchlorides in saures Kaliumfluorid, das in einem Platintiegel auf ca. 220° erhitzt ist, nachheriges Schmelzen der Masse bis zum ruhigen Flusse und langsames Abkühlen werden centimeterlange grüne Blättchen Kaliumchlorid auskrystallisiert erhalten, von dem sie durch Auswaschen mit

Wasser getrennt werden. Der Körper entspricht der Formel NiF_3 , KF. In analoger Weise wird das rote Cobaltsalz CoF_3 , KF erhalten, das mit heißem, absolutem Alkohol vom gebildetem Chlorkalium getrennt wird. *Rosenheim.*

Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen, von M. GUNTZ, (*Bull. soc. chim.* 7, 278—281),

ist abhängig von der Temperatur, indem je nach der molekularen Beschaffenheit zwischen 100° und 400° das Eisen durch Kohlenoxyd zu Eisenoxydul oxydiert wird, wobei sich gleichzeitig Kohlenoxydeisen bildet, zwischen 300° und der Rotglut aber das Kohlenoxyd reduzierend wirkt. *Hofmann.*

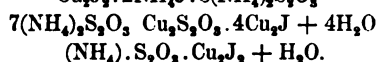
Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen, von G. NEUMANN. (*Monatsh. f. Chem.* 13, 40—48.)

1. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe. Da in Wasserstoff reduziertes Kupfer Wasserstoff zurückhält (NEUMANN und STREINTZ, (*Monatsh. f. Chem.* 1891), soll man nach THUDICHUM und HAKE (*Jahresber. f. Chem.* 29, [1876], 966) denselben durch Erhitzen zur Rotglut im CO_2 -Strom entfernen können. Nach Versuchen des Verfassers verdrängt aber die Kohlensäure nicht allen Wasserstoff und wird sogar zum Teil vom Kupfer absorbiert. Kupferspirale, welche mit Methyl-, Äthyl-Alkohol oder Leuchtgas reduziert waren, hielten selbst bei 220° etwas Kohlenstoff und Wasserstoff zurück.

2. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff. Vom eigenen Volum nahm bei 450° Silber etwa das 4,09—5,43fache, Gold das 32,78—48,47fache und Platin das 63—77fache Volum an Sauerstoff auf, während Palladium das Oxydul Pd_2O bildete. *Moravt.*

Verbindungen von Kupferjodür mit Ammoniumthiosulfat, von E. BRUN. (*Compt. rend.* 667—668.)

Dafs sich Kupferjodür in unterschwefligsauren Alkalien zu Doppel-Hypo-sulfiten löst, ist unwahrscheinlich; die folgenden, stets jodhaltigen Verbindungen wurden erhalten:



Unterschwefligsaures Kalium und Natrium liefern analoge Verbindungen, und auch andere Jodide, wie diejenigen des Silbers oder Bleis, geben ähnliche Körper.

Mohrat.

Die Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorid, von E. FLEURENT. (*Compt. rend.* 114, 1060—61.)

Verfasser erhält durch Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorid, Chlorammonium und Cyankalium im Einschlußrohr auf 140 — 145° sehr unbeständige blaue Nadeln: $2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cy} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und beständigere grüne Täfelchen $2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Zwei farblose Salze, die dann auskrystallisieren, sollen später untersucht werden. *Rosenheim.*

Über die Zersetzung des Silberpermanganates und über eine besondere Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Silberoxyd, von M. A. GORGU. (*Bull. soc. chim.* 7, 261—269.)

Verfasser zieht den Schluß, dafs zwischen den Metalloxyden und dem Sauerstoff eine Vereinigung existieren kann, welche verschieden ist von der Occlusion und der eigentlichen chemischen Verbindung. Das unterscheidende

Merkmal liegt in der Fähigkeit, den überschüssigen Sauerstoff ganz oder teilweise abzuspalten in einem ebensowenig aktiven Zustande, wie er dem freien Gase zukommt.

Hofmann.

Über Platintetrachlorid, von W. PULLINGER. (*Journ. chem. soc.* 61, 422.)

Wasserfreies Platintetrachlorid entsteht durch anhaltendes Erhitzen von H_2PtCl_6 im Salzsäuregasstrom bei 165—200°.

Rosenheim.

Über Platinchlorür und seine Anwendung zur Chlorentwicklung, von W. A. SHENSTONE und C. R. BECK. (*Journ. chem. soc.* 61, 445—452.)

Aus dieser experimental interessanten Arbeit können hier nur die Hauptergebnisse wiedergegeben werden: Das Chlor, welches durch Zersetzung von Platinchlorür in der Hitze erhalten wird, enthält wechselnde Mengen von Salzsäure, Sauerstoff, Wasser und Stickstoff. Das auf den bisherig üblichen Wegen dargestellte Platinchlorür enthält immer geringe Mengen eines basischen Salzes.

Rosenheim.

Über das flammenlose Licht des Leuchtgases, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 744—746.)

Verfasser untersucht die Bedingungen, unter denen ein durch ein kaltes Gas- und Luftgemisch im Glühen erhaltener Platingegenstand den Gasstrom entzündet. Metallisches Platin jeder Art und Form (gewalzt, gegossen, als Platinschwamm, als Platindraht oder Tiegel) hat die Eigenschaft, nachdem es nahe zur Rotglut erhitzt ist, die Verbrennung eines kalten Gas- und Luftgemisches, wie es ein Bunsenbrenner liefert, zu unterhalten; die ungleichartige Erhitzung der verschiedenen Platingegenstände ist nur auf die durch die äußere Form bedingte verschiedene Wärmeableitung zurückzuführen.

Rosenheim.

Über einige neue chemische Versuche und Apparate, von J. HABERMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 323—328.)

Verschiedene kleinere Notizen:

1. Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration des Brennens der Luft in Leuchtgas.
2. Ein empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd besteht in der Anwendung von salpetersaurem Silberammoniak, mittelst dessen noch 0,1 Volumprozent des Gases deutlich nachgewiesen werden können.
3. Über die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffs.
4. Über einen neuen elektrolytischen Apparat.
5. Gaswaschapparat.

Rosenheim.

Über die Schmelzpunkte anorganischer Körper und eine neue manometrische Methode der Schmelzpunktbestimmung, von A. POTILITZIN. (*Journ. d. russ. phys. chem. Ges.* 24, 1—23.)

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte hochschmelzender Substanzen wird vom Verfasser die folgende Methode angewendet: Körper, welche unterhalb 450° schmelzen, werden in das kapillare Ende einer 50—60 cm langen und etwa $\frac{1}{2}$ cm weiten Glasröhre eingesogen. Letztere ist zuerst rechtwinkelig und dann ca. 15 cm weiter bogenartig gebogen und bildet so ein Manometer. Nach dem Erkalten ist das kapillare Ende von einer 3—4 cm langen Säule der Substanz verschlossen. Das Manometerende wird dann mit Quecksilber gefüllt, so daß zwischen diesem und der Substanz eine Luftsäule bleibt. Das kapillare Ende, an welches ein Hauptthermometer und etwas höher ein Hilfsthermometer ange-

bracht ist, wird mittelst eines Stöpsels am Boden eines Probierrohres befestigt und letzteres in ein Bad aus Woods Metall getaucht. Die Luft dehnt sich infolge der Erwärmung aus, und im Momente des Schmelzens wird durch den ausgeübten Druck die Substanz aus der Kapillare herausgedrängt, wobei sich das Quecksilber in beiden Armen des Manometers auf das gleiche Niveau stellt. In diesem Moment (des Schmelzens) wird die Temperatur beider Thermometer abgelesen. Die Temperatur läßt man etwa 1° pro Minute ansteigen. Bromsilber ergab 428,40—428,75° (Mittel aus 9 Versuchen = 428,60°), Kaliumnitrat: 336,4—336,71° (Mittel aus 8 Versuchen = 336,57°.) Bei Körpern, die oberhalb 45° schmelzen, findet die Temperaturbestimmung mittelst gleichzeitig erhitzten Platin kalorimetrisch statt.

Brauner.

Analytische und angewandte Chemie.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von FR. RÜDORFF. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 3—7 und 197—200.)

Verfasser vergleicht die für die quantitative Ausfällung von Metallen angegebenen elektrolytischen Methoden und sucht die besten Verfahren zu ermitteln.

Rosenheim.

Die Prüfung von Platinchlorid auf Reinheit, von A. F. HOLLEMAN (*Chem.-Zt.* 16, 35.)

Nach Verfasser enthält käufliches Platinchlorid manchmal Schwefelsäure; es muß bei Kaliumbestimmungen auf die Anwesenheit dieser Säure Rücksicht genommen werden, weil bei Gegenwart von Chlorbaryum das gefällte Kaliumplatinchlorid durch schwefelsauren Baryt verunreinigt werden könnte.

F. W. Schmidt.

Die mangananalytische Bestimmung von phosphorsaurem Kalk mit Uranlösung, von J. B. COLEMAN und J. D. GRANGER. (*Journ. soc. chem. industr.* 11, 328.)

Der Titer einer Urannitratlösung, mit der Kalkphosphat titriert werden soll, muß mit phosphorsaurem Kalk von gewichtsanalytisch bestimmtem Phosphorsäuregehalt eingestellt sein, da eine Lösung von Natriumphosphat falsche Resultate ergibt.

Rosenheim.

Notiz über einen qualitativen Nachweis des Chroms, von L. W. McCAY. (*Chem. News.* 65, 221.)

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Ausführung der Chromschmelze mittelst Salpeter und Pottasche oft bedeutende Mengen von Kaliumnitrit gebildet werden, so daß beim nachfolgenden Ansäuern des wässrigen Auszugs der Schmelze durch die frei werdende salpetrige Säure eine vollständige Reduktion des erhaltenen Chromates eintreten kann.

F. W. Schmidt.

Über die mangananalytische Bestimmung von Quecksilber, von CH. JONES. (*Journ. chem. soc.* 1892, 364—367.)

Verfasser hat gefunden, daß die Methode von HAUNAY: Zufügen von Cyankalium, bis Ammoniak keine Trübung mehr hervorbringt, unzuverlässige Resultate giebt, da freie Kohlensäure störend wirkt, und empfiehlt, einen Überschuss von Cyankalium zuzufügen und mit Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalt zurückzutitrieren. Kann die Quecksilberlösung nicht direkt titriert werden, so

wird das Quecksilber als HgS ausgefällt, mit Königswasser gelöst, die Lösung genau neutralisiert und CO₂ durch Kochen ausgetrieben; dann fügt man wenige Tropfen NH₃ und einen Überschuss der Cyankaliumlösung hinzu und titriert mit Sublimat zurück, bis eine Trübung bestehen bleibt, welche der durch 0,1 ccm derselben Lösung in einem Vergleichsversuch hervorgebrachten entspricht.

Rich. Meyer.

Über die quantitative Trennung und Bestimmung von Zinn, Antimon, Blei, Kupfer in Legierungen bezw. Aschen, von M. SCHMIDT und H. DREYER. (*Chem. Ztg.* 16, 696.)

Die Einzelheiten sind im Original nachzulesen. *F. W. Schmidt.*

Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn, von JOHN CLARK. (*Journ. chem. soc.* 61, 424—431.)

Im Anschlusse an eine frühere Veröffentlichung über die Bestimmung des Arsens mit Eisenchlorid (*Journ. soc. chem. industr.* 10, 444) giebt Verfasser jetzt eine Trennung für Arsen, Antimon und Zinn. Die durch Schwefelwasserstoff gefällten drei Sulfide werden noch feucht vom Filter mit 20% Salzsäure in einen Destillationskolben hineingespült; das am Filter anhaftende wird mit etwas Natronlauge dazugelöst. Alsdann wird ein Überschuss einer Lösung von Eisenchlorid in konzentrierter Salzsäure zugesetzt und zwei- bis dreimal in eine mit etwas Wasser beschickte Vorlage destilliert. Das als Trichlorid übergehende Arsen wird in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt und auf gewogenem Filter bestimmt. Die im Destillationskolben verbleibende Lösung wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, mit Oxalsäure versetzt (20 Teile auf 1 Teil der Sulfide) und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das hierbei ausfallende Antimontrisulfid wird auf gewogenem Filter gesammelt und nach Entziehung des Überschusses an Schwefel durch Schwefelkohlenstoff gewogen. Im Filtrat wird die Oxalsäure durch Erhitzen mit Permanganat zerstört, die ausgeschiedenen Manganoxyde durch Eisenoxydulsalz in Lösung gebracht, das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch vorsichtiges Glühen in Zinnsäure übergeführt. Die angeführten Beleganalysen weisen gute Ergebnisse der Methode auf.

Rosenheim.

Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor, von C. SCHIEBHOLZ. (*Monatsh. f. Chem.* 18, 1—39.)

1. Eine brauchbare indirekte Methode zur Bestimmung der drei Halogene, wenn keines derselben in zu geringer Menge vorliegt, wobei nur zwei Wägungen nötig sind, beruht darauf, daß zwei gleiche Volumina der zu untersuchenden Lösung abgemessen werden: das eine titriert man mit $\frac{1}{20}$ Normal-Silbernitrat (verbraucht a ccm AgNO₃) und wägt den entstandenen Niederschlag (b). Das zweite versetzt man mit einigen Grammen Bromkalium, sodann mit a ccm Silberlösung und wägt nach dem Kochen den Niederschlag (c), der alles Jod und Silber, sowie Brom enthält. Aus a , b und c läßt sich der Gehalt an Jod, Brom und Chlor berechnen.

1. Zur Bestimmung von wenig Brom neben viel Chlor eignet sich eine Methode, welche auf der Fähigkeit beruht, Brom vom Chlor durch Destillation mit Permanganat und Aluminiumsulfat zu trennen. (*WHITE, Chem. News.* 57, 233.)

Das freie Brom wird mit Wasserdampf abdestilliert, der letzte Rest durch etwas verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und alles in verdünntem Ammoniak

aufgefangen. Über einen ganz aus Glas bestehenden Destillationsapparat siehe das Original.

2. Bei Prüfung der Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Alkalihaloide ergab sich, daß siedende Lösungen etwa vier- bis fünfmal so viel Halogensilber lösten als kalte; auch die Konzentration ist von Einfluss, da bei Verdünnungen von 1:10 bis 1:100 kaum nachweisbare Mengen Silbersalz gelöst werden. Die Löslichkeitsverhältnisse von Chlor- und Jodsalzen weichen sehr voneinander ab, während Bromsalze in der Mitte stehen. Bestimmte Mischungen von Chlor- und Bromalkalilösungen lösen weniger Silbersalz, als jedes einzelne.

3. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Jods wird die Bestimmung als Jodsilber empfohlen, wenn nicht mehr Jod als 1:6—7 Tl. Br.: 1000 Tl. NaCl vorliegen, weil Jodsilber selbst in konzentrierten Kochsalzlösungen ganz unlöslich ist. Bei höherem Gehalt an Brom oder an Jod und Brom ist die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen.

Moraht.

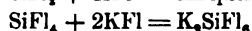
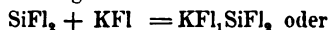
Die Bindung von Jod durch Stärke, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 114, 749.)

Verfasser, der die prozentische Zusammensetzung der Jodstärke zu ermitteln beabsichtigt, wendet sich gegen die Angabe von MYLIUS. (*Ber.* 20, 694), daß bei der Bildung von Jodstärke auf je 4 Atome freies Jod mindestens ein Molekul Jodwasserstoffsäure, oder eines Jodides in der Lösung vorhanden sein müsse, und sucht nachzuweisen, daß die Reaktion auch bei Abwesenheit der Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze eintrete.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Fluors, von Ad. CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 750—753.)

Ein trockenes Kölbchen wird mit einem innigen Gemisch der zu bestimmenden Substanz mit reinem Quarz (10 Teile Quarz auf 1 Teil Fluor) beschickt und dann ca. 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Das Kölbchen wird unter fortgesetztem Durchleiten eines langsamen trockenen Luft- oder Kohlensäurestromes auf ca. 160° erhitzt. Ein Ableitungsrohr führt in einen zweiten Kolben unter eine kleine Schicht von Quecksilber, über der ca. 20 ccm einer zehnprozentigen Fluorkaliumlösung sich befinden. Nach 1½ bis 2 Stunden ist alles Fluor als Fluorsilicium in Freiheit gesetzt und in der Fluorkaliumlösung nach den Gleichungen



abgeschieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter abfiltriert und mit 90 % Alkohol gewaschen. $1 \text{ KFl}, \text{SiFl}_4 = 0,34511 \text{ Fl}$.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten, den Äthern der Salpetersäure und den Nitroderivaten nach der Methode von KJELDAHL, von M. L. CHENEL. (*Bull. soc. chim.* [3], 7, 321—327.)

Die Arbeit enthält die Prüfung der von JODLBAUER eingeführten Modifikation der KJELDAHLSchen Methode.

Hofmann.

Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür, von L. DE SAINT MARTIN. (*Compt. rend.* 114, 1006—1009.)

Vgl. das Original.

Rosenheim.

Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, von MATTHEW. A. ADAMS.
(*Journ. chem. soc.* [1892], 310—322.)

Beschreibung eines zu diesen Bestimmungen geeigneten Apparates und einige
Notizen über die Genauigkeit der Bestimmungsmethode. Näheres siehe das
Original. *Rosenheim.*

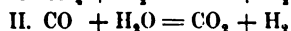
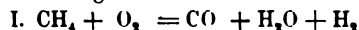
Regenrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen, von E. BESEMFELDER
(*Chem. Zt.* 16, 694.)

Der kleine Apparat scheint sehr empfehlenswert zu sein.

F. W. Schmidt.

Struktur und Chemie der Flammen, von A. SMITHELLS und H. JUGLE.
(*Journ. chem. soc.* [1892], 204—216.)

Die Untersuchung beschäftigt sich mit der qualitativen und quantitativen
Zusammensetzung der Verbrennungsgase des inneren Flammenkegels von
nicht leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen. Fixiert man über einem Bunsen-
brenner oder einem T-Rohr, durch welches man ein Gemisch von Gas und Luft
leitet, ein Glasrohr und entzündet das Gas oben, so kann man durch Ver-
minderung der Gas- resp. Steigerung der Luftzufuhr eine Trennung des
äußeren und des inneren Flammenkegels erzielen, so daß letzterer sich in das
Glasrohr hinabsenkt, wo er unter bestimmten Bedingungen festgehalten werden
kann. (Den Apparat siehe im Original.) Die zwischen den beiden Kegeln auf-
tretenden Verbrennungsgase wurden bei C_2H_4 , CH_4 , C_6H_{12} , C_7H_{16} , C_8H_8 und
bei Leuchtgas analysiert. Dieselben bestanden, abgesehen vom Luftstickstoff,
hauptsächlich aus CO und H_2O zum kleineren Teile aus H und CO_2 ; bezüglich
des Gleichgewichtszustandes, der sich zwischen diesen vier Gasen, z. B. beim
Methan, im Sinne der Gleichungen:



herstellt, konnte die Konstante von DIXON:

$$\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = 4$$

annähernd bestätigt werden.

Weitere Versuche in dieser Richtung werden angekündigt. Auch die
Flammen von Cyangas, H_2S , CS_2 , NH_3 , konnten in zwei getrennte Flammenkegel
zerlegt werden. *Rich. Meyer.*

Notiz über die Struktur leuchtender Flammen, von A. SMITHELLS. (*Journ.*
chem. soc. [1892], 217—226.)

An eine ausführliche Rekapitulation der älteren Anschauungen über die
chemischen Vorgänge, welche sich in den vier unterscheidbaren Regionen einer
leuchtenden Flamme abspielen, schließt sich eine Diskussion des Gegenstandes,
welche die Frage auf der Grundlage der für nicht leuchtende Flammen ge-
wonnenen Resultate (s. vor. Ref.) zu beantworten versucht. Die Einzelheiten
en sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben. *Rich. Meyer.*

Leuchtkraft von Gasflammen, von V. B. LEWES. (*Journ. chem. soc.* [1892],
322—339.)

Zahlreiche analytische Versuche führen den Verfasser zu dem Schlusse,
daß Acetylen, welches in der nicht leuchtenden Flamme nur spurenweise
enthalten ist, den eigentlichen Träger der Leuchtkraft der Gasflammen darstellt.
Ursachen, welche zu einer Aufhebung der Leuchtkraft führen, sind: 1. Die

Einwirkung des Luftsauerstoffes, welcher die Kohlenwasserstoffe verbrennt, sie Acetylen bilden können; 2. der Einfluss des Stickstoffs, welcher die Temperatur die zur Bildung von Acetylen günstig wäre, erheblich steigert, während, wenn einmal Acetylen gebildet ist, eine noch höhere Temperatur erforderlich ist, dasselbe wieder zu zersetzen; in diesem Sinne wirken überhaupt indifferent Gase auf die Herabminderung der Leuchtkraft einer Flamme, und die Gegenwart des Stickstoffs ist in dieser Beziehung ein ebenso wesentliches Moment, wie des Sauerstoffes, bis bei fortgesetzter Verstärkung der Luftzufuhr die oxydierende Wirkung des letzteren die Hauptrolle übernimmt und der Wasserstoff unwirksam wird; 3. der abkühlende Einfluss der Luft. *Rich. Meyer.*

Über die Leuchtkraft des Leuchtgases, von GEORGE E. DAVIS. (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 412—415. *Rosenheim.*)

Über die Verunreinigungen des Leuchtgases, von F. FAIRLEY. (*Journ. chem. ind.* 11, 419—420.)

Verfasser bestimmt den Schwefelgehalt des Gases, indem er dasselbe durch Wasserstoffsuperoxyd leitet und die gebildete Schwefelsäure durch Fällung Chlorbaryum oder durch Titration mit Natronlauge bestimmt. *Rosenheim.*

Die Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas, von C. H. NEW. (*Journ. soc. chem. ind.* 11, 415—417.)

Verfasser beschreibt die Anordnung eines Apparates, mittelst dessen nach Entfernung aller anderen Bestandteile des Leuchtgases unmittelbar der für die Leuchtkraft bedeutungsvolle Stickstoffgehalt ermittelt wird. *Rosenheim.*

Über die mutmaßliche Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in gewissen Beleuchtungsgasen, von M. GUNTZ. (*Bull. soc. chim.* 7, 281—282.)

Anlässlich der Beobachtung, dass sich in einigen französischen Städten Gaslaternen mit Eisenoxyd beschlagen, schließt Verfasser auf die Gegenwart von Kohlenoxydeisen im Leuchtgase, was wohl möglich ist, da überall da, wo die Erscheinung auftritt, zur Reinigungsmasse metallisches Eisen gegeben wird, die Bedingungen zur Bildung von Kohlenoxydeisen also vorhanden sind.

Hofmann.

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles, von LEOP. SCHNEIDER (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes.* [1892], 235.)

Zur Bestimmung des Chroms und Mangans im Chromstahl oxydiert Verfasser die in Schwefelsäure gelöste Substanz durch Bleisuperoxyd unter Zusatz von Salpetersäure. Hierdurch wird sowohl das Chrom wie das Mangan in die entsprechende Säure übergeführt. In einer Probe wird nun die Übermangansäure durch Kochen mit Ammoniak zersetzt, nach Abfiltrieren der Trübung und Ansäuerung eine bekannte Menge von Eisenammonsulfat zugesetzt und durch Zurücktitrierung des Überschusses mit Permanganat die durch die Chromsäure oxydierte Menge des Eisensalzes ermittelt. In einer zweiten Probe wirkt Übermangansäure und Chromsäure gemeinsam oxydierend auf Eisenammonsulfat und wird dadurch die Summe beider Säuren erhalten. Die Differenz aus der ersten und zweiten Titration ergibt den Mangangehalt. *Rosenheim.*

Versuche betreffs Veränderung der chemischen Zusammensetzung eines und desselben Stückes Stahl während der mechanischen Bearbeitung desselben, von L. RÜRUP. (*Stahl und Eisen* 12, 471.)

Enthält einige Analysen zweier Stahlknüppel in verschiedenen Stadien der Bearbeitung. *Rosenheim.*

Genau Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen, von R. ZIMMERMANN. (*Stahl und Eisen* 12, 524—527.)

Verfasser arbeitet im Anschlusse an frühere Arbeiten von POPPERS (*Zeitschr. anal. Chem.*, 1877 u. 1879) und E. METZ (*Zeitschr. anal. Chem.*, Heft 2, 1891.) ein Verfahren aus, wonach das spezifische Gewicht des aus der Eisenlösung mit Hilfe des Pyknometers gefällten phosphormolybdänsauren Ammons auf einfache Weise ermittelt wird. Hieraus ergibt sich das wirkliche Gewicht x nach der Formel:

$$x = \frac{S}{S-s}(G-g),$$

in der S das spezifische Gewicht des Niederschlages, s das der Lösung, G das Gewicht des Pyknometers + Lösung + Niederschlag und g das Gewicht des Pyknometers + Lösung darstellt. Näheres über die Ausführung der Methode ist im Original einzusehen.

Rosenheim.

Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen und Stahl, von Dr. W. THÖRNER. (*Eisen und Stahl* 12, 527.)

Rosenheim.

Beitrag zur Bestimmung des Aluminiums im Stahl u. s. w., von W. SCHOENEIS. (*Stahl und Eisen* 12, 527.)

5—10 g Bohrspähne werden in einer Platinschale in Salpetersäure 1,2 vollständig gelöst, zur Staubrockene verdampft und bis zur Entfernung der salpetrigen Dämpfe geglüht. Die Oxyde werden im Achatmörser zerrieben, in einer Silberschale mit Kalihydrat geschmolzen und der wässrige Auszug nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Ammoniak gefällt.

Rosenheim.

Über die Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure, von W. H. KRUG. (*Stahl und Eisen* 12, 470.)

Eine ca. 100 ccm betragende Salpetersäurelösung von 1 g Substanz wird in einem Halbliterkolben durch Molybdänlösung unter Zusatz von Ammoniumnitrat gefällt, nach Absetzen des Niederschlages bis zur Marke des Kolbens verdünnt, die Lösung durch ein trockenes Filter abgegossen und alsdann zwei Proben zu je 200 ccm abpipetiert. Alsdann wird etwas festes Ammoniumnitrat zur Lösung zugesetzt und diese unter Abkühlung mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag wird abfiltriert in Salzsäure, unter Zusatz von Ammoniumnitrat nochmals gelöst, um dann durch nochmalige Fällung durch Ammoniak in der Kälte Molybdänsäurefrei erhalten zu werden.

Rosenheim.

Erfahrungen an Schwefelsäure-Konzentrations-Apparaten aus Platingoldkombination im Betrieb, von W. C. HERRAEUS. (*Separatabdr.*, Hanau a. M.)

Die vom Verfasser angegebene Platingoldkombination, erhalten durch Aufgießen von geschmolzenem Gold auf die über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Platinbarren und Auswalzen der Barren zu Blech, erweist sich gegen Schwefelsäuren aller Konzentrationen weit widerstandsfähiger als reines Platin.

Rosenheim.

Bestimmung des Fluors in fossilen und nicht-fossilen Knochen, von AD. CARNOT. (*Comp. rend.* 114, 1189—1192.)

Der Gehalt fossiler Knochen an Fluorcalcium ist konstant ein bei weitem höherer, als der nicht-fossiler. Ob dieser Umstand Infiltrationen, welche Spuren von alkalischen Fluoriden enthielten, zuzuschreiben ist oder einer Übertragung von Fluorcalcium aus benachbarten Mineralien, müssen weitere Versuche lehren.

Rich. Meyer.

Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas, von DR. SCH
(*Verhand. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeft.* [1892], 161—178.)

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten dieser Arbeit können nur dem Original ersehen werden. *Rosenheim.*

Analyse eines farbigen Thones aus Brasilien, von A. TERREIL. (*Compt. rend.* 114, 983—984.) *Rosenheim.*

Analysen von Schnee aus der Nachbarschaft chemischer Fabriken u von anderen Orten, von J. CARTER BELL. (*Journ. soc. chem. indust.* 320.)

Eine Reihe von Analysen ergaben, dafs der Schnee in der Nachbarscl chemischer Fabriken nicht mehr Verunreinigungen (besonders freie Säuren) enthi als der von anderen Orten. *Rosenheim.*

Über das Wasser und den Schlamm der Seen von Aiquebelette, Palad Nantua und Sylans, von DUPARC und A. DELEBECQUE. (*Compt. re* 114, 984—987.)

Die Arbeit enthält Analysen des Schlammes der Seen im Anschluß an frühere Plublikation über den See, von ANNECY. (*Compt. rend.* 114, 248.)

Rosenheim.

Die Zusammensetzung des „Hunyadi Janos“-Wassers, von J. W. BIGGA (*Journ. soc. chem. indust.* 11, 336.) *Rosenheim.*

Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres, v S. KOLOTOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 24, 77—89.)

Verfasser analysierte eine Anzahl Wasserproben von verschiedenen Stell und verschiedenen Tiefen gleicher Orte (Vertikalen) des Schwarzen Meeres u findet, dafs der Gehalt an mineralischen Bestandteilen der Salzmasse mit nehmender Tiefe zunimmt, wobei die Zunahme in verschiedenem Grade erfolgt.

Brauner.

Mineralogie und Krystallographie.

Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges, von H. ROSS BUSCH. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 49—61.) *Hofmann.*

Versuche über die Löslichkeit einiger Mineralien, von G. A. BRND (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 332—343.)

Von den untersuchten Mineralien sind in destilliertem Wasser bei ein Temperatur von 90° und unter einem gewissen Drucke nach längerer Einwirkun in kleinen wägbaren Mengen, und zwar ohne dabei zersetzt zu werden, die 1 genden löslich, resp. zersetzbar: Markasit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Mangar Fluorit. In unwägbaren Mengen waren von weiteren nach obiger Art untersucht Mineralien löslich: Zinnober, Kuprit, Kryolith.

In kohlen säurehaltigem Wasser, bei 160° unter einem gewissen Drucke, i nach längerer Einwirkung aufser dem Pleonast noch der Epidot zersetzbar, doc nur in Spuren; Pyromorphit allein ergab von dieser Gruppe wägbare Mengen de gelösten Bestandteile. Andalusit ist wahrscheinlich zersetzt worden, ebens Anorthit. *Hofmann.*

Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien von KONST. THADDEEF. (*Zeitschr. Kryst.* 20, 348—353.)

Zur Prüfung der natürlichen Oxyde des Mangans werden dieselben, fe gepulvert, mit einer Mischung gleicher Teile Schwefelsäure und Wasser aufgekoc

und erkalten gelassen, wobei die überstehende Flüssigkeit sich rot bis violett färbt bei: Braunit, Hausmannit, Wad, Psilomelan, Kupferschwärze, Chalkophanit und Lampadit.

Pyrolusit und Manganit erzeugen keine Färbung.

Sodann werden das Verhalten des Dioptas gegen Ammoniak, die Löslichkeit des Gipses in Salzsäure und die von v. KOBELL angegebene Kobaltreaktion mittelst Wasserglaslösung näher untersucht.

Hofmann.

Über den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate, von AD.

CARNOT. (*Compt. rend.* 114, 1003—1006.)

Verfasser untersucht nach seiner schon früher veröffentlichten Methode den Fluorgehalt verschiedener natürlicher Phosphate und findet, daß in den krystallisierten Spezies der Fluorgehalt dem des krystallisierten Apatites genau entspricht, in den nicht-krystallisierten niedriger oder überhaupt nicht vorhanden ist. Er folgert daraus, daß das Fluor die Krystallisationsfähigkeit der Phosphate bedinge, wie es schon von DAUBRÉE für andere Mineralien nachgewiesen sei.

Rosenheim.

Keramohalit von Tenerifa, von J. HOF. (*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 39—44.)

Hofmann.

Neue Chloritanalysen, ausgeführt im Laboratorium des Herrn Prof. E. LUDWIG.

(*Tscherm. min. petr. Mitteil.* 12, 32—38.)

Hofmann.

Zinkitkrystalle von Franklin, N. J., von P. GROSSER. (*Zeitschr. Kryst.* 20, 354—356.)

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung:

ZnO = 96.20%

MnO = 3.33%

Fe₂O₃ = 0.43%

99.96

Hofmann.

Über eine neue Veröffentlichung, den Melanophlogit betreffend, von M.

GEORGES FRIEDEL. (*Bull. soc. franç. de Min.* 15, 49—58.)

M. BOMBICCI hat in einer Akademie-Sitzung zu Bologna die Ansicht ausgesprochen, der Melanophlogit sei durch eine Art gleichzeitiger, auf Isomorphismus beruhender Krystallisation seiner Komponenten entstanden und ihm die Formel $\text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{SO}_4\text{H}_2$ zugewiesen. Verfasser bekämpft diese Anschauung und faßt das Mineral als eine chemische Verbindung auf.

Hofmann.

Über die künstliche Darstellung verschiedener Mineralien, von C. FRIEDEL und E. SARASIN. (*Archiv d. Sc. Phys. et Nat. [Genève]* 27, 5—25 und 145—174.)

Die Arbeit liefert wertvolle und interessante Beiträge zur Erkenntnis der Entstehung und Zusammensetzung einer ganzen Reihe von Mineralien. Dieselben wurden unter möglichster Einhaltung der bei der natürlichen Bildung wahrscheinlich obwaltenden Bedingungen synthetisch dargestellt und dann mit den in der Natur vorkommenden in chemischer und krystallographischer Beziehung verglichen. Zum Erhitzen der Reaktionsflüssigkeiten diente ein innen mit Platin bekleidetes hermetisch verschließbares Stahlrohr, welches auf etwa 500° erhitzt werden konnte. Folgende Mineralien wurden dargestellt: Libethenit, Olivenit, Hopeit, Chalcomanit, Phosgenit, Leadhillit und Calcit; bez. der Details mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Von ganz besonderem Interesse sind die im zweiten Teile der Arbeit beschriebenen Silikatsynthesen. Es gelang durch

Erhitzen von Kali, Thonerde, Kieselsäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen und bei wechselnden Temperaturen Quarz- und Tridymitkrystalle aus der Mutterlauge zu isolieren; bei der Bildung der ersteren traten zu gleicher Zeit rhomboedrische Lamellen auf, welche bei Modifikation der Versuchsbedingungen in vorwiegender Menge erhalten wurden und sich sowohl chemisch wie physikalisch als Orthoklas charakterisierten. Durch Erhitzen von Kieselsäure, Natron und Thonerde wurden Analcim und Albit erhalten; bei Zusatz von Chlorkalium trat daneben Orthoklas auf. Ferner wurde dargestellt ein krystallisiertes Kalium-Berylliumsilikat. Auf Grund theoretischer Erwägungen über die Zusammensetzung der Zeolithe wurde die Überführung des Laumontits in Analcim ausgeführt und daneben ein Mineral erhalten, welches sich von Mesotyp wenig unterscheidet. Schließlich konnte durch Einwirkung von Kieselflußsäure auf Aluminiumsilikate künstlicher Topas, wenn auch nicht ganz rein, erhalten werden.

Rich. Meyer.

Über die Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung, von C. OCHSENIUS. (*Chem. Zt.* 16, 183.) *F. W. Schmidt.*

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus V, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 267—322.)

Verfasser sucht die über den Einfluß fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Größe der ausgeschiedenen Krystalle gemachten Erfahrungen zu vermehren und unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen. Als Beobachtungsmaterial dienen die Alkalihaloidsalze. Der richtige wissenschaftliche Angriff auf das Problem der Formbeeinflussung würde nach dem Verfasser nur in der Untersuchung der Unterschiede bestehen, welche in der Kapillarattraktion der verschiedenen Krystallflächen zu den verschiedenen zusammengesetzten Lösungen vorhanden sind.

Hofmann.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus VI, von J. W. RETGERS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 385—405.)

Im ersten Teile dieser Abhandlung weist der Verfasser das von O. LEHMANN (*Zeitschr. Kryst.* 8, 438) entdeckte Mischungsvermögen des Salmiaks mit den Chloriden der Schwermetalle Fe, Ni, Co, Mn, Cd als eine vereinzelt dastehende Erscheinung nach, welche mit dem Isomorphismus nicht im geringsten Zusammenhange steht.

Im zweiten Teile hält er die früher (*diese Zeitschr.* 8, 92) ausgesprochene Ansicht, daß Tellur mit Selen und Schwefel nicht isomorph sei und daher im periodischen Systeme vielleicht zwischen Ruthenium und Osmium zu stellen sei aufrecht, indem er die von MUTMANN (*diese Zeitschr.* 8, 396) gemachten Einwände für nicht beweiskräftig erklärt.

Hofmann.

Beobachtungen über die Bildung von Mischkrystallen, von H. BEHRENS. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 10, 57.)

Es wurden Doppelsalze von Mercurirhodanid mit den Sulfoeyanaten des Zinks, Cadmiums, Kobalts und Nickels, von Silberchromat mit Silbersulfat, sowie Mischkrystalle von Phosphaten und Arsenaten vom Typus $\text{NH}_4\text{MgRO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chemisch und krystallographisch untersucht.

F. W. Schmidt.

Bücherschau.

Jahrbuch der Chemie, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von RICHARD MEYER. 1. Jahrgang. 1891. Frankfurt a. M. Verlag von H. Bechhold. Preis M. 12.—.

Es liegt der erste Jahrgang eines Werkes vor, dessen Zweck ist, in zusammenhängenden Aufsätzen über die wichtigsten Fortschritte der Chemie jeweils des verflossenen Jahres zu berichten. Die einzelnen Kapitel sind von einer Reihe von Mitarbeitern bearbeitet worden, und zwar wird berichtet über die Fortschritte in den Kapiteln: Physikalische Chemie von W. NERNST, Anorganische Chemie von GERHARD KRÜSS, Organische Chemie von C. A. BISCHOFF, Physiologische Chemie von F. RÖHMANN, Pharmaceutische Chemie von H. BECKURTS, Chemie der Nahrungs- und Genussmittel von H. BECKURTS, Agrikulturchemie von M. MÄRKER und L. BÜHRING, Metallurgie von E. F. DÜRRE, Anorganisch-chemische Technik von C. HÄUSSERMANN, Explosivstoffe von C. HÄUSSERMANN, Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe von M. MÄRKER und L. BÜHRING, Technologie der Fette von R. BENEDIKT, Teer- und Farbenchemie von RICHARD MEYER und Photographie von J. M. EDER und E. VALENTA. — Das Jahrbuch ist nicht umfangreich und giebt einen Gesamtüberblick über die Fortschritte in unserer Disziplin; hierdurch eignet es sich zur Lektüre und ist auch nicht als Nachschlagebuch über alle ausgeführten Untersuchungen bestimmt. Somit ist der neue Bericht nicht als Konkurrenz für schon bestehende Jahresberichte, welche wie derjenige von FITTICA unentbehrlich bleiben werden, zu betrachten. Erstaunlich ist die schnelle Herausgabe des MEYERSCHEN Jahrbuches, das als Bericht über die Arbeiten des Jahres 1891 schon im Mai 1892 fertig zur Versendung kam.

Krüfs.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von J. LORSCHIED. 12. Aufl. Herausgegeben von H. HOVESTADT. Freiburg i. B. Herdersche Verlagshandlung. 1892. Preis M. 4.—.

In dieser neuen Auflage des LORSCHIEDSCHEN Lehrbuches ist mehr als in früheren Auflagen dieses Werkes der allgemeinen Chemie Rechnung getragen, was der schnellen Entwicklung dieser Disziplin entspricht. Ferner sind Bezeichnungen wie Hydriumsulfat, Hydriumnitrat, deren Einbürgerung LORSCHIED erwartet hatte, von HOVESTADT fallen gelassen. Das LORSCHIED-HOVESTADTSCHES Werk hat sich vor allem an vielen Realgymnasien eingebürgert. Dafs zur Zeit die 12. Auflage herausgegeben wird, ist ein beredtes Zeichen für den Wert des Buches.

Krüfs.

Leitfaden der Chemie, 1. Teil. Anorganische Chemie, von DR. H. BAUMHAUER. 2. Aufl. Freiburg im Breisgau. 1892. Herdersche Verlagshandlung. Preis M. 1.50.

Dieser kurze Leitfaden ist für solche Schulen bestimmt, in denen die Chemie die Stelle einer Hilfswissenschaft einnimmt; vornehmlich sind die Bedürfnisse der landwirtschaftlichen Chemie und zwar in kurzer, übersichtlicher Weise berücksichtigt.

Krüfs.

Die Verwendung des Chilisalpeters zur Düngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen, von Prof. DR. PAUL WAGNER. 2. Aufl. Frankfurt a. M. 1892.

Wie wirkt das schwefelsaure Ammoniak im Vergleich zum Chilisalpeter
VON P. WAGNER. Frankfurt a. M. 1892. Selbstverlag.

Die Stickstoffdüngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen, von P.
DR. P. WAGNER unter Mitwirkung von DR. R. DORSCH. Berlin. Ver-
lag von Paul Parey. 1892.

Handbuch der anorganischen Chemie, unter Mitwirkung von GADEBUS,
HAITINGER, LORENZ, NERNST, PHILIPP, SCHELLBACH, VON SOMMARUG,
STAVENHAGEN, ZEISEL, herausgegeben von O. DAMMER. I. Band. Stuttgart
Verlag von F. Enke. 1892. Preis M. 20.—.

Der erste Band eines neuen, ausführlichen Lehrbuches der anorganischen Chemie ist erschienen, und es ist ersichtlich, daß der Herausgeber ein ähnliches Werk für unsere Disziplin schaffen will, wie die organische Chemie ein solches im BEILSTEIN'schen Handbuch besitzt. Der II. und III. Band sollen im Laufe dieses Jahres folgen und somit ein umfangreiches Handbuch unserer Disziplin innerhalb sehr kurzer Zeit erscheinen; das ist ein großer Vorteil, welchen dieses Werk haben wird. Dasselbe enthält in möglichst knapper Form dasjenige, was auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannt ist, beiläufige Angaben sollen ferngehalten werden. Wieweit letzteres durchgeführt wurde, ist aus dem vorliegenden ersten Bande noch nicht vollständig zu ersehen, weshalb der Referent mit Spannung dem Schluß des Werkes entgegen sieht, welcher die spezielle Chemie der meisten Elemente bringt. Ein so ausführliches Handbuch soll ja vornehmlich dem wissenschaftlich arbeitenden Chemiker von Nutzen sein; deshalb ist es zu wünschen, daß beiläufige Beobachtungen, die häufig bei ferneren Untersuchungen von Wert sein können, nicht zu weitgehend fortgelassen werden.

Der erste Band wird durch einen größeren, vorzüglich abgefaßten Abschnitt über die allgemeine Chemie von W. NERNST eröffnet. *Krüss.*

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

Die Salze sind unter den betreffenden Metallen angeführt.

A.

- Absorption d. Gase durch Flüssigkeiten (L. M. Winkler) 325 R.
Absorptionskoeffizient der Gase, Berechnung derselben nach Bunsen, Kritik von Henrich 458 R.
Absorptionsspektren von gefärbten Salzen, deren Abhängigkeit von der Temperatur 112, nach Feufsner 114C, nach Melde 114C. — Methode der Messung nach Krüfs 114.
Absorptionsspektrum von Kupfersalzen in wässriger Lösung (T. Ewan) 458 R.
Aether, Lösungsmittel für Eisenrhodanid (H. Moraht) 212.
Affinitätsgröfse d. Basen, Best. auf spektrophotometrischem Wege nach E. Lellmann u. H. Grofs 105 C.
Alkalimetalle, Einw. auf Borsäure (H. Moissan) 328 R.
Allotropie d. amoph. Kohlenstoffs (W. Luzi) 385 R.
Aluminium, Best. im Stahl (W. Schön-eis) 475 R.
— Best. nach Glaser (B. H. Gibbins) 389 R.
— neben Eisen- und Phosphorsäure (W. H. Krug) 392 R, 475 R.
— Spez. Wärme (J. W. Richards) 386 R.
— Verhalten gegen Flüssigkeiten (G. Lunge) 393 R.
— Verwendbarkeit zu Feldflaschen (G. Lunge u. E. Schmid) 258 R.
Aluminiumsulfid (H. N. Warren) 386 R.
Amblygonit, Zusammensetzung nach Penfield 342 C, nach Rammelsberg 342.
Amine, Einw. ders. auf Trirhodanide des Chroms (O. Nordenskjöld) 139.
Ammoniak, Einw. auf Jodoplatin-diaminverb. nach Cleve 65 C.
Ammoniakgehalt im Regenwasser u. d. Atmosphäre (A. Muntz) 260 R.
Ammoniakverb. von Borbromid u. -jodid (A. Besson) 385 R.
Ammoniumchlorid, Einw. auf Silikate (F. W. Clarke u. E. A. Schneider) 345.
Ammoniumchromate zur Darstellung von Ammoniumprotoxyden oder Trihydrazinen u. s. w. (M. E. Maumené) 387 R.
Ammoniumchromodiaminrhodanidrhodanat (O. Nordenskjöld). 130. Verhalten gegen Anilin 132. Jodid desselben 130.
Ammonium(triamon.)fluoxy-permolybdat (A. Piccini) 61.
Ammoniumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 33, 46.
Ammoniummolybdat, saures, als Doppelsalz aufgefasst nach Blomstrand, Zus. 23.
Ammoniummonomolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 40.
Ammoniumnatriumtetramolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 42, 45.
Ammoniumpalladiumchlorür s. u. Palladium.
Ammoniumsalze, Einw. auf Kaliummanganat (J. W. Retgers) 388 R.
Ammoniumnitrat, Explosionsfähigkeit (C. A. Lobry de Bruyn) 393 R.
Ammoniumthiosulfat, Verb. mit Kupferjodür (E. Brun) 468 R.
Antimon, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.

- Antimon, Best. d. Elektrolyse bei Gegenwart von Kupfer (W. Hampe) 390 R.
- Trennung von Arsen u. Zinn, durch Eisenchlorür u. Oxalsäure (C. Clark) 471 R.
- — von Zinn, Blei und Kupfer (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
- Doppelhalogenide (Ch. C. Saunders) 463 R.
- Antimonit, saures des Brennkatechins (M. H. Causse) 466 R.
- Antimonminerale. Unters. (Ad. Carnot) 395 R.
- Antimontrichlorid; Zersetzung desselben in gesättigten Lösungen von Chlornatrium (M. H. Causse) 256 R.
- Apparat z. Best. d. Dampfdichte d. Jods in fremden Gasen (Edm. Thiele) 279. 283.
- zur Best. von Gasen, die von Kupferoxyd während der Reduktion desselben eingeschlossen werden (Th. W. Richards) 197.
- zum Filtrieren u. Dekantieren (W. Saulmann) 391 R.
- zur Hervorrufung von Zonenreaktionen (E. Besemfelder) 473 R.
- zur indir. Best. der Dampf-Tension (C. A. Lobry de Bruyn) 391 R.
- zur Trennung der Halogene nach Jannasch und Aschoff 145, nach Friedheim und Meyer 419.
- zur Untersuchung der gefärbten Salpetersäuren (L. Marchlewski) 373. 375.
- zur Veranschaulichung von Kohlenstaubexplosion (T. E. Thorpe) 320.
- Gas- für Laboratorien (A. Burge-meister) 391 R.
- Apparate für Vorlesungen (J. Habermann) 469 R.
- Arsen, Trennung von Antimon u. Zinn durch Eisenchlorid und Oxalsäure (J. Clark) 471 R.
- Verflüchtigt als Arsenwasserstoff (F. W. Schmidt) 353.
- Best. im Zinkstaub (F. W. Schmidt) 354, unter Zusatz von Zinn (F. W. Schmidt) 357.
- Arsencyanür, Darst., Eig. (E. Guerne) 465 R.
- Arsenkies, Krystallf. und Färbung (Mats Weibull) 331 R.
- Arsensäure, Trennung von Natrium, Quecksilber, Salpe (K. Haak) 390 R.
- Arsenwasserstoff s. Arsen
- Verhalten gegen Silbernitrat (W. Schmidt) 359.
- Arsenwolframsäure, n. Kellner (Fremery, Gibbs) 425 C.
- Asbest z. Filtrieren (W. P. Schmitt) 391 R.
- Atmosphäre, Ammoniakgehalt (A. Muntz) 259 R.
- Atomgewichte, Beziehungen (H. Adkins) 384 R.
- Atomgewicht, Beziehung zum Molekulargewicht (P. Bachmetjew) 325 R.

B.

- Baryum, Verb. mit Stickstoff (A. Grittner) 261 R.
- Baryumchromodiamminrhodanid (O. Nordenskjöld)
- Baryumnatriumhexamolybdat (C. W. Blomstrand)
- Barymsuperoxyd u. Schwefel zur Bestimmung des Broms (H. Nick) 255 R.
- Barytgruppe, Trennung der (A. Grittner) 261 R.
- Basen, Best. deren Affinität auf spektrophotom. Wege nach Lellmann und H. Grofs, 105
- Berlinerblau, Zusammensetzung nach Clafsen 212 C.
- Bessemerbirne z. Bleiverart (B. Rösing) 394 R.
- Blei, Best. (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
- Doppelhalogenide (Ch. H. Saunders) 463 R.

- Blei**, **Elektrolyt. Best.** (H. S. Warwick) 297.
— **Occlusionsvermög.** für Wasserstoff (J. Shields) 387 R.
— **Trennung von Antimon, Zinn und Kupfer** (M. Schmidt u. H. Dreyer) 471 R.
— — **von Silber** (R. Benedikt und L. Gans) 390 R.
— — **von Silber und Zink** (M. E. Aubin) 333 R.
— **Verarb. in der Bessemerbirne** (H. Rösing) 394 R.
Bleichlorosulfid und -bromosulfid (F. Parmentier) 331 R.
Bleiformiat, Darst. (H. S. Warwick) 287.
Bleiglanz, Analyse (M. E. Aubin) 333 R, (R. Benedikt) 392 R, (P. Jannasch) 261 R.
Bleijodid, Doppelsalz mit Kaliumjodid, Gleichgewicht in wässriger Lösung (F. A. H. Schreinemakers) 251 R.
Bleisulfat, Analyse (R. Benedikt) 392 R.
Bleisuperoxyd, Leitungsfähigkeit (J. Shields) 387 R.
— **und Essigsäure zur Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod nach Vortmann**, 410 C.
Boden, Schwefelverb. desselben (Berthelot u. G. André) 396 R.
Bor, amorphes, Darstell. (H. Moissan) 329 R.
— — **Eigenschaften** (H. Moissan) 384 R.
Bor **a** **t** **e** **d** **e** **r** **M** **e** **t** **a** **l** **e** (A. Ditte) 254 R.
— **krystallisierte** (M. Er. Mallard) 329 R.
Bor **b** **r** **o** **m** **i** **d** **u** **n** **d** **j** **o** **d** **i** **d**, **Ammoniakverb.** derselben (A. Besson) 385 R.
Bor **j** **o** **d** **i** **d**, **Darstellung** (H. Moissan) 465 R.
Bor **w** **o** **l** **f** **r** **a** **m** **a** **t** **e** **n** **a** **c** **h** **K** **l** **e** **i** **n** **u** **M** **a** **r** **o** 425 C.
Bor **s** **ä** **u** **r** **e**, **Zers.** durch Alkalimetalle (H. Moissan) 328 R.
Bü **r** **e** **t** **t** **e** **n** **s** **c** **w** **i** **m** **m** **e** **r** (R. Benedikt) 391 R.
Brom, **Best. in Bromiden nach Reimann** 408 C., nach Figuiet 408 C., nach Fresenius 408 C., nach Finkener 408 C, mittels Bleisuperoxyd u. Essigsäure nach Vortmann 247 C.
— **Best.** mittels Kaliumbisulfat und -permanganat nach E. Berglund 246 C.
— — **mittels Kaliumpermanganat nach Mc. Culloch** 409 C.
— — **neben Chlor nach Cavazzi** 410 C.
— — **neben Chlor und Jod nach Vortmann** 410 C.
— **Konzentration des Bromgehaltes in Gemengen von Chloriden und Bromiden nach Mohr, Fehling, Marchand** 409 C.
— **Einwirkung auf Wasserdampf** 420.
— **Rohbrom, Best. des Chlorgehaltes nach Friedheim und Meyer** 422.
— **Trennung von Chlor mittels Mangansuperoxyd und Schwefelsäure** 409 C., durch Braunstein und Salzsäure nach Mohr 409 C.
— — **von Chlor nach Dechan** 411 C; dieselbe modifiziert von Friedheim und Meyer 418.
— — **von Chlor und Jod** (P. Jannasch und K. Aschoff) 144.
— — **von Chlor und Jod** (Friedheim, C. und Meyer, R.) 407.
— — **von Chlor und Jod** (C. Schierholz) 471 R.
Brom **d** **a** **m** **p** **f** **z** **u** **r** **A** **n** **a** **l** **y** **s** **e** **d** **e** **r** **S** **c** **w** **e** **f** **e** **l** **m** **e** **t** **a** **l** **e** (P. Jannasch und P. Etz) 261 R, 333 R.
Brom **i** **d** **e**, **Best.** neben Chloriden nach Berzelius 409 C., Mohr, Fehling und Marchand 409 C.
— **neben Jodiden nach Reimann** 408 C.
— **Zersetzung durch Aluminiumsulfat und Kaliumpermanganat nach White und nach Schierholz** 412 C.
— — **durch Kaliumpermanganat und -bisulfat nach Berglund** 412 C.

- Bromide, Best. durch Kaliumpermanganat und Eisenoxydulsulfat nach Weils 412 C.**
- Untersuchung nach Reimann mittelst Chlorwasser und Chloroform 408 C., nach Figuiet 408 C., nach Fresenius 408 C., nach Finkener 408 C.
- Bromwasser zur Untersuchung von Jodiden 409 C.**
- Bromwasserstoffsäure, Zers. durch Schwefelsäure (E. T. Addyman) 253 R.**
- C.**
- Cadmium, Atomgewichtsbestimmung durch Elektrolyse der Lösung des Oxyds in Kaliumcyanid (W. S. Lorimer u. E. F. Smith) 364.**
- Bestimmung als Oxyd (H. S. Warwick) 291, durch Elektrolyse 291, Einfluss der Verdünnung auf die elektrol. Fällung 294, der Temperatur auf dieselbe 295, des Polabstandes (H. S. Warwick) 295.
- Best. (W. French) 390 C.
- Trenn. von Cobalt (H. S. Warwick) 304.
- — von Eisen (H. S. Warwick) 302.
- — v. Kupfer (H. S. Warwick) 301.
- — v. Mangan (H. S. Warwick) 298.
- — von Nickel (H. S. Warwick) 304.
- — von Zink (H. S. Warwick) 300.
- Cadmiumformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.**
- Cadmiumsilikat (G. Rousseau und G. Tite) 464 R.**
- Cäsium, Trihalogenverb. desselben (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 85.**
- Cäsiumdichlorjodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 96.**
- Cäsiumdichlormonobromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 98.**
- Cäsiumfluoxypermolybdat (A. Piccini) 60.**
- Cäsiummonochloridibromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 97.**
- Cäsiummonochlordijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 95.**
- Cäsiummonochlor-monobrom-monodijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 95.**
- Cäsiummonobromdijodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 94.**
- Cäsiumsalze, deren Löslichkeit im Vergl. mit Rubidium- u. Kaliumsalzen nach Godeffroy 100 C.**
- Cäsiumsilberjodid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 100.**
- Cäsiumtribromid (H. L. Wells u. S. L. Penfield) 97.**
- Cäsiumtrijodid (H. L. Wells und S. L. Penfield) 93.**
- nach Johnson 442 C.
- Cäsiumverb. aus Carnallit (W. Feit u. K. Kubierschky) 385 R.**
- Calciumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 35.**
- Calciumphosphat, Davies', aus essigs. Lösung abgetrennt, besprochen v. Kraut, 386 R.**
- Calciumphosphat, maßanalytische Bestimmung durch Uranlösung (J. B. Coloman u. J. D. Granger) 470 R.**
- Calciumphosphate i. d. Thomas-schlacke (O. Förster) 258 R.**
- Carnallit, verarbeitet auf Rubidium u. Cäsiumverb. (W. Feit u. K. Kubierschky) 385 R.**
- Cergruppe, Metalle ders. (P. Schottländer) 256 R. 330 R.**
- Chlor-Bestimmung in Palladiumverbindungen nach Kane mit Silbernitrat 229, nach Fällung, des Pallad. mittelst Alkohol (M. Frenkel) 229.**
- Darst. aus Platinchlorür (W. A. Shenstone u. C. R. Beck) 469 R.
- Einw. auf Ruthenium (A. Joly) 257 R.
- Trennung von Brom durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure nach Berzelius 409 C, und Salzsäure nach Mohr 409 C.
- von Brom und Jod nach Friedheim und Meyer 407, nach Jannasch und Aschoff 144 u. 412, nach Schierholz 471 R.

- C**hlor-Trennung von Jod durch Thalliumsulfat (P. Jannasch u. K. Aschoff) 248.
- C**hloride, wasserfreie, Verh. gegen Fluorkalium (C. Poulenc) 467 R.
- C**hloritanalysen (E. Ludwig) 477 R.
- C**hlorite, Konst. (F. W. Clarke u. E. A. Schneider) 343.
- C**hloritgruppe nach Clarke 263.
- C**hlorobromide des Kohlenstoffs (A. Besson) 254 R.
- C**hlorwasser, jodometr. Best. in Chloraten (G. Mc Gowan) 260 R.
- rationale Form (C. W. Blomstrand) 11.
- C**hlorwasser zur Untersuchung von Jodiden 408 C., von Bromiden 408 C.
- C**hinolin, Verhalten gegen Kupfersalze 406.
- C**hrom, Best. im Stahl (L. Schneider) 474 R.
- qualitativer Nachweis desselben (L. W. Mc Cay) 470 R.
- C**hromodiamindianilidorhodanid (O. Nordenskjöld) 139.
- C**hromodiamindianilidorhodanid-Rhodanilin (O. Nordenskjöld) 135.
- C**hromodiamindiaquorhodanid 137, Verhalten gegen Reagentien 138, Verb. gegen Anilin (O. Nordenskjöld) 129.
- C**hromodiaminpiperidoaquorhodanid (O. Nordenskjöld) 139.
- C**hromodiaminrhodanid-Rhodan ammonium, Bildung 126, Konstitution 127, Verhalten gegen andere Metallsalze u. Salze d. organischen Basen (O. Nordenskjöld) 128.
- C**hromdiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure, Salze ders. u. a. Derivate (O. Nordenskjöld) 130.
- C**hromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure, Quecksilbersalz 134, Anilinsalz 134, Piperidinsalz 135, Darstellung ders. aus dem Quecksilbersalz u. Schwefelwasserstoff (O. Nordenskjöld) 135.
- C**hromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid (O. Nordenskjöld) 140.
- C**hromosulfate (C. F. Crofs) 388 R.
- C**hromoxydsalze, Verh. d. Lösungen i. d. Wärme (W. N. Hartley) 259 R.
- C**hromsäure, Wassergehalt (E. Field) 466 R.
- zur Trennung der Halogene nach Donath 411 C.
- C**hromschwefelsäure (A. Recoura) 387 R.
- C**hromsesquioxysulfat, isomeres desselben (M. A. Recoura) 388 R.
- C**hromsulfate (A. Recoura) 387 R.
- C**hromverb., ammoniakal., Rhodanid derselben (O. Nordenskjöld) 126.
- C**linochlor (F. W. Clarke) 266.
- C**obalt, Best. in Manganerzen (Th. Moore) 392 R.
- Trenn. von Cadmium (H. S. Warwick) 304.
- — von Kupfer (H. S. Warwick) 303.
- — von Zink (H. S. Warwick) 305.
- C**obaltchlorid, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.
- C**obaltkaliumfluorid (C. Poulenc) 468 R.
- C**obaltoformiat, Darst. (H. S. Warwick) 287.
- C**obalttetraminnitrit - Ammoniumnitrit von Erdmann, Konst. nach O. Nordenskjöld 129 C.
- C**orundophillit (F. W. Clarke) 266.
- C**upriformiat, Darst. (H. S. Warwick) 286.
- C**yanide, Herst. (J. Playfair) 394 R.
- C**yan-Verb. d. Magnesiums (M. R. Varet) 386 R.
- D**.
- D**ampfdichtebest. unter vermindertem Druck (Schall) 259 R.
- D**iäthylalinin, Verhalten gegen Kupfersalze 406.

- Dichtebestimmung verflüssigter Gase und ihrer Dämpfe (E. H. Amagat) 456 R.
- Diffusion, Theorie (O. Wiedeberg) 325 R., (M. Planck) 383 R.
- Dimethylamin, Verhalten gegen Kupfersulfat nach Lachowicz und Bandrowski 405 C.
- Dissoziationsgrad von Gasen, beeinflusst durch fremde Gasmoleküle (V. Meyer, Horstmann, Biltz) 277 C.
- Dissoziation von Salzhydraten (H. Lescoeur) 383 R.
- Dissoziationswärme der Elektrolyte (Sv. Arrhenius) 383 R.
- Dolomit, künstl. Darst. (M. L. Bourgeois u. H. Traube) 330 R.
- Dolomitbildung (C. Ochsenius) 478 R.
- Doppelsäuren, kompl. u. deren Salze. Auffass. nach Friedheim 19, nach Blomstrand 20.
- über die des siebenatomigen Jods 10. Vgl. mit den Metallaminen (C. W. Blomstrand) 16.
- Doppelverbindungen, Löslichkeit (R. Behrend) 457 R.
- Druck, osmotischer; Messung (G. Tamman) 326 R.
- und Elektrolyte (Max Reyhler) 383 R.
- , ungleichförmiger, Einfluss auf das Gleichgewicht chemischer Systeme (L. Chatelier) 382 R.
- E.**
- Eisen, Best. geringer Mengen mit Hilfe der v. Vierordtschen spektrophotometr. Methode nach Krüfs und Mohrat 399 C., u. Magnanini 399 C., nach Riban 399 C., nach Laticque kolorimetrisch 399 C.
- Best. nach Glaser 389 R.
- Best. neb. Phosphorsäure und Thonerde (W. H. Krug) 392 R., 475 R'
- kolorimetrische Bestimmung (M. L. Laticque) 333 R., nach M. Förster 400 C., nach M. J. 389 R.
- Eisen, Manganbest. in demselben Rubricius) 392 R.
- Schwefelbest. in demselben Thörner) 475 R.
- Trenn. von Cadmium (H. wick) 302, von Kupfer (H. wick) 302, von Zink (H. S. V. 303.
- Verhalten gegen Kohleno: Guntz) 257 R., 468 R.
- Eisenchlorid, Herst. ne Lösungen nach Krüfs und 403.
- Verhalten beim Reduzieren Wasserstoff (W. Spring) 242
- Verhalten gegen Jodide 41
- Eisenchlorür, Verhalten bei zieren durch Wasserstoff (W. 241.
- Eisenoxydsalze, deren T 211, Reduktion derselben Kaliumjodid 211, mittels chlorür 211, Verh. gegen Rh und Ferrocyankalium (H. . 212.
- Eisensulfid, Lichtabsorb. vermögen nicht proportional d zentration Krüfs und Morahnt Magnanini 401 C.
- Löslichkeit in Äther (H. J. 212.
- Elektrolyse, Theorie (O. Wie 325 R. (M. Planck) 383 R.
- für trockene metallurgische (W. Borchers) 334 R.
- von Metallsalzen, Einfl. von peratur, Polabstand, Verdi auf den Verlauf derselben, Kupfer, Zink, Cadmium.
- zur Fällung von Kupfer und A (W. Hampe) 390 R.
- zur Trennung von Metallen F. Smith und D. L. Wallace)
- zur Oxydation von Metallern (L. K. Fränkel) 387 R.

Elektrolyse zur quantitativen Analyse (Fr. Rüdorff) 470 R.

Elektrolyte, Dissoziationswärme (Sv Arrhenius) 383 R.

Elemente, Linienpektren derselben und Gesetz von Mendelejew (H. Kayser) 384 R.

— period. Beziehungen (Bassett) 384 R.

Entzündungstemperatur des Knallgases (Fr. Freyer u. V. Meyer) 327 R.

Erde, eigentüml. Geruch derselben (Berthelot u. André) 396 R.

Erden, alkal., Verb. mit Stickstoff (Maquenne) 255 R.

Eruptivgesteine, Ordnung ders. nach ihrer chem. Zus. (H. O. Lang) 334 R.

F.

Faraday, chem. Arb. in Beziehung zur mod. Wissenschaft (n. Dewar) 382 R.

Farben-Kreuz, atomistisches (W. Ackroyd) 459 R.

Ferricyankalium, zur Analyse (Luckow) 389 R.

Ferrichromodiaminrhodanidrhodanat (O. Nordenskjöld) 134.

Ferriformiat, Darst. (H. S. Warwick) 288.

Ferrichrom, Analyse (H. W. Warren) 392 R.

Ferricyankalinum, Titerstellung einer Lösung desselben (H. Moraht) 214.

— zur Analyse (Luckow) 389 R.

Flammen, Gas-, Leuchtkraft (V. B. Lewes) 473 R.

— Struktur leuchtender (A. Smithells) 473 R.

— Struktur und Chemie derselben (A. Smithells u. H. Jogle) 473 R.

Flüssigkeiten, s. Gesetz.

Fluor, physik. Konstanten (H. Moissan) 253 R.

— Bestimmung (Ad. Carnot) 472 R.

Fluor, Vorkommen in Knochen (A. Carnot) 475 R.

Flusssäure-Transportgefäß (J. L. C. Eckelt) 391 R.

Ferrisalze, Verhalten gegen Rhodanide (G. Krüfs und H. Moraht) 399.

Fumarolen vom Vesuv-Krater, gelbe Krusten derselb., Zus. (T. L. Phipson) 466 R.

G.

Gallium, elektr. Spektrum (L. de Boisbaudran) 455 R.

Gasbrenner (R. Röher) 391 R.

Gase, s. Gesetz.

— Gesetzmäßigkeit der Absorption in Flüssigkeiten (L. M. Winkler) 325 R.

Gasgemische, langsame Verbrennung derselben (P. Askenasy u. V. Meyer) 459 R.

Gefrierpunktsbest. verdünnter wässriger Lösungen (M. Raoult) 259 R., 326 R.

Germanium, Vorkommen im Samarskit (K. D. Chrustschow) 465 R.

Gesetz, allgem. gültiges für Gase und Flüssigkeiten (J. A. Wanklyn) 382 R.

— van't Hoff'sches; Planks Beweis für dasselbe 383 R.

Gläser, Ausdehnung (Schott) 476 R.

Glas, für chemische Geräte (A. Weber und E. Sauer) 258 R., (F. Mylius u. F. Förster) 259 R.

— Verbundglas nach Schott 476 R.

Gleichgewicht chem. Systeme bei ungleichförmigem Druck (H. L. Chatelier) 382 R.

Gleichgewichtszustände, labile bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb ihrer Schmelztemperatur (Ad. Blümcke) 382 R.

Glimmer, Analogie mit Chloriten (F. W. Clarke) 273.

— Konstitution (F. W. Clarke) 348.

Gold, Best. (W. French) 390 R.

Gold, Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.
Grundgebirge, chemische Natur desselben (H. Rosenbusch) 476 R.

H.

Härtebestimmung d. Wassers (M. desselben H. Courtonne) 259 R.
Halogenverbindungen, Austausch von Halogenen zwischen anorganischen und organischen (Mejer Wildermann) 252 R.
Halogenwasserstoffsäuren, Konstitution der Doppelsalze derselben (J. Rensen) 462 R.
— Verhalten gegen Oxydationsmittel nach Balard 417 C, Löwig 407 C, Gay Lussac 407 C.
Heber z. Angiesen (P. Stegelitz) 391 R.
Helligkeitszahlen der gebräuchlichsten Spektrophotometer (G. und H. Krüfs) 109.
Hochfenschlacke, Rolle der Thonerde i. derselben (Kofsmann) 394 R.
Humussäure aus Zucker, kolorim. Untersuch. (Berthelot und André) 397 R.
— spontane Oxydation (Berthelot und André) 397 R.
Humussubstanzen (Berthelot und André) 387 R.
Hydrat d. Kaliumcarbonates (M. J. Morel) 329 R.
Hydrazin, Thermochemie desselb. (R. Bach) 384 R.
Hydrosulfide einiger Metalle (E. S. Linder und H. Picton) 328 R.
Hydroxyloplatinchlorid 73.
— -bromid 74, -jodid 74, -nitrit 74, -nitrat 74, -sulfat 75, -chromat (O. Carlgren und P. T. Cleve) 75.

I.

Idokras v. Settimo (F. Pisani) 397 R.
Induktions-Rolle f. spektroskop. Beobachtungen (H. N. Warren) 391 R.

Isomorphismus (J. W. 478 R.

J.

Jod-Bestimmung in Jodid Golfer-Besseyre und Du Finkener 408 C.
— — neben Chlor nach Don.
— — mittels Kaliumpermanganat, nach Mc. Culloch
— — neben Chlor und Brom Vortmann 410 C.
— Bindung durch Stärke (G 472 R.
— Dampfdichte in verschiedenen Sphären (P. Thiele) 277.
— Lösung in Schwefelkohlenstoff, Fettsäureäthern, deren Färbung beim Erwärmen (F. mann) 113 C.
— Trennung von Brom nach Gooch und 411 C.
— von Chlor nach Gooch und 411 C, dieselbe modifiziert Friedheim und Meyer 411 C, durch Th. Krutwig 411 C, durch Th. P. Jannasch und K. Asch
— von Brom und Chlor nach 411 C, nach Friedheim 407, nach Gooch und Brown 411 C, nach Jannasch und 245, nach Schierholz 471
Jod-Trennung von Chlor durch Untersalpetersäure 410 C., durch salpetrige Schwefelsäure nach Fresenius nach Moride 410 C.
— Verhalten gegen Wasser oxyd nach Lenssen 413 C
Jodbestimmung, gasvol (A. Bauman) 260 R.
— nach Finkener mittel bromid und Natriumphosphor Chlorwasser 408 C.
Jodide, Bestimmung neben Bromiden mittels

- kohlenstoff**, Indigschwefelsäure und Bromwasser 409 C.
- Jodide**, Untersuchung mit. titriertem Chlorwasser und Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, nach Golfier-Besseyrre und Dupré, nach Finkener 408 C., nach Reimann 408 C.
- Verhalten gegen Kaliumpermanganat nach Péan de St. Gilles 409 C., nach Reinige 409 C., nach Mc. Culloch 409 C.
- Zerlegung durch Eisenchlorid nach Duflos 412 C.
- Zersetzung durch Jodsäure nach Roger 411 C., nach Finkener 411 C.
- Jodsäure** 10 C., rat. Formel 11, Salze mit Schwefelsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure (C. W. Blomstrand) 12.
- Jodohydroxyloplatinodiaminsulfat** (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 68.
- Jodoplatindiaminnitrat**, Verh. gegen schweflige Säure 67, Natur der dabei entst. Produkte (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 71.
- Jodoplatindiaminverb.**, nach Cleve 65 C., nach Jörgensen 65 C.
- K.**
- Kalium**, Best. als Perchlorat (W. Wense) 391 R.
- Best. als Platin durch Formaldehyd (F. Jean und Trillat) 389 R.
- spektroskop. Entdeck. u. Bestimmung (F. A. Gooch und T. S. Heert) 389 R.
- Kaliumbichromat**, zur Austreibung des Jods aus Jodiden 411 C.
- Kaliumcarbonat**, Hydrat (M. J. Morel) 329 R.
- Kaliumchromat**, Verh. gegen Palladiumchlorür 231, gegen Kaliumpalladiumchlorür 232, gegen Ammoniumpalladiumchlorür (M. Frenkel) 238.
- Kaliumchromodiaminrhodanidrhodanat** 133; — Jodid desselben (O. Nordenskjöld) 133.
- Kaliumcyanid**, Verh. gegen ammoniakal. Kupferchlorid (E. Fleurent) 468 R.
- Kaliumdibrommonojodid** 453.
- Kaliumdichlormonojodid** 453.
- Kaliumfluorid**, Einwirkung auf wasserfreie Chloride (C. Poulenc) 467 R.
- Kaliumfluoxypermolybdat** (A. Piccini) 52.
- Kaliumgoldcyanür**, Verh. gegen Salzsäure nach Himly 228 C.
- Kaliumhexamolybdänpentajodat** (C. W. Blomstrand) 30. 48.
- Kaliumjodid**, Doppelsalz mit Bleijodid (F. A. H. Schreinemakers) 251 R.
- Kaliummanganat**, Zers. durch Ammoniumsalze (J. W. Retgers) 388 R.
- Kaliummanganite**, gewässerte (G. Rousseau) 256 R.
- Kaliumpermanganat**, Verhalten gegen Bromide bei Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure und Manganchlorid 410 C.
- — gegen Jodide nach Péan de St. Gilles 409 C., nach Reinige 409 C., nach Mc. Culloch 409 C.
- und Aluminiumsulfat zur Zerlegung vom Bromiden 412 C.
- und Eisenoxydulsulfat zur Zerlegung von Bromiden 412 C.
- und Kaliumbisulfat zur Zersetzung von Bromiden 412 C.
- und Essigsäure zur Trennung des Broms vom Chlor (P. Jannasch und K. Aschoff) 146. 245.
- Kaliumplatinchlorid**, atom. Auffassung nach Blomstrand 20 C.
- Kaliumrhodanid**, Reindarstellung nach Krüfs und Moraht 403.
- Kaliumtrijodid**, (Jörgensen) 85 C., (Johnson) 98 C., 453 C., (Mendelejew und Johnson) 99 C.
- Keramohalit** von Tenerifa (J. Hof) 391 R.

- Kieselsäure, Bestimmung im Thon (L. Archbutt) 391 R.
- Kieselwolframate von Marignac 423 C.
- Knallgas, Entzündungstemperatur (Fr. Freyer und V. Meyer) 327 R.
- Knochen-Gehalt an Fluor (A. Carnot) 475 R.
- Kohle, Filtration (W. P. Barba) 391 R.
- Wertbestimmung (H. Bunte) 393 R.
- Kohlendioxydgeneratorgas (Al. Naumann) 326 R.
- Kohlenoxyd, Bestimmung kleiner Mengen durch Kupferchlorür (L. de Saint Martin) 472 R.
- Einw. auf Eisen (M. Guntz) 257 R., 468 R.
- Kohlenoxydeisen im Leuchtgase (M. Guntz) 474 R.
- Kohlensäure, deren kritische Temperatur (E. H. Amagat) 456 R.
- Einw. auf Salze starker Säuren (Setchénow) 253 R.
- Kohlenstaubexplosionen (T. E. Thorpe) 318.
- Kohlenstoff, amorph, Allotropie desselben (W. Luzi) 385 R.
- Chlorbromide (A. Besson) 254 R.
- Einw. auf Natriumsulfat und Kieselsäure (Scheurer-Kestner) 258 R. 393 R.
- metallisch (W. Luzi) 254 R.
- Kohlenstoffbaryum (Maquenne) 330 R.
- Kontraktion der Schwefelsäure beim Vermischen mit Wasser (Sp. U. Pickering) 252 R.
- Wichtigkeit für Erkennung d. Zust. gelöster Salze (G. Charpy) 326 R.
- Krystallform, Beziehung zur chemischen Zusammensetzung (A. Fock) 325 R.
- der Platinmetalle (Groth) 220 C.
- Kryoskopische Mitteil. (J. Traube) 383 R.
- Kupfer, Atomgewicht, Zusammenstellung der Ergebnisse verschied. Forscher 151, Zus. der Resultate nach Richards 209, ty (Richards) 207.
- Kupfer, Best. als Oxyd (H. S. Warwick) 289, elektrolyt. Best. Warwick) 289.
- Einfluß der Temperatur & elektrolytische Fällung 296; Polabstandes 293, der Verd. (H. S. Warwick) 292.
- Best. nach de Haën (Lobry de und van Leert) 389 R.
- Best. (M. Schmidt und H. S. Warwick) 471 R.
- Trennung von Antimon, Zinn, Blei (M. Schmidt und H. S. Warwick) 471 R.
- — von Cadmium 301, von Nickel 303, von Eisen 302, von Nickel von Zinn 299 (H. S. Warwick)
- Unters. über das Atomgewicht desselben (Th. W. Richards) 15
- Verh. bei der Elektrolyse & Wesenheit von Antimon (W. F. Richards) 390 R.
- Verhalten gegen einige Gasdämpfe (G. Neumann) 468 R.
- Kupferchlorid, Verhalten bei Zersetzen durch Wasserstoff (W. F. Richards) 241.
- ammoniakal., Verh. gegen Kupfercyanid (E. Fleurent) 468 R.
- Kupferchlorür, zur Best. kleiner Mengen von Kohlenoxyd (L. de Saint Martin) 472 R.
- Kupferjodür, Verb. mit Ammoniumsulfat (E. Brun) 468 R.
- Kupferoxyd (Th. W. Richards) Analyse desselben 190, Darstellung 191, Verunreinigungen 192, Fällung durch Kohlenoxyd 196, der in demselben eingeschl. 196.
- Kupfersalze, deren Absorptionsspektrum (T. Ewan) 458 R.
- Kupfersulfat (Th. W. Richards) Reindarstellung 155, Zusammensetzung: Feststellung durch Elektrolyse 160, Einwirkung der Hitze

dasselbe 177; Synthese desselben 188:
aus Metall 188, aus Oxyd 189.
Kupfersulfat, Verhalten gegen Di-
äthylamin nach Lachowicz und Ban-
drowski 405 C., Verhalten gegen
Diäthylanilin und Chinolin 405.
Kupfersulfate, basische; neue Bil-
dungsweise nach Marchlewski und
Sachs 405, nach Pichering 406 C.,
nach Habermann 406 C.

L.

Leichtmetalle, Darst., fabrikmäßige
(Cl. Winkler) 394 R.
Leitungsvermögen, Änderung des
elektrischen — einer Lösung durch
Zusatz von kleinen Mengen eines
Nichtleiters (Sv. Arrhenius) 458 R.
Leuchtgas, Anwesenheit von Kohlen-
oxydeisen in demselben (M. Guntz)
474 R.
— **Best. des Schwefelgeh.** (F. Fairley)
474 R.
— **Best. seines Sauerstoffgehaltes**
(C. H. New) 474 R.
— **dessen flammenloses Licht** (F. Par-
mentier) 469 R.
— **Geh. an Sulfoeyan** (J. V. Esop)
394 R.
— **Leuchtkraft** (G. E. Davis) 474 R.
Leptochlorite, Einteilung nach
Tschermak 267 C.
Lithium, Verb. mit Stickstoff (Ma-
quenne) 255 R.
Lithiumhexamolybdänperjodat
(C. W. Blomstrand) 32.
Linienpektren der Elemente (H.
Kayser) 384 R.
Löslichkeit von Doppelverbindungen
(R. Behrend) 457 R.
Löslichkeitskurve, Theorie der-
selben (van Deventer u. van de Stadt)
251 R.
Lösung bez. Pseudolösung (H. Pic-
ton und S. Linder) 326 R.
— **ein Fall anormaler** (F. Parmentier)
457 R.

Lösung gesättigte (F. Parmentier)
457 R.
— **Leitungsvermögen** (Sv. Arrhenius)
458 R.
Lösungen, Bestimmung des chem.
Gleichgew. in denselben (G. Charpy)
457 R.
— **Dichtigkeit wässriger** (G. Charpy)
457 R.
— **einiger Metallchloride**, physikalische
Eigenschaften derselben (S. Skinner)
457 R.
— **von begrenzter Mischbarkeit** (H.
Pfeiffer) 456 R.
— **schwache, kryoskop.** Verhalten der-
selben (Sp. U. Pickering) 383 R.
— **Theorie derselben** (J. H. van 't Hoff)
457 R.
— **wässrige**; Fernwirkungen auf
Wasserdunst (M. W. Beyerink) 383 R.
Luteophosphorwolframsäure
(Kehrmann) 25 C.

M.

Magnesium, Cyanverb. (M. R. Varet)
386 R.
Magnesiumchlorid, Best. des Brom-
gehaltes nach Friedheim und Meyer
421.
Magnesiumphosphat, Verh. beim
Trocknen (J. Stoklasa) 307.
Magnetismus, Bez. zum Atomgewicht
(P. Bachmetjew) 325 R.
Mangan, Beiträge zur Chemie des-
selben (H. Schjerning) 466 R.
— **Best. i. Eisen** (H. Rubricius) 392 R.
— **— im Stahl** (L. Schneider) 474 R.
— **— nach d. Chloratmethode** (W.
Hampe) 389 R.
— **Doppelhalogenide** (Ch. E. Saunders)
463 R.
— **Eigenschaften** (M. Guntz) 466 R.
— **Elektrolyt. Best.** (H. S. Warwick)
298.
— **Trennung von Cadmium** 299, von
Zink (H. S. Warwick) 299.
— **Verh. gegen Kohlenoxyd** (Guntz)
257 R.

- Manganerze**, Best. d. Geh. an Cobalt (Th. Moore) 392 R.
- Manganite**, d. Kaliums (G. Rousseau) 256 R.
- Mangannatriumhexamolybdänerjodat** (C. W. Blomstrand) 38.
- Manganoformiat**, Darst. (H. S. Warwick) 287.
- Mangansuperoxyd und Essigsäure** zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom nach Vortmann 410 C.
- zur Trennung von Bromiden, von Chloriden 409 C.
- Masrium** (H. D. Richmond u. Off.) 386 R.
- Maximaltension d. Wasserstoffs** beim Entbinden durch Metalle (G. Tammann u. W. Nernst) 252 R.
- Melanophlogit** (G. Friedel) 477 R.
- Metalle**, Edelmet., Verhalten gegen Gase und Dämpfe (G. Neumann) 468 R.
- Eigenschaften derselben in Beziehung zum periodischen Gesetz (W. C. Roberts-Austen) 458 R.
- der Schwefelwasserstoffgruppe, Trennung in einem Bromdampfstrom (P. Jannasch u. P. Etz) 333 R.
- Elektrolyse, behufs Trennung derselben (E. F. Smith u. W. L. Wallace) 333 R.
- Einwirkung auf in org. Flüssigk. gelöste Salze (M. R. Varet) 383 R.
- Herstellung derselben durch Reduktion der Chloride (W. Spring) 240.
- Verdampfbarkeit unterhalb des Schmelzpunktes (W. Spring) 240.
- Verschiedenheit der durch Reduktion der Oxyde dargestellten, von den aus den Chloriden gewonnenen (W. Spring) 240.
- Metallamine** nach C. W. Blomstrand 17 C.
- Metallarsenide**, Oxydation auf elektr. Wege (L. V. Frankel) 387 R.
- Metallhydro-sulfide** (S. E. Linder u. H. Picton) 328 R.
- Metallurgische Proben**, durch Elektrolyse (W. B.) 334 R.
- Metaphosphorsäure**, Modifikationen und Salze (G. Tammann) — rat. Form (C. W. Blomstrand)
- Metawolframsäure**, Auffassung Polysäure (C. W. Blomstrand)
- Mercuriformiat**, Darst. (H. S. Warwick) 288.
- Meteorit** von Jelica (S. M. Loss) 397 R.
- Meteoriten**, Struktur u. chem. (G. F. Kunz u. E. Weiss) 334 R.
- Meerwasser** b. Holland, Zus. (Bakhuys Rozeboom) 397 R.
- Mineralanalysen**, Beurteilung Wert (C. Rammelsberg) 325.
- Mineralien**, Löslichkeit (G. A. F.) 476 R.
- Reaktionen zur Bestimmung derselben (K. Thadeef) 476 R.
- synthet. Darstellung (C. Friedel, E. Sarasin) 477 R.
- titanhaltige, Zers. (J. Jones) :
- Mineralquellen** von Aedepas (Damberg's) 259 R.
- Mischkrystalle**, Löslichkeit (Nernst) 325 R., (H. Behrens) 4
- Molekularrefraktion**, Best. festen chem. Verb. in Lösung (F. Schütt) 384 R.
- von Stickstoffverb. (R. Bach) :
- Molybdän**, Best. als Molybdänerjodat aus Molybdänsulfid (C. Friedel, R. Meyer) 77.
- Einwirk. auf Metallsalzlösungen (Edgar F. Smith) 360.
- quantit. Bestimmung (Ros. Traube) 262.
- Molybdän-Perjodate, allg. (Blomstrand) 14, Vergl. mit den Molybdänerjodaten (C. W. Blomstrand) 13.
- Molybdänsäure** zum Nachweis Wasserstoffsuperoxyds (M. G. De) 261 R.
- Monomagnesiumphosphat**,

StocKlassa) **Bereitung** 307, **Verh. gegen Wasser** 308.
Mutterlauge, **Kreuznacher**, **Geh. an Jodmagnesium** (P. Jannasch u. K. Aschoff) 146. 246.

N.

Natrium, **Legierung mit Zinn** (H. Bailey) 387 R.
Natriumflaschen, **Expl. derselben** (T. L. Phipson) 385 R.
Natriumhexamolybdänperjodat (C. W. Blomstrand) 27, 49.
Natriumkarbonat, **Reindarstellung** (T. W. Richards) 156.
Natriumnitrit, **Analyse** (G. Lunge) 389 R.
Natriumparawolframat, **Zusammensetz.** (C. W. Blomstrand) 81.
Natriumthiosulfat, **Veränderung einer angesäuerten Lösung** (A. Colefax) 328 R.
Nickel, **Thatsachen zur Geschichte der Chemie desselben** (P. Schützenberger) 467 R.
— **Trenn. von Zink** (H. S. Warwick) 305, **von Cadmium** 304, **von Kupfer** 303.
— **Verflüchtigung durch Salzsäuregas** (Schützenberger) 243 C.
Nickelchlorid, **Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff** (W. Spring) 242.
Nickel-Eisensilikat, **magnesiahaltiges von Neukaledonien** (F. Pisani) 397 R.
Nickelhydrochlorid (W. Spring) 243.
Nickelkaliumfluorid (C. Poulenc) 468 R.
Nickelocformiat, **Darst.** (H. S. Warwick) 288.
Nitrate, **basische** (G. Rousseau u. G. Tite) 467 R.
Nitrosieselsäure (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.

Nitrosilikat des Silbers (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.
Notizen, **photochemische** (P. Askenasy u. V. Meyer) 459 R.

O.

Organosole (E. A. Schneider) 389 R.
Orthochlorite (nach Tschermak) 273.
Osmiumverb., **Verh. gegen Schwefelwasserstoff** (nach Claus) 218 C.
Ozon, **Herst. aus Kaliumpermanganat** beh. **Entzündung von Äther u. desgl.** als **Vorlesungsversuch** (Cl. Winkler) 82.

P.

Palladium, **Trennung von Platin** nach **Röfslers** 226 C.
Palladiumammoniumchlorür, **Verh. gegen Kaliumchromat** (Michael Frenkel) 238 C.
Palladiumbest. als Cyanür 222, **mittels Cyanquecksilber** (Wollaston, Fourcoy und Vauquelin) 222 C., **mittels Quecksilber** nach **Schneider** 223 C., **durch Cyankalium und Salzsäure** nach **M. Frenkel** 223, **als Oxychlorür** durch **Kaliumchromat** nach **M. Frenkel** 237.
Palladiumchlorürlösungen, **Verh. gegen Silbernitrat** (M. Frenkel) 229, **Reduktion durch Alkohol** (M. Frenkel) 229, **Verh. gegen Kaliumchromat** (M. Frenkel) 231.
Palladiumoxychlorür aus **Palladiumchlorür** und **Kaliumchromat** (M. Frenkel) 233.
Palladiumoxydul (Th. Wilm) 256 R.
Palladiumverbind. nach **Frenkel** 219.
Palladosammoniumchlorid aus **Palladiumammoniumchlorür** und **Kaliumchromat** (M. Frenkel) 239.
Parawolframate, **Auffass. ders.** (C. W. Blomstrand) 23.
Pennin (C. W. Clarke) 266.

- Pflanzenerde, mineral. Bestandteile und Rolle i. d. Landwirtschaft (Berthelot u. André) 395 R.
- stickstoffhaltige Bestandteile derselben (Berthelot u. André) 395 R, 396 R.
- spontane Oxydation (Berthelot und André) 397 R.
- Phospham (A. Bessow) 462 R.
- Phosphate, Fluorgehalt natürlicher Phosphate (A. Carnot) 477 R.
- d. Calciums, Löslichkeit in Phosphorsäure (H. Causse) 330 R.
- Phosphor, Best. i. Stahl (H. Wdowiszewsky) 392 R., im Stahl und Roheisen (R. Zimmermann) 475 R.
- Phosphormolybdänsäure n. Debray 424 C.
- Phosphoroxysulfid, Entst. aus Phosphorigsäureanhydr. u. Schwefel 5, Schmelzp., Siedep. 6, Krystallf. 8, Zusammens. 7, Eigensch. 7 (T. E. Thorpe und A. E. Tutton).
- Phosphorpentachlorid-Ammoniak, Verh. i. d. Wärme (A. Bessow) 462 R.
- Phosphorsäure, Einw. auf d. Phosphate d. Calciums (H. Causse) 330 R.
- Trennung von Chlor, Natrium, Quecksilber, Salpetersäure (K. Haak) 390 R.
- Phosphortrioxyd, Darst. (T. E. Thorpe u. A. E. Tutton) 5.
- Phosphorwolframate nach Scheibler, Gibbs 424 C., nach Sprenger, Brandhorst und Kraut, Drechsel, Lefort, Péchard 426 C.
- von nicht bekannter Zusammensetzung (Kehrmann) 438.
- Phosphorwolframsäure mit 7 Wolfram-Atomen, Salze 437.
- mit 18 Wolfram-Atomen 431, Salze 432, Zersetzungen 433.
- mit 21 Wolfram-Atomen 427, Salze derselben 429, Reaktionen 429.
- mit 22 Wolfram-Atomen, Salze 435.
- mit 24 Wolfram-Atomen, Salze 436.
- Platin, Reindarst. und Be (F. Mylius u. F. Förster) 3
- Trennung von Palladium Rösler) 226 C.
- Verhalten gegen Salzsäure Druck (W. Spring) 244.
- Platinchlorid, Prüfung s. heit (A. F. Hollemann) 470
- Platinchlorür und Anwendung derselben zur Chlordarst. (W. Stone u. C. R. Beck) 469 R
- Platingoldkombination dampfen der Schwefelsäure (C. Heräus) 475 R.
- Platinmetalle, Verh. gegen Wasserstoff (Fresenius, Claus
- ihrer Sulfide gegen Schwefelnium (Fresenius, Clafsen) 2
- Löslichkeit in Säuren (M. 219, Krystallform (Groth) 22
- Trennung voneinander (M. 221.
- Platintetrachlorid (W. F. 469 R.
- Prisma, Nicholsches, Licht (W. Grofse) 108 C.
- Prochlorit (Tschermak) 266
- Pseudolösung (H. Picton E. Linder) 326 R.
- Pyromelin v. Zermatt (Pisani

Q.

- Quecksilber, Adhäsion an Gegenwart von Halogenen (Shenstone) 464 R.
- mafsanalytische Bestimmung Jones) 470 R.
- Trennung von Arsensäure, Natrium, Phosphorsäure, Schwefelsäure (R. Haak) 390 R.
- Quecksilber-Hypochlorosulfid (E. Gilpin) 465 R
- Quecksilberoxydulmolybdänsäure, Verh. gegen Salzsäure (C. Fr. u. R. Meyer) 79 C.

Quecksilberoxydulwolframat,
Verh. gegen Salzsäure (C. Friedheim)
79 C.

R.

Reaktionsgeschwindigkeit in
Mischungen isohydrischer und nicht-
isohydrischer Lösungen von Säuren
(B. Moore) 382 R.

Reduktion des Cobaltchlorids durch
Wasserstoff (W. Spring) 242.

— des Eisenchlorids und Eisenchlorürs
durch Wasserstoff (W. Spring) 242.

— des Kupferchlorids durch Wasser-
stoff (W. Spring) 241.

— des Nickelchlorids durch Wasser-
stoff (W. Spring) 242.

— des Silberchlorids durch Wasser-
stoff (W. Spring) 242.

Regenwasser, Ammoniakgehalt (A.
Muntz) 259 R.

Reibung, innere, wässriger Natron-
salzlösung organ. Säuren (K. Lauen-
stein) 457 R.

Rhodanide, Verhalten gegen Ferri-
salze (G. Krüfs und H. Moraht) 399.

Roheisen, Phosphorbest. (R. Zimmer-
mann) 475 R.

Rubidiumdibrommonojodid
450.

Rubidiumdichlormonobromid
452.

Rubidiumdichlormonojodid
451.

Rubidiumfluoxypermolybdat
(A. Piccini) 58.

Rubidiummonochlordibromid
452.

Rubidiummonochlormonobrom-
monojodid 451.

Rubidiumtribromid 451.

Rubidiumtrijodid 450.

Rubidiumverb. aus Carnallit (W.
Feit und K. Kubierschky) 385 R.

Z. anorg. Chem. I.

Rutheniumoxychlorid (A. Joly)
257 R.

Rutheniumsesequichlorid (A. Joly)
257 R.

Rutheniumverb., Verh. gegen
Schwefelwasserstoff (Claus) 217 C.

Rhodan ammon, schmelzendes, Einw.
auf Kaliumbichromat nach Morland
126 C., nach Reinecke 126 C., Zu-
sammens. d. hierbei entstehend. Verb.
nach Reinecke 126 C., nach Cleve
127 C., nach Christensen 141 C.

Rhodanide ammoniakalischer Chrom-
verb. (O. Nordenskjöld) 126.

Rhodiumverbindungen, Verh.
gegen Schwefelwasserstoff (Claus)
218 C.

Rohrzucker, Gefrierpunktsbest.
(Raoult) 259 R., 326 R.

Rotkupfer, Best. d. Schwefels in
demselben (C. A. Lobry de Bruyn)
392 R.

S.

Salz, aus dem Schwarzen Meer, Zu-
sammensetzung (S. Kotolow) 476 R.

Salze, Doppelsalze, Verhalten nach
Kistiakowsky 404 C.

Salzhydrate, Dissoziation (H. Les-
coeur) 383 R.

Salzlösungen, Konstitution (M.
Reychler) 383 R.

Samarium (L. de Boisbaudran) 465 R.

Sauerstoff, Best. des in Wasser ge-
lösten (Matth. A. Adams) 473 R.

— Gehalt in ungerösteten Steinen
(W. Hampe) 392 R.

— Vereinigung mit Silberoxyd (M. A.
Gorgeu) 468 R.

Sauerstoffsäuren des Jods, Auf-
fassung derselb. (C.W. Blomstrand) 11.

Sauerstoffverbindungen, Bezie-
hungen zu den Wasserstoffverb.
(Flavitzky) 252 R.

- Säuren, komplexe, Beiträge zur Kenntnis derselben von F. Kehrman 423.
- Säuren, s. Reaktionsgeschwindigkeit.
- Säurebest., gasvolumetrische (A. Baumann) 260 R.
- Salzlösungen, Änd., deren Farbe b. Erhitzen (Schönbein, Schiff, Wiedemann) 113 C., Unters. derselb. auf spektralanalyt. Wege nach Gladstone 113 C., nach Feufner 114 C., nach Krüfs durch Bremer 116.
- Salze, komplexe d. schwefligen Säure (R. Barth) 327 R.
- der Metalle, Verh. gegen Baryum-superoxyd (H. Kwapssnick) 255 R.
 - in organ. Flüssigkeiten gelöst; Verhalten gegen Metalle (M. R. Varet) 383 R.
 - starker Säuren, Zers. ders. durch Kohlensäure (Setchénow) 253 R.
 - Zustand gelöster, bestimmt aus der Kontraktion (G. Charpy) 326 R.
- Salmiak, Einw. auf Silikate bei Dissoziationstemp. (E. A. Schneider u. F. W. Clarke) 398 R.
- Salpetersäure, Abhängigkeit des spez. Gew. vom Geh. an Stickstoffperoxyd (Marchlewsky) 377.
- rat. Formel (C. W. Blomstrand) 11.
 - spec. Gew. beeinflusst durch Untersalpetersäure (G. Lunge u. L. Marchlewsky) 260 R.
 - Studium über die verschiedene Färb. derselben (L. Marchlewsky) 368.
 - Veränderung deren Volumgewicht durch Untersalpetersäure (G. Lunge) 461 R.
- Salpetrige Säure, Best. (G. Lunge) 390 R.
- mit Essigsäure zur Trennung d. Jods von Chlor u. Brom (P. Jannasch u. K. Aschoff) 145.
 - zur Bestimmung des Jods 410 C.,
 - Verhalten zu Chloroform nach Finkner 410 C.
 - Tripelsalz derselben (van Lessen) 387 R.
- Schlamm, Analyse des Schlamms von Aiguebelette etc. (u. A. Delebecque) 476 R.
- Schmelzpunkt v. Mineralien (J. Joly) 398 R.
- anorganischer Körper auf metrischem Wege bestimmt (Alitzin) 469 R.
- Schnee, Untersuchung (J. C) 476 R.
- Schwefel, Best. durch Glüh-Sulfiden im Sauerstoffstrom (Jannasch u. W. Wasowicz) 261 R.
- Best. in Bleiglanz u. and. Mineralien (P. Jannasch u. K. A) 261 R.
 - — in Eisen u. Stahl (W. T) 475 R.
 - — im Leuchtgas (F. Fairley)
 - — im Rotkupfer (C. A. de Bruyn) 392 R.
 - — in Steinkohlen (A. G) 328 R.
 - sauerstoffreichste Verb. des (M. Traube) 254 R.
 - weicher, aus Schwefeldampfen (J. Gal) 461 R.
 - Rolle i. d. Pflanzen (Berthel André) 396 R.
- Schwefelwasserstofflösung Haltbarkeit (Salazar und New) 462 R.
- Schwefelsäure, Dichte (G. L) 382 R.
- Einwirkung auf Bromwasser-säure (F. F. Addyman) 253 R.
 - Kontraktion beim Vermischen Wasser (Sp. U. Pickering) 252
 - Konzentration in Apparaten aus Gußeisen u. Platin kompl. sind (W. C. Heräus) 393 R.
 - Volumetrische Best. in Su (E. Stolle) 390 R., (K. Farnst) 390 R.
- Schwefelverb. des Bodens (Berthel André) 396 R.
- Schweflige Säure, komplexe derselben (K. Barth) 327 R.

- Schweflige Säure**, Zers. durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen (Scheurer-Kestner) 327 R.
- Siedepunkte** v. Chlor- und Bromzink (F. Freyer u. V. Meyer) 327 R.
- Silber**, Nitrosilikat desselben (G. Rousseau u. G. Tite) 332 R.
- Trennung von Blei und Zink (M. E. Aubin) 333 R.
- von Blei (R. Benedikt u. L. Gans) 390 R.
- Verhalten gegen Salzsäure unter Druck (W. Spring) 244.
- Silbersulfit** (W. H. Sodeau) 389 R.
- Silberchlorid**, Verhalten beim Reduzieren durch Wasserstoff (W. Spring) 242.
- Silberhydrosol**, Reindarst. (E. A. Schneider) 388 R.
- Silbernitrat**, Verh. gegen das Reaktionsprod. aus schwefliger Säure und Jodoplatindiamminnitrat (O. Carlgren u. P. T. Cleve) 70.
- Silberoxyd**, Verh. gegen Sauerstoff (M. A. Gorgeu) 468 R.
- Silberpermanganat**, Zers. (M. A. Gorgeu) 468 R.
- Silberspiegel**, Lichtmenge die von einem S. reflektiert wird (C. Zeit) 107 C.
- Silicium** - Kohlenstoff - Verbindungen (P. Schützenberger) 465 R.
- Spektralanalyse**, quantit., Beitr. zu ders. (G. u. H. Krüfs) 104, Vergleich der verschied. Methoden ders. 104, Arbeit mit möglichst geringen Spaltbreiten 104, 106, nach Vierordt 104 C, nach polarisations-spektrophotometr. Verfahren 105, nach Hüfner 105.
- Spektrophotometer** nach Hüfner 107. 108 C.
- nach Crova 109 C.
- nach Glan 109 C.
- Vergleich der Helligkeitszahlen derselben 109 C.
- Beleuchtungsmethoden derselben 110.
- Spektrophotometer**, Verbesserung desselben nach G. u. H. Krüfs 122.
- Spiegel**, metallische, Erhalten durch Reduktion der Metallchloride (W. Spring) 241.
- Stärke**, Verhalten gegen Jod (G. Rouvier) 471 R.
- Stahl**, Analyse (L. Schneider) 474 R.
- Aluminiumbest. i. demselb. (W. Schöneis) 475 R.
- Manganbest. n. Schneider 257 R.
- Phosphorbest. (H. Wdowiszewski) 392 R.
- Phosphorbest. in demselben (R. Zimmermann) 475 R.
- Schwefelbest. in demselben (W. Thörner) 475 R.
- Veränd. der chem. Zusammensetzung während der Bearbeitung (L. Rümp) 474 R.
- Steinkohlen**, Schwefelbest. in dens. (A. Grittner) 328 R.
- Steine**, ungeröstete, Sauerstoffgehalt derselben (W. Hampe) 392 R.
- Stickoxyd**, Darstellung (F. Emich) 459 R.
- Verhalten gegen Ätzkali (F. Emich) 460 R.
- Verhalten gegen Sauerstoff (F. Emich) 460 R.
- Verhalten in höherer Temperatur (F. Emich) 459 R.
- Stickstoff**, Best. (E. B. Voorhees) 390 R.
- Best. im Leuchtgas (C. H. New) 474 R.
- Best. in Nitraten, Salpetersäureäthern und Nitroverbindungen nach Kjeldahl (M. L. Chenel) 472 R.
- Vereinig. mit alkal. Erden (Macquenne) 255 R.
- Stickstofflithium** (L. Ouvrard) 255 R.
- Stickstoffperoxyd**, Einfluss desselben auf das spez. Gew. der Salpetersäure (L. Marchlewsky) 377.
- Stickstoffphosphorchlorür** (A. Bessow) 462 R.

- Überschwefelsäure**, Darstellung und Salze (Berthelot) 461 R.
Untersalpetersäure, Einfluss auf das spez. Gew. d. Salpetersäure (G. Lunge u. L. Marchlewsky) 260 R.
— Einfluss auf das Volum-Gewicht der Salpetersäure (G. Lunge) 461 R.
— zur Bestimmung des Jods 410 C.
Uranylsulfat, Isomorphie mit Thoriumsulfat (W. F. Hillebrand und W. H. Melville) 251 R.

V.

- Vanadinsäure**, Best. durch Destillation mit Salzsäure und Kaliumbromid (Holverscheidt) 313 C.
— Best. mit Oxalsäure 313: in Vanadaten 315, neben Phosphorsäure 316, 313, neben Wolframsäure 316, 313, neben Molybdänsäure 316, 313 (A. Rosenheim und C. Friedheim).
Verbindungen, organische, entsprechen den Trihalogenverb. d. Cäsiums (H. L. Wells und S. L. Penfield) 98 C.
Vesbium (T. L. Phipson) 466 R.
Vorlesungsversuch, betr. Diffusion der Gase (H. Biltz) 325 R.
— zur Demonstration d. oxyd. Wirkung d. Ozons (Cl. Winkler) 32.
— zur Veranschaulichung von Kohlenstaubexplosionen (F. E. Therpe) 318.
— Zur Demonstration der Absorption des Wasserstoffs durch Palladium (Wilm) 257 R.

W.

- Wärme**, Verw. in chem. Energie bei Erzeugung von Wassergas und Kohlendioxydgeneratorgas (Al. Naumann) 326 R.
Wasser, Analyse von Hunyadi-Janos-Wasser (J. W. Biggart) 476 R.
— Analyse des W. der Seen v. Aiguebelette etc. (Duparc und A. Delebecque) 476 R.

- Wasser**, Härtebestimmung (M. H. Courtonne) 259 R.
Wasseranalyse, Best. des gelösten Sauerstoffs (Matth. A. Adams) 473 R.
Wassergeneratorgas - Erzeugung (Al. Naumann) 326 R.
Wasserglas, Darstellung (Scheurer-Kestner) 393 R.
Wasserstoff, Maximaltension desselb. beim Entbinden durch Metalle (G. Tammann und W. Nernst) 252 R.
— Occlusion durch Blei (J. Shields) 387 R.
Wasserstoffsuperoxyd, Nachweis durch Molybdänsäure (M. G. Deniges) 261 R.
— Einw. auf Molybdänsäure (C. Bärwald), Wolframsäure (Cammerer), Ammonium-Kaliummolybdat (Péchar) 51 C., auf normal. fluoxymolybdänsaures Kalium (Piccini) 51, Fluorverb. des Titans (Piccini) 52 C.
— Verh. gegen die Doppelrhodanide des Chroms (O. Nordenskjöld) 137.
— Verh. gegen das Reaktionsprodukt aus schwefliger Säure und Jodoplatindiamminnitrat 18.
— Einw. auf Platodiaminsalze (C. Carlgreen und P. T. Cleve) 73.
— Verh. gegen Jod nach Lenssen 413 C.
— z. Schwefelbestimmung (P. Jannasch und W. Wasowicz) 261 R.
Wasserstoffverbindungen, Bezieh. zu der Sauerstoffverb. (Flavitzky) 252 R.
Wasserstrahlluftpumpen, Rückschlagventil (C. Haase) 391 R.
Wismut, Doppelhalogenide (C. Pliny) 464 R.
Wismutsäure (G. André) 332 R.
Wolfram, Atomgewicht desselben (C. Friedheim und R. Meyer) 80.
— Einw. auf Metallsalzlösungen (E. F. Smith) 360.
Wolframate, Herst. molybdänfreier 76.

- Wolframate**, Gehalt an Molybdän (C. Friedheim und R. Meyer) 76.
- Wolframsäure**, Trennung von Molybdänsäure nach Rose 76 C., nach Traube 77.
- qualitative Erkennung neben Molybdänsäure (C. Friedheim u. R. Meyer) 78.
- Z.**
- Zink**, Best. als Oxyd (H. S. Warwick) 290.
- elektrolyt. Best. (H. S. Warwick) 290.
- Einfl. der Verdünnung auf die elektrolyt. Best. 296, der Temperatur auf dieselbe 269, des Polabstandes 297 (H. S. Warwick.)
- Trennung von Blei und Silber (M. E. Aubin) 333 R.
- — von Cadmium 300, von Cobalt 305, von Eisen 303, von Kupfer 299, von Mangan 299, von Nickel (H. S. Warwick) 305.
- Zinkbestimmung**, Volumetr. nach Schaffner 331 R.
- Zinkblende**, Analyse (M. E. Aubin) 333 R.
- Zinkbromid**, Siedepunkt (I und V. Meyer) 327 R.
- Zinkchlorid**, Siedepunkt (F und V. Meyer) 327 R.
- Zinkformiat**, Darst. (H. S.) 286.
- Zinkit** von Franklin, N. J. (P) 477 R.
- Zinkstaub**, Verhalten und Best. des Arsens in demselben b lösen in Säuren (H. Schurz)
- Zinn**, Best. (M. Schmidt u. H) 471 R.
- — nach W. French 390 R
- Doppelhalogenide (G. M. Richter) 463 R.
- Legierung mit Natrium (E) 387 R.
- Trennung von Arsen und durch Eisenchlorür und (J. Clark) 471 R.
- — von Antimon, Blei und Kupfer (M. Schmidt und H. Dreyer)
- Zinnchlorür**, Anwendung bei Bestimmungen zur quantitativen Flüchtigung des Arsens (H. Schmidt) 357.
- Zonenreaktionen**, s. u. Al

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

C = Citat, R = Referat.

A.

- **Ckroyd, W.**, Über ein atomistisches Farben-Kreuz 459 R.
- **Cams, Matthew. A.**, Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes 473 R.
- **ddyman, Fr. T.**, Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromwasserstoffsäure 253 R.
- **dkins, H.**, Beziehungen zwischen den Atomgewichten 384 R.
- **magat, E. H.**, Über die Bestimmung der Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe. — Die kritische Temperatur der Kohlensäure 456 R.
- **ndré, G.**, s. Berthelot.
- **ndré, G.**, Eigenschaften der Wismuthsäure 332 R.
- **rchbutt, L.**, Bestimmung der Kieselsäure im Thon 391 R.
- **rhenius, Svante**, Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte 383 R.
- Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 457 R.
- **schoff, K.**, s. Jannasch, P.
- **skenasy, P.**, und Meyer, Victor, Photochemische Notizen 459 R.
- — Untersuchungen über d. langsame Verbrennung von Gasgemischen 459 R.
- **ubin, M. Emile**, Trennung und quantitative Bestimmung von Silber, Blei und Zink in aus Bleiglanz und Zinkblende zusammengesetzten Erzen 333 R.

B.

- Bach, Robert**, Thermochemie d. Hydrazins; Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen 384 R.
- Bachmetjew, P.**, Magnetismus und Atomgewicht 325 R.
- Baerwald**, Verhalten des Molybdäns, Ammons gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.
- Bagard, H.**, Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung von zwei Elektrolyten 457 R.
- Bailey, H.**, Legierung von Zinn mit Natrium von bestimmter Zusammensetzung 387 R.
- Bakhuis Rozeboom, H. W.**, Zusammensetzung des Meerwassers an der Küste von Holland 397 R.
- Balard**, Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Oxydationsmittel 407 C.
- Barba, W. P.**, Abfiltrierung des Kohlenschwammes 391 R.
- Anwendung von Asbest beim Filtrieren 391 R.
- Barth, K.**, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure 327 R.
- Barthe, L.**, Über die Phosphate des Strontiums 464 R.
- Barthe u. Fallières**, Darstellung reiner Strontiumsalze 330 R.
- Bassett**, Tabellarische Zusammenstellung der periodischen Beziehungen der Elemente 384 R.
- Baumann, A.**, Gasvolumetrische Jod- und Säurebestimmung 260 R.
- Beck, C. R.**, s. Shenstone, W. A.
- Behrend, R.**, Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen, 457 R.

- Behrend, H., Beobachtungen über die Bildungen von Mischkrystallen 478 R.
- Bell, J. C., Analysen von Schnee aus der Nachbarschaft chemischer Fabriken und von anderen Orten 476 R.
- Benedikt, R., Bürettenschwimmer 391 R.
- Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat 392.
- und Gans, L., Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei 390 R.
- Berglund, Best. des Broms mittels Kaliumbisulfat und -permanganat 246 C, 412 C.
- Bertazzi, Kaliumpermanganat, Verh. gegen konz. Schwefelsäure 82 C.
- Berthelot, Zur Kenntnis der Überschwefelsäure und ihrer Salze 461 R.
- Neue Beobachtungen über die flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzenerde 396 R.
- und André, G., Beiträge zur Geschichte der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pflanzenerde 395 R.
- — Bestimmung der mineralischen Bestandteile der Pflanzenerde und ihre Rolle in der Landwirtschaft 395 R.
- — Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker 397 R.
- — Über den der Erde eigentümlichen Geruch 396 R.
- — Über die Natur der Schwefelverbindungen des Bodens 396 R.
- — Über die Rolle, welche der Schwefel in den Pflanzen spielt 396 R.
- — Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde 397 R.
- — Untersuchungen über die Humussubstanzen 397 R.
- Berzelius, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zur Trennung von Bromiden und Chloriden 409 C.
- Besemfelder, E., Reagensrohr zur Hervorrufung von Zonenreaktionen 473 R.
- Besson, A., Ammoniakverbindungen mit Borbromid und Borjodid 36
- Über Chlorobromide des Kohlenstoffs 254 R.
- Über die Zersetzung Phosphorpentachlorid - Ammoniak durch die Wärme, das Stickstoffphosphorchlorür und das Phosphorchlorür 462 R.
- Beyerinck, M. W., Fernwirkung wässriger Lösungen auf Wasserdunst, 383 R.
- Biggart, J. W., Die Zusammensetzung des „Hunyadi Janos“-Wassers 47
- Biltz, H., Vorlesungsversuche, Diffusion der Gase betreffend 32
- Binder, G. A., Versuche über Löslichkeit einiger Mineralien 47
- Blomstrand, C. W., Jodsäure 10
- Überjodsäure 10 C.
- Zur Kenntnis der Doppelsäure des siebenatomigen Jods 10.
- Blümcke, Ad., Labile Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider 382 R.
- De Boisbaudran, Lecoq, Untersuchungen über das Samarium 46
- Über das elektrische Spektrum Galliums 465 R.
- Böttger, Oxydirende Wirkung Ozons 82 C.
- Borchers, W., Verwendung elektrischen Stromes für trockene metallurgische Proben 334 R.
- Bourgeois, M. Léon, u. Traube, Künstliche Darstellung des Dolo- 330 R.
- Brandhorst u. Kraut, Phosphorwolframate 426 C.
- Bremer, H., s. Krüfs, G. u. H.
- Brun, E., Verbindungen von Kupferjodür mit Ammoniumthiosulfat 46
- Bunte, H., Wertbestimmung Kohle 393 R.

Burgemeister, A., Gasapparat für
Laboratorien 391 R.

C.

- Cammerer, Verhalten des Wasserstoff-
superoxyds gegen Molybdänsäure 51 C.
- Carlgren, O., u. Cleve, P. T., Über
einige ammoniakal. Platinverb. 64.
- Carnegie, Kritik der Jodbestimmung
nach Dufois 412 C.
- Carnot, A., Bestimmung des Fluors
in fossilen und nicht fossilen Knochen
475 R.
- Über den Fluorgehalt verschiedener
natürlicher Phosphate 477 R.
- Über die Bestimmung des Fluors
472 R.
- Untersuchung von Antimonmine-
ralien 398 R.
- Causse, M. H., Zersetzung des An-
timontrichlorides in gesättigten Lö-
sungen von Chlornatrium 256 R.
- Löslichkeit des Tri- und Bicalcium-
phosphats in Lösungen von Phosphor-
säure 330 R., 386 R.
- Über das saure Antimonit des Brenn-
katechins 466 R.
- Cavazzi, Best. von Brom neben
Chlor durch Barymsuperoxyd und
Schwefelsäure 410 C.
- McCay, L. W. Notiz über einen
qualitativen Nachweis des Chroms
470 R.
- Chenevel, M. L., Über die Bestimmung
des Stickstoffs in den Nitraten, den
Äthern der Salpetersäure und den
Nitroderivaten nach der Methode
von Kjeldahl 472 R.
- Charpy, G., Über die Bestimmung des
chemischen Gleichgewichts in Lö-
sungen 457 R.
- Über die Dichtigkeiten wässriger
Lösungen 457 R.
- Bestimmung des Zustandes gelöster
Salze aus dem Studium der Kon-
traktion 326 R.
- Le Chatelier, H., Gleichgewicht
chemischer Systeme bei ungleich-
förmigem Druck 382 R.
- Christensen, Odin T., Rhodanchrom-
ammoniakverb. 141 C.
- Chrustschow, K. D., Über das
Vorkommen des Germaniums im
Samarakit 465 R.
- Clarke, F. W., s. Schneider, E. A.
- Clarke, F. W., u. Schneider, E. A.,
Versuche über die Konstitution
einiger Glimmer und Chlorite 343.
- Clarke, F. W., Tschermaks Theorie
der Chloritgruppe und ihre Alter-
native 264.
- Clark, J., Trennung von Arsen,
Antimon und Zinn 471 R.
- Classen, A., Zusammensetzung des
Berlinerblaus 212 C.
- Claus, Einw. von Cyanquecksilber auf
kupferhalt. Palladiumlösungen 222 C.
- Verhalten der Rutheniumverb.
gegen Schwefelwasserstoff 217 C, der
Rhodiumverb. gegen Schwefelwasser-
stoff 218 C, der Osmiumverb. gegen
Schwefelwasserstoff 218 C.
- Cleve, s. Carlgren.
- Cleve, Chromodiaminrhodanid-Rho-
danammonium, Konst. desselben 127 C.
- Jodoplatindiaminverb. 65 C.
- Colefax, A., Veränderung einer an-
gesäuerten Natriumthiosulfatlösung
bei Belassung der Zersetzungspro-
dukte in der Lösung 328 R.
- Colon, Einwirk. von Salzsäure unter
Druck auf Silber, Platin, Gold
244 C.
- Coloman, J. B., u. Granger, J. D.,
Die maßanalytische Bestimmung von
phosphorsaurem Kalk mit Uranlösung
470 R.
- Corleis, E., Molybdängeh. der Wol-
framsäure 76 C.
- Courtonne, M. H., Unveränderliche
Titerflüssigkeit zur Härtebestimmung
des Wassers 259 R.
- Crofs, C. F., Chromosulfate 388 R.

- Culloch, Bestimmung des Jods in Jodiden durch Kaliumpermanganat 409 C.
— Bestimmung von Brom neben Chlor und Jod 410 C.

D.

- Dambergis, A. K., Mineralquellen von Aedepsos 259 R.
Davis, G. E., Über die Leuchtkraft des Leuchtgases 474 R.
Debray, Phosphormolybdänsäure 424 C.
Dechan, Trennung der Halogene mittels Kaliumbichromat u. Schwefelsäure 411 C.
Delebecque, s. Duparc.
Denigès, M. G., Molybdänsäurereaktion auf Wasserstoffsperoxyd, 261 R.
van Deventer, Ch. M., u. van de Stadt, H. J., Theorie der Löslichkeitskurve 257 R.
Dewar, Chemische Arbeiten Faradays in Beziehung zur modernen Wissenschaft 382 R.
Ditte, A., Über Metallborate 254 R.
Donath, Trennung der Halogene durch Chromsäure 411 C.
Drechsel, Phosphorwolframate 426 C.
Dreyer, H., s. Schmidt, M.
Duflos, Zersetzung der Jodide durch Eisenchlorid und Bestimmung des Jods 412 C.
Dumas, Reindarstell. der Metalle aus Chloriden 240 C.
Dunnington, F. P., Verteilung von Titanoxyd auf der Erdoberfläche 387 R.
Duparc u. Delebecque, A., Über das Wasser und den Schlamm der Seen von Aiguebelette, Paladru, Nantua und Sylans 476 R.
Dupré, s. Golfier Besseyre.

E.

- Eckelt, J. L. C., Flußsäure-Transportgefäße 391 R

- Emich, F., Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd 460 R.
— Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd 460 R.
— Zum Verhalten des Stickoxydes höherer Temperatur 459 R.
— Zur Darstellung des Stickoxydes 459 R.
Esop, J. V., Sulfoeyan des Leuchtgases; Bildung und Verarbeitung 394 R.
Etz, P., s. Jannasch, P.
Eversched, F., s. Green, A. G.
Ewan, T., Über die Absorptionsspektren einiger Kupfersalze in wässriger Lösung 457 R.

F.

- Fairley, F., Über die Verunreinigungen des Leuchtgases 474 R.
— Verh. der Chromate gegen Wasserstoffsperoxyd 51 C.
Fallières, s. Barthe.
— Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.
Farnsteiner, K., Zur analytischen Bestimmung der Schwefelsäure 390 R.
Fehling, Konzentration des Bromgehalts bei Gegenwart von Chloriden 409 C.
Kubierschky, K. und Feit, W., Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen aus Carnallit 385 R.
Feufsnier, Untersuchung der Spektren von Salzlösungen 114 C.
Field, E., Chromsäure 466 R.
Figuiet, Bestimmung des Broms in Bromiden mittels Chlorwasser 408 C.
Finkener, Einfluss von Bromiden auf die Bestimmung der Jodide mittels Jodsäure und von salpetriger Säure auf Chloroform 411 C.

- Finkener**, Einfluss von Chloriden auf die Bestimmung von Jodiden mittels titrierten Chlorwassers 408 C.
- Bestimmung des Jods in Jodiden durch Chlorwasser und Kaliumbromid 408 C.
- Einfluss von Fremdkörpern auf die Brombestimmung nach Figuier 408 C.
- Flavitzky**, Beziehungen zwischen den Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen 252 R.
- Fleurent**, E., Einwirkung von Cyankalium auf ammoniakalisches Kupferchlorid 468 R.
- Fock**, A., Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung 325 R.
- Frster**, F., s. Mylius, F.
- Frster**, O., Bildung und Verhalten des Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke 258 R.
- Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode 390 C.
- Fourcroy** und **Vauquelin**, Verhalten des Cyankaliums gegen Palladiumsalze 222 C.
- Frankel**, L. K., Oxydation von Metallarseniden durch den elektrischen Strom 387 R.
- Freyer**, F., und **Meyer**, Victor, Siedepunkt des Chlor- und Bromzinks und Entzündungstemperatur des Knallgases 327 R.
- Fremery**, Arsenwolframate 425 C.
- French**, W., Bestimmung von Gold, Zinn und Cadmium in Legierungen 390 R.
- Frenkel**, Mich., Beiträge zur Kenntnis der Palladiumverbindung. 216.
- Fresenius**, Jodbestimmung durch salpetrige Säure, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff 410 C.
- Einfluss von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen auf die Brombestimmung nach Figuier 408 C.
- Friedel**, G., Über eine neue Veröffentlichung, den Melanophlogit betreffend 477 R.
- C., u. **Sarasin**, E., Über die künstliche Darstellung verschiedener Mineralien 477 R.
- Friedheim**, C., s. **Rosenheim**, A.
- Friedheim**, C., Auffass. der komplex. Salze; Krit. von Blomsstrand 19.
- **Vanadinsäure**, C., Trennung von Wolframsäure 79 C.
- C., und **Meyer**, Richard, Üb. d. Herst. molybdänfreier Wolframate 76.
- — Über die quant. Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod 407.

G.

- Gal**, J., Über den aus Schwefeldampf erhaltenen weichen Schwefel 461 R.
- Gans**, L., s. **Benedikt**, R.
- Gay-Lussac**, Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren gegen Oxydationsmittel 407 C.
- Gibbins**, B. H., Über die Glasersche Methode zur Bestimmung von Eisen und Aluminium 389 R.
- Gibbs**, Arsenwolframate 425 C.
- **Phosphorwolframate** 424 C.
- Gilpin**, J. E., Versuche mit Merkurhypochlorosulphit 465 R.
- Gladstone**, Untersuchung der Farbenänderung von Salzlösungen auf spektralanalytischem Wege 113 C.
- Godeffroy**, Lösl. der Cäsiumsalze 100 C.
- Golfier-Besseyre** und **Dupré**, A. F., Unters. der Jodide mittels Chlorwasser 408 C.
- Gooch**, Trennung der Halogene 144 C.
- und **Brownig**, Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom durch Kaliumarseniat und Schwefelsäure 411 C.
- und **Ensign**, Bestimmung von

- Brom neben Jod durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure 411 C.
- Gooch und Hart, T. S., Spektroskopische Entdeckung und Bestimmung von Kalium 389 R.
- und Mar, Bestimmung von Jod neben Chlor durch salpetrige Säure und Schwefelsäure 410 C.
- Gorgen, M. A., Über die Zersetzung des Silberpermanganates und über eine besondere Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Silberoxyd 468 R.
- Gowan, G. Mc., Jodometrische Bestimmung von Chlorsäure in Chloraten 260 R.
- Grange, Trennung des Jods von Chlor und Brom durch Untersalpetersäure 410 C.
- Granger, J. D., s. Coloman, J. B.
- Green und Evershed, F., Methode zur Bestimmung von salpetriger Säure 390 R.
- Grittner, A., Quantitative Trennung der Barytgruppe 261 R.
- Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen 328 R.
- Grofse, Berechnung der Lichtstärke eines Nicholschen Prismas 108 C.
- Grofser, P., Zinkitkrystalle von Franklin, N. J. 477 R.
- Groth, P., Krystallform der Platinmetalle 220 C.
- Guenez, E., Über die Darstellung und die Eigenschaften des Arsencyanürs 465 R.
- Guntz, Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen und Mangan 257 R.
- Die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen 468 R.
- Über einige Eigenschaften des Mangans 466 R.
- Über die mutmaßliche Anwesenheit von Kohlenoxydeisen in gewissen Beleuchtungsgasen 474 R.
- H. Haack, K., Trennung der Phosphorsäure von Quecksilber Bestimmung von Salpetersäure sowie Natrium bei Geger Quecksilber und Phosphorsäure 391 R.
- Haase, C., Rückschlagventile Wasserstrahl-Luftpumpen 469 R.
- Habermann, J., Über einige chemische Versuche und 469 R.
- Herstellung bas. Kupfersulfat 469 R.
- Hampe, W., Gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Antimon den galvanischen Strom 390 R.
- Chloratmethode 389 R.
- Sauerstoffgehalt ungerösteter Chlorate 392 R.
- Hart, T. S., s. Gooch, F. A.
- Hartley, W. N., Einwirkung der Wärme auf Lösungen von Kupfersalzen 259 R.
- Hafsreidter, V., s. Prost, I.
- Henrich, F., Über die von aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten 457 R.
- Heräus, W. C., Erfahrung mit Schwefelsäure-Konzentrationen aus Platingoldkombinationen im Betrieb 475 R.
- Herty, Ch. H., Über die Drogen des Bleis 463 R.
- Heumann, Ozon aus Kaliumpermanganat 82 C.
- Hillebrand, W. F., und Meyer, W. H., Isomorphismus und Zusammensetzung von Thoriumuranyl-Sulfat 251 R.
- Himly, Kaliumgoldcyanür, Verhalten gegen Salzsäure 228 C.
- Hüfner, Polarisationsmethode des Spektrophotometer älterer Art — neuerer Art 108 C.
- Hundeshagen, Fr., Molybdänsäure Überführung in Molybdänsäure

- Holverscheidt, Best. der Vanadinsäure durch Salzsäure und Kaliumbromid 313 C.
Hof, J., Keramohalit von Tenerifa 477 R.
van't Hoff, J. H., Zur Theorie der Lösungen 457 R.
Holleman, A. F., Die Prüfung von Platinchlorid auf Reinheit 470 R.

J.

- Janinasch, P., Einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes 261 R.
— und Aschoff, K., Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien 261 R.
— — Eine neue direkte Trennung von Chlor, Brom und Jod 144, 245, 412 C.
— — Über die quantitative Trennung von Jod und Chlor auf dem Wege direkter Fällung durch Thalliumsulfat 248.
— und Etz, P., Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom 261 R.
— — Quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromstrom 333 R.
— und Wasowicz, V., Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrom bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd 261 R.
Jean, Ferdinand, und Trillat, Zur Bestimmung des Kaliums 389 R.
Jngle, H., s. Smithells, A.
Jørgensen, Kaliumtrijodid 85 C.
— Jodoplatindiamin-Verbind. 65 C.
Johnson, Kaliumtrijodid 85 C., 98°C., 99 C.
— Kaliumdijodidcyanid 98 C.
— Ammoniumtrijodid 98 C.

- Joly, A., Einwirkung von Chlor auf Ruthenium 257 R.
— Über die Bestimmung des Schmelzpunktes von Mineralien 398 R.
Jones, Ch., Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber 470 R.
Jones, J., Zersetzung von titanhaltigen Mineralien 387 R.

K.

- Kayser, H., Linienspectra der chemischen Elemente und das Mendelejew'sche System 384 R.
Kehrmann, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren 423.
— Konst. der Luteophosphorwolframsäure 25 C.
— Arsenwolframate 425 C.
Kistiakowsky, W., Verhalten der Doppelsalze in Lösungen 404 C.
Klapp, P., Über die Darstellung reiner wasserfreier kristallisierter Sulfate auf trockenem Wege 467 R.
Kolotow, S., Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres 476 R.
Kofsmann, Chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken 394 R.
Kraut, s. Brandhorst.
Kraut, K., H. E. Davies' aus essigsaurer Lösung ausgeschiedener phosphorsaurer Kalk 386 R.
Krüfs, G. und H., Beitr. zur quantitat. Spektralanalyse 106.
— Über den Einfluß der Temperatur gefärbt. Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben 112.
— Spektrophotometer nach Vierordt, verbesserte Form desselben 122.
— und Moraht, H., Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden 399, Abhängigkeit des Lichtabsorptionsvermögens von der Konzentration der Lösungen 401 C.

- Krüfs, G. und H., und Moraht, H., Herstellung reiner neutraler Eisenchloridlösungen 403.
 — Herstellung reinen Kaliumrhodanids 403.
- Krug, W. H., Über die Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure 475 R.
- Krutwig, Trennung von Jodiden u. Chloriden durch Schmelzen mit Kaliumbichromat 411 C.
- Kubierschky, K., s. Feit, W.
- Kunz, G. F., und Weinschenk, E., Meteoritenstudien 334 R.
- Kwasnik, H., Verhalten des Baryum-superoxyds gegen Metallsalze 255 R.
- L.**
- Lachowicz und Bandrowski, Verhalten des Dimethylanilins gegen Kupfersulfat 405 C.
- Lang, O., Ordnung der Eruptivgesteine nach ihrem chemischen Bestande 334 R.
- Lapicque M. L., Kolorimetrische Bestimmung des Eisens 333 R.
- Lauenstein, K., Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren 457 R.
- Lebeau, Bestimmung von Jodiden neben Chloriden und Bromiden mit Schwefelkohlenstoff, Indigschwefelsäure und Bromwasser 409 C.
- Lecarme, Titanwolframate 425 C.
- Leert, F. H. van, s. Lobry de Bruyn.
- Lellmann, Eug., und Grofs, Herrm., Best. der Affinitätsgrößen der Basen auf spektrophotometr. Wege 105 C.
- Lenssen, Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Jod 413 C.
- Lescoeur, H., Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen 383 R.
- Lessen, van, Tripelsalz der salpetrigen Säure, $PbCuK_2(NO_2)_6$, 387 R.
- Lévy, L., Zur Kenntnis des Titans 386 R.
- Lewes, V. B., Die Leuchtkr. Gasflammen 474 R.
- Linder, S. E., s. Picton, H.
- Linder, S. E. und Picton, H. einige Metallhydrosulfide, 322
- Lobry de Bruyn, C. A., A mit dem sich die Dampf-] indirekt bestimmen läßt, 391
 — Bestimmung des Schwefels i kupfer 392 R.
 — Explosionsfähigkeit des Amm nitrates 393 R.
- Leert, F. H. van, Titrim Bestimmung des Kupfers na Methode von De Haën 389 R
- Löwig, Verhalten des Bromv stoffs gegen Oxydationsmittel
- Lorimer, William S. und S Edgar F., Bestimmung des gewichts des Cadmiums 364.
- Losanitsch, S. M., Analyse d teoriten von Jelica 397 R.
- Luckow, Malsanalytische Bestimr und analytische Trennungs-Met mit Ferro- und Ferricyankaliur Beitrag zur näheren Kenntni Ferro- und Ferricyanmetalle :
- Ludwig, E., Neue Chloritans 477 R.
- Lunge, G., Analyse von Natrium 389 R.
 — Dichte von Schwefelsäurelös 382 R.
 — Einwirkung verschiedener Fl keiten auf Aluminium 393 R.
 — und Marchlewski, M., V derung des spez. Gew. von Sal säure durch einen Geh. an I salpetersäure 260 R.
 — — Über den Einfluß der Unt petersäure auf das Volumege der Salpetersäure 461 R.
 — und Schmid, E., Verwendb des Aluminiums zu Feldflaschei anderen Gefäßen 258 R.
- Luzi, W., Allotropie des amoi Kohlenstoffs 385 R.

, Neue Mitteilungen über
stoff 254 R.

M.

ni, C., Quantitative Spektral-
zur Ermittlung der Reaktion
a Ferrisalzen und löslichen
iden 399 C., Abhängigkeit
itabsorptionsvermögens v. d.
tration 401 C.

, E., Über einige krystalli-
borate 329 R.

id, Konzentration des Brom-
s bei Gegenwart von Chloriden

owski, L., s. Lunge, G.

n über die verschieden ge-
Salpetersäuren 368.

Sachs, J., Eine neue Bil-
weise basischer Kupfersulfate

ac, Kieselwolframate 423 C.

ié, M. E., Studie über die
iumchromate zum Zwecke
arstellung von Ammonium-
yd (oder Trihydrazinen) 387 R.
ne, Direkte Vereinigung des
offs mit den alkalischen Erd-
n 255 R.

stoffverbindungen von Baryum
trontium 255 R.

instoffbaryum 330 R.

Wildermann, Austausch von
und J zwischen anorganischen
organischen Halogenverbin-
1 252 R.

Absorptionsspektren von Salz-
en, deren Abhängigkeit v. d.
eratur 114.

e, W. H., s. Hillebrand, W. F.
lejew, Natur des Kaliumtri-
99 C.

Richard, s. Friedheim, Carl.
Victor, s. Askenasy, P.

eyer, Fr.

Konzentration des Bromgehalts
egenwart von Chloriden 409 C.

Moissan, H., Bestimmung einiger
physikalischer Konstanten des Fluors
253 R.

— Über die Darstellung des Borjodids
465 R.

— Darstellung amorphen Bors 329 R.

— Eigenschaften des amorphen Bors
384 R.

— Einwirkung der Alkalimetalle auf
Borsäure; kritisches Studium der
Verfahren zur Darstellung amorphen
Bors 328 R.

Moore, B., Reaktionsgeschwindigkeit
in Mischungen isohydrischer und
nichtisohydrischer Lösungen von
Säuren 382 R.

Moore, Th., Bestimmung von Cobalt
in Manganerzen 392 R.

Morah, H., Über eine neue Methode
der Titration von Eisenoxysalzen
211.

Morel, M. J., Über ein neues Hydrat
des Kaliumkarbonats 329 R.,

Morland, Über die Einw. v. Ka-
liumbichromat auf schmelz. Rhodan-
ammonium 126 C.

Moride, Jodbest. mittelst salpetriger
Säure, Schwefelsäure und Benzol
410 C.

Muntz, A., Ammoniakgehalt im Regen-
wasser und in der Atmosphäre 260 R.

Mylius F., und Förster, F., Beur-
teilung der Glasgefäße zu chemischem
Gebrauche 259 R.

— — Herstellung und Beurteilung von
reinem Platin 332 R.

— — Kolorimetrische Eisenbestim-
mung 400 C.

N.

Naumann, Alex., Rückverwandlung
von Wärme in haltbare chemische
Energie durch Erzeugung von
Wassergeneratorgas und von Kohlen-
dioxidgeneratorgas 326 R.

Nernst, W., s. Tamman, G.

— Löslichkeit von Mischkrystallen
325 R.

- Neumann, G., Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen 468 R.
New, C. H., Die Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas 474 R.
Newmann, s. Salazar.
Nordenskjöld, Otto, Über die Rhodanide einiger ammoniak. Chromverb. 126.

O.

- Ochsenius, C., Über die Bormio-Thermen und eine Art von Dolomitbildung 478 R.
Off, s. Richmond, H. D.
Ouvrard, L., Stickstofflithium 255 R.

P.

- Parmentier, F., Über einen neuen Fall anormaler Lösung. Gesättigte Lösungen 457 R.
— Über das flammenlose Licht des Leuchtgases 469 R.
— Chlorosulfid und Bromosulfid des Bleis 331 R.
Paulenc, C., Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride. Darstellung des wasserfreien Nickel- und Cobaltkaliumfluorides 467 R.
Péchar, E., Quantitative Bestimmung von Molybdän 262 R.
— Verhalten des Kaliumtri- und Ammonmolybdates gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.
— Phosphorwolframate 426 C.
Péligot, Reduzierbarkeit der Metallchloride 240 C.
Penfield, S. L., s. Wells, H. L.
— Natur des Amblygonits 341 C.
Permann, Dampfdichte d. Jods 283 C.
Pfeiffer, H., Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit 456 R.
Phipson, T. L., Notiz über die gelben Krusten der Fumarole des Vesuvkraters und das neue Vesbium 466 R.
Phipson, Explosion von F die zur Aufbewahrung von dienen 385 R.
Piccini, A., Einw. von Wasser-superoxyd auf einige Fluor-Oxyfluoride 51 R.
Pichering, S. U., Herst. l. Kupfersulfate 406 C.
— Kontraktion beim Vermischen Schwefelsäure mit Wasser 2
— Kryoskopisches Verhalten solcher Lösungen 383 R.
Pictet, R., Studium physikalischer und chemischer Erscheinungen dem Einflusse sehr niedriger Temperaturen 456 R.
Pictou, H., s. Linder, S. E.
— physikalische Beschaffenheit Lösungen von Sulfiden 326]
— und Linder, S. E., Lösung Pseudolösung 326 R.
Pisani, F., Mineralogische Lösungen 397 R.
Planck, Max, Zur Theorie Diffusion und Elektrolyse 38
Playfair, J., Herstellung von den 394 R.
Pliny, C., Über einige Doppelgenide des Wismuts 464 R.
Prost, E., u. Hafsreidter, volumetrischen Zinkbestimmung Schaffner 332 R.
Potilitzin, A., Über die Spunkte anorganischer Körper eine neue manometrische Methode der Schmelzpunktbestimmung
Pullinger, W., Über Platchlorid 469 R.

R.

- Rammelsberg, C., Beurteilung Wert von Mineralanalysen 3

- Raoult**, Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter wässriger Lösungen; Anwendung auf Rohrzucker 259 R, 326 R.
- Recoura**, A., Chromschwefelsäure und metallische Chromsulfate 387 R.
— Über einen isomeren Körper des Chromsesquioxidsulfates 388 R.
- Reichardt**, Kritik d. Jodbestimmung nach Duflos 412 C.
- Reid**, A. F., Verbesserungen an Büretten 391 R.
- Reimann**, Bestimmung des Broms in Bromiden mit Chlorwasser und Chloroform 408 C. Best. des Jods und Broms mit denselben Körpern 408 C.
- Reinecke**, Einw. s. schmelzendem Rhodanammonium auf Kaliumbichromat 126 C.
- Reinige**, Bestimmung von Jodiden mittels Kaliumpermanganat 409 C.
- Reis**, M. A., Beitrag zur Chemie der Thomasschlacke 394 R.
- Remsen**, Jra, Untersuchungen über Doppel-Halogensalze 412 R.
- Retgers**, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus 478 R.
— Zersetzung des Kaliummanganats durch Ammoniumsalze 388 R.
- Reychler**, Max, Osmotischer Druck und Elektrolyse; Konstitution der Salzlösungen 383 R.
- Riban**, M. J., Kolorimetrische Bestimmung des Eisens 389 R.
— Rhodaneisenspektrum 399 C.
- Richards**, J. W., Spez. Wärme des Aluminiums 386 R.
— Th. W., Untersuchung über das Atomgew. des Kupfers 150.
- Richardson**, G. M., Über die Doppelhalogenide des Zinns 463.
- Richmond**, H. D., u. Off, Masrium, ein neues Element 386 R.
- Biffault**, Verh. des Magnesiumphosphats b. Trocknen 307 C.
- Roberts-Austen**, W. C., Über einige Eigenschaften der Metalle und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz 457 R.
- Röher**, R., Gasbrenner 391 R.
- Rösing**, B., Bleiverarbeitung in der Bessemerbirne 394 R.
- Röföler**, Trennung von Palladium und Platin 226 C.
- Roger**, Anwend. der Jodsäure zur Bestimmung der Jodwasserstoffsäure 411 C.
- Rosenheim**, A., u. Friedheim, C., Neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure 313.
- Rousseau**, G., Gewässerte Kaliummanganite 256 R.
— und Tite, G., Über ein Nitrosilikat des Silbers und die Existenz einer Nitrokieselsäure 332 R.
— — Über ein Cadmiumsilikat 464 R.
— — Über einige basische Nitrate 467 R.
- Rouvier**, G., Die Bindung von Jod durch Stärke 472 R.
- Rosenbusch**, H., Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges 476 R.
- Rubricius**, H., Manganbestimmung in den verschiedenen Eisensorten 392 R.
- Rüdorff**, Fr., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 470 R.
- Rümp**, L., Versuche betreffs Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein und desselben Stücks Stahl während der mechanischen Bearbeitung desselben 474 R.

S.

- Salazar und Newmann**, Über die Haltbarkeit der Schwefelwasserstofflösungen 462 R.
- de St. Gilles**, Péan, Oxydation von Jodiden durch Kaliumpermanganat 409.
- de St. Martin**, L., Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür 472 R.

- Sarasin, E., s. Friedel, C.
Sauer, E., s. Weber, R.
Saulmann, W., Filtrier- und Dekantierapparat 391 R.
Saunders, Ch. E., Über einige Doppelhalogenide des Antimons 463 R.
— Über einige Doppelhalogenide des Mangans 463 R.
Schaffner, Zersetzungsprod. des Magnesiumphosphats 307 C.
Schall, C., Dampfdichtebestimmungsmethode unter stark vermindertem Druck 259 R.
Scheibler, Phosphowolframate 424 C.
Scheurer-Kestner, Einw. v. Kohlenstoff auf Natriumsulfat bei Gegenw. von Kieselsäure 258 R.
— Konzentration der Schwefelsäure in aus Gußeisen und Platin kombinierten Apparaten 393 R.
— Zersetzung der schwefligen Säure durch Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen 327 R.
— Einwirkung der Kohle auf die Alkalisulfate bei Gegenwart von Kieselsäure und Verhalten der schwefligen Säure zu Kohle. Anwendung auf die Darstellung des Wasserglases und des Glases 392 R.
Schjerning, H., Beiträge zur Chemie des Mangans 466 R.
Schierholz, C., Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor 471 R.
— Zerlegung von Bromiden durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat 412 C.
Schiff, H., Farbenänderungen von Salzlösungen b. Erhitzen 113.
Schmid, E., s. Lunge, G.
Schmidt, F. W., Lässt sich Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen? 353.
Schneider, E. A., s. Clarke, F. W.
— Reindarstellung des Silber-Hydroxids 388 R.
— Über einige Organosole 389 R.
— und Clarke, F. W., Einwirkung des Salmiaks bei Dissoziatperatur auf Silikate 398 R.
Schneider, Fällung des Pa durch Quecksilber 223 C.
— L., Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles 474 R.
— Chem. Unters. des Stahls 2
Schmidt, M., und Dreyer, I die quantitative Trennungstimmung von Zinn, Antimon, Kupfer in Legierungen bezw. 471 R.
Schönbein, Farbenänderung von Salzlösungen b. Erwärmen
Schöneis, W., Beitrag zur Reinigung des Aluminiums in u. s. w. 475 R.
Schönn, Verh. der Molybdän gegen Wasserstoffsperoxyd
Schottländer, P., Unters. i Metalle der Cerguppe 256 R
Schott, Über die Ausdehnung in Gläsern und über Verbundgläser
Schreinemakers, F. A. H., Gewicht des Doppelsalzes von Blei und Jodkalium in wässriger Lösung 251 R.
Schütt, F., Bestimmung der Brechungsindexrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen der 384 R.
Schützenberger, Verflüchtigung von Nickels unter dem Einfluß des Wasserstoffs 243 C.
— Einige Thatsachen zur Geschichte der Chemie des Nickels 467.
— Beitrag zur Geschichte der Kohlenstoffverbindungen 465
Setchénow, Einwirkung der Kohlensäure auf Lösungen von Salzen starker Säuren 253 R.
Shenstone, W. A., Notiz über die Adhäsion des Quecksilbers an Glas bei Gegenwart von Halogenen
— und Beck, C. R., Über die Chlorür- und seine Anwendung in der Chlorentwicklung 469 R.

- Bields, J.**, Occlusion von Wasserstoff durch Blei 387 R.
— Über die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd 387 R.
- Binners, S.**, Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen einiger Metallchloride 457 R.
- Smith, Edgar F.**, Einwirkung von metallischem Molybdän und Wolfram auf Lösungen von Silber, Gold u. and. Metallen 360.
— s. Lorimer, William S.
— und Wallace, D. L., Elektrolytische Trennungen 333 R.
— und Beadbury, R., Trennung der Molybdänsäure und Wolframsäure 76 C.
- Mithells, A.**, Notiz über die Struktur leuchtender Flammen 474 R.
— und Jugle, H., Struktur und Chemie der Flammen 473 R.
- Sodeau, W. H.**, Beständigkeit von Silbersulfit 389 R.
- Sprenger**, Phosphorwolframate 426 C.
- Spring, W.**, Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur 240.
- van de Stadt, H. J.**, s. van Deventer, Ch. M.
- Stegelit, P.**, Heber zum Angiessen 391 R.
- Stoklassa, Jul.**, Studien über das Monomagnesiumphosphat 306.
- Stolle, E.**, Massanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen 390 R.
- Stortenbecher**, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.
- T.**
- Tammann G.**, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphorsäure 462 R.
— Zur Messung osmotischer Drucke 332 R.
- Tammann, G.**, und Nernst, W., Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird 252 R.
- Terreil, A.**, Analyse eines farbigen Thones aus Brasilien 476 R.
- Thaddeef, K.**, Bemerkungen über einige Reaktionen zum Bestimmen der Mineralien 476 R.
- Thiele, E.**, Dampfdichtebest. von Jod in verschiedenen Atmosphären 277.
- Thörner, W.**, Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen und Stahl 475 R.
- Thomson**, Dissoziation des Joddampfes 283 C.
- Thorpe**, Phosphortrioxyd, Darst. 5.
— Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung des Phänomens von Kohlenstaubexplosionen 318.
- Thorpe, T. E.**, und Tutton, A. E., Über Phosphoroxysulfid 5.
- Tite, G.**, s. Rousseau, G.
- Topf**, Kritik der Jodbestimmung nach Duflos 412 C.
- Traube, H.**, Molybdän in Wolframaten 76 C.
— s. Bourgeois M.
- Traube, J.**, Kryoskopische Mitteilungen 383 R.
- Traube, M.**, Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels 254 R.
- Trillat, s. Jean, Ferd.**
- Tschermak**, Chloritgruppe 264 C.
- Tutton, A. E.**, s. Thorpe.
- V.**
- Varet, M. Raoul**, Einwirkung der Metalle auf in organischen Flüssigkeiten gelöste Salze 383 R.
— Cyanverbindungen des Magnesiums 386 R.
- Vauquelin, s. Fourcroy.**
- Vierordt**, Methode d. spektrometr. Messung mit symmetr. Doppelspalat 104 C.

Voorhees, E. B., Bericht über die Bestimmung des Stickstoffs 390 R.
Vortmann, Brombestimmung mittels Bleisuperoxyd und Essigsäure 247 C., 410 C.

W.

Wallace, D. L., s. Smith, Edgar F.
Wanklyn, J. A., Für Gase und Flüssigkeiten allgemein gültiges Gesetz 382 R.
Warren, H. N., Verbesserte Form einer Induktions-Rolle für spektroskopische Beobachtungen 391 R.
— Aluminiumsulfid 386 R.
— Zersetzung und Analyse von Ferrochrom 392 R.
Warwick, Hill Sloane, Elektrolyse von Metallformiaten 285.
Wasowicz, V., s. Jannasch, P.
Wdowiszewski, H., Phosphorbestimmung im Stahl 392 R.
Weber, R., und Sauer, E., Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases 288 R.
Weibull, Mats, Krystallform und Konstitution der Arsenkiese 331 R.
Wells, H. L., und Penfield, S. L., Über eine Reihe von Trihalogenverb. d. Cäsiums 85.
Wells, H. L., Wheeler, H. L. und Penfield, S. L., Trihalogenverb. des Rubidiums und Kaliums 442.
Weinschenk, E., s. Kuntz, G. F.
Weifs, Zerlegung von Bromiden durch

Kaliumpermanganat und Eisenoxydsulfat 412 C.
Wense, W., Bestimmung des Kaliums als Perchlorat 391 R.
Werther, Verhalten des Vanadate u. Molybdate gegen Wasserstoffsuperoxyd 51 C.
Wheeler, H. L., s. Wells, H. L.
White, Zerlegung von Bromiden durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat 412 C.
Wiedeburg, O., Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse 325 R.
Wiedemann, Veränderlichkeit der Farbe der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff und Fettsäureäthern 113 C.
Wilm, Th., Palladiumoxydul 256 R.
— Vorlesungsversuch 257 R.
Winkler, Cl., Ein Vorlesungsversuch 82.
— Fabrikmäßige Darstellung der Leichtmetalle 394 R.
Winkler, L. M., Gesetzmäßigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten 325 R.
Wollaston, Palladiumcyanür zur Best. des Palladiums 222 C.

Z.

Zeit, Lichtmenge die von einem Silberspiegel reflektiert wird 107 C.
Zimmermann, R., Genaue Schnellmethode zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen 475 B.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag,
F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala,
J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London,
A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport,
W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover,
G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, F. Mauro-Neapel,
D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London,
L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Rom, H. E. Roscoe-London,
K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London,
Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

Zweiter Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1892.

H. L. WELLS, Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide	
S. L. PENFIELD, Über die Krystallographie der Cäsium-Mercuri-Halogenide Mit 32 Figuren im Text	
KARL SEUBERT und M. ELTEN, Über Thallosulfit	
H. L. WHEELER, Über einige Alkali-Jodate. Mit krystallographischen Notizen von S. L. PENFIELD. Mit 2 Figuren im Text	
M. CAREY LEA, Über die Bestimmung und Entwässerung des Silberoxyd	
G. LUNGE und ERNST SCHMID, Methode zur Bestimmung eines Sauer gehaltes in Blei. Mit 2 Figuren im Text.....	

Referate 108.

Bücherschau



Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen.

Von

FRANZ FREYER und VICTOR MEYER.

Während unter analogen organischen Halogenverbindungen die Chloride stets den niedrigsten, die Jodide den höchsten Siedepunkt zeigen, verhalten sich die schwer flüchtigen anorganischen Halogensalze gerade umgekehrt. Das Kaliumjodid ist bekanntlich leichter flüchtig als Kaliumbromid, dieses wiederum leichter als Kaliumchlorid; dagegen gleichen die leichter flüchtigen anorganischen Verbindungen in Bezug auf die Abstufung der Siedepunkte wiederum den organischen, wie ein Blick auf folgende Zusammenstellung zeigt. Es siedet $B\text{Cl}_3$ bei 17° , $B\text{Br}_3$ bei 90° , $P\text{Cl}_3$ bei 76° , $P\text{Br}_3$ bei 175° , $Sb\text{Cl}_3$ bei 223° , $Sb\text{Br}_3$ bei 275° u. s. f.

Es war daher zu vermuten, dafs zwischen den leichter und den schwerer flüchtigen Körpern eine Grenze liegt, bei welcher das Flüchtigkeitsverhältnis der Halogenverbindungen sich umkehrt und die Siedepunkte nahezu zusammenfallen.

Diese Erwägung machte es wünschenswert, die Siedepunkte einiger anorganischer Chlor- und Bromverbindungen zu bestimmen.

Wir haben vor kurzem¹ mitgeteilt, dafs der Siedepunkt des Chlorzinks bei 730° , der des Bromzinks bei 650°C . liegt; hier gilt also ein Verhältnis ähnlich wie bei den Alkalisalzen, das Bromid ist erheblich leichter flüchtig als das Chlorid.

Wir wünschten nun zu erfahren, wie sich einige Chlor- und Bromverbindungen verhalten würden, welche auf einer niedrigeren Stufe der Flüchtigkeit stehen, und haben daher vergleichende Siedepunktsbestimmungen von Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers, Wismuts und des Zinns ausgeführt.

Siedepunkt des Zinnbromürs.

Für das Zinnchlorür haben BILTZ und V. MEYER schon früher den Siedepunkt zu 606° bestimmt,² dagegen war der des

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 22 a.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 622 a; Zeitschr. physik. Chem. (1888), 2, 184.

Zinnbromürs bisher noch niemals nach einer exakten Methode bestimmt, sondern nur nach den bekannten Untersuchungen von CARNELLEY und WILLIAMS schätzungsweise zu 617—634^o ermittelt — ein Wert, welcher in diesem Falle übrigens ziemlich gut mit dem wirklichen¹ übereinstimmt.

Für eine zweckmäßige Darstellung von größeren Mengen Zinnbromür fehlte es bisher an Angaben. Dieselbe gelingt sehr leicht durch Auflösen von gepulvertem Zinn in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen zur Krystallisation. Die Angabe von LÖWIG, daß eine Lösung von Zinn in Bromwasserstoffsäure beim Eindampfen keine Krystalle gebe, sondern gallertartig erstarre, fand wir, wenigstens beim Arbeiten mit den von uns verwandten größeren Mengen, keineswegs bestätigt.

Das Zinn ($\frac{1}{2}$ —1 kg) wird geschmolzen, in einen Porzellanmörser gegossen und nach dem Abkühlen bis zum Sprödwerden pulverisiert; das erhaltene feine Pulver wird in einem Kolben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Sandbade erwärmt, solange noch eine lebhaft Wasserstoffentwicklung bemerkbar ist; dann wird die Flüssigkeit vom ungelösten Zinn abgegossen und mit etwas Zinn im Wasserbade eingedampft bis zur Bildung einer Salzhaut. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Haufwerk von gelblichen Nadeln, welche eine Verbindung von wasserhaltigem Zinnbromür mit Bromwasserstoff zu sein scheinen. Beim Liegen an der Luft verlieren sie Wasser und Bromwasserstoff und oxydieren sich dabei schließendlich zu einer weissen, unschmelzbaren Masse. Man verfährt daher, um das wasserfreie Bromür zu erhalten, am besten in der Weise, daß man die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennten Krystalle nur ganz kurze Zeit im Vakuum oberflächlich trocknet, sie dann noch feucht in einen Rundkolben bringt und nun mit freier Flamme zuerst vorsichtig, dann stärker erhitzt. Es entweicht zuerst Wasser und der mechanisch anhaftende Bromwasserstoff; nach einiger Zeit treten jedoch große Mengen des letzteren auf, offenbar durch eine bei der höheren Temperatur erfolgende Zersetzung der oben erwähnten Bromwasserstoff-Zinnbromürverbindung. Schließendlich hört alle Gasentwicklung auf, und die Masse fließt ruhig, worauf man sie entweder ausgießt oder direkt im Kolben erstarren läßt. Das Zinnbromür bildet dann eine grauweiße, strahlig krystallinische

¹ Man vergleiche in dieser Hinsicht die Auseinandersetzungen in unserer oben erwähnten Abhandlung über das Chlorzink.

Masse, die an der Luft nur wenig zerfließlich ist, ziemlich leicht schmilzt und bei höherer Temperatur ohne merkliche Zersetzung längere Zeit im lebhaften Sieden erhalten werden kann.

Eine Analyse des geschmolzenen, wasserfreien Salzes ergab folgende Zahlen:

Zur Bestimmung des Broms wurden 0.5890 g Subst. in Wasser gelöst, durch Kochen mit Natriumkarbonat das Zinn ausgefällt, das Filtrat mit Salpetersäure ganz schwach angesäuert und, nachdem die überschüssige Säure durch etwas kohlen-saures Calcium entfernt worden war, auf 200 ccm gebracht. Vom Filtrat wurden je 50 ccm mit $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung titriert. Verbrauchte Silberlösung 10.6 ccm = 0.0848 g Brom, entsprechend 57.58 % (berechnet 57.55 %).

Zur Zinnbestimmung wurden 0.3523 g in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Zinnsulfür durch Glühen unter öfterem Befeuchten mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt.

Es wurden 0.1914 g SnO_2 erhalten, entsprechend 42.73 % Zinn (berechnet 42.45 %).

Die Bestimmung des Siedepunktes geschah genau in der bei der Untersuchung des Zinkchlorids und -bromids (*Ber.* 25, 622 a) beschriebenen Weise, aber unter Benutzung eines Luftthermometers aus Glas. Die Buchstaben haben die dort angegebene Bedeutung.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Luftinhalt (A) des Apparates bei 21° C., feucht gemessen bei 21.5° und 756 mm Barometerstand: 7.47 cc.

Luftinhalt (a) des Kompensators unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.32 cc.

Eine Reihe von vier Versuchen im kochenden Zinnbromür ergab folgende Luftinhalte (H) des erhitzten Apparates:

I.	2.6 ccm
II.	2.7 „
III.	2.6 „
IV.	2.65 „

Mittel: 2.64 ccm, feucht gemessen bei 21.5° C. und 756 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators (h) unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.24 ccm. Daraus berechnet sich die Temperatur nach der Formel

$$T = \frac{V-v}{va-V\gamma}$$

zu 618.5° C.

Eine zweite Versuchsreihe ergab folgende Resultate:

Luftinhalt (A) des Apparates bei 20° C., feucht gemessen bei 20° und 749 mm Barometerstand: 7.35 ccm.

Luftinhalt (a) des Kompensators unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.31 ccm.

Luftinhalt (H) des Apparates im kochenden Zinnbromid

I.	2.63 ccm
II.	2.57 „
III.	2.58 „

Mittel: 2.59 ccm¹ feucht gemessen bei 20° C und 749 mm Barometerstand.

Luftinhalt (h) des Kompensators unter denselben Bedingungen: im Mittel 0.23 ccm. Hieraus berechnet sich $T = 619.4^{\circ} \text{C}$.

Sonach ergibt sich der Siedepunkt des Zinnbromürs als Mittel von sieben Einzelversuchen zu 619° C.

Siedepunkt des Wismutchlorids und Wismutbromids.

V. MEYER und A. KBAUSE¹ fanden den Siedepunkt des Bromids luftthermometrisch zu 453°, den des Chlorids ermittelten sie bei einem nur beiläufig angestellten Versuche zu 435 und 441° C. Letztere Bestimmung wurde nun von uns nochmals sorgfältig mit einem GEISSLERSchen, bis 460° reichenden Quecksilberthermometer, dessen Richtigkeit zuvor durch eine Siedepunktsbestimmung des Schwefels kontrolliert wurde, vorgenommen und der Siedepunkt des Wismutchlorids bei 447° C. gefunden.

Siedepunkt des Quecksilberchlorids und Bromids.

Die Bestimmungen geschahen ebenfalls mit einem GEISSLERSchen Quecksilberthermometer, welches mittelst siedendem Diphenylamin kontrolliert wurde; wir fanden den Siedepunkt des Quecksilberchlorids bei 307°, den des Quecksilberbromids bei 325°.

Sonach ergibt sich schon bei den Quecksilberverbindungen eine Abnahme der, bei analogen, niedriger siedenden Verbindungen bestehenden Differenz der Siedepunkte, während sowohl beim Wismut als beim Zinn die Siedepunkte der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen nahezu zusammenfallen, und endlich beim Zink eine Umkehrung des Verhältnisses stattfindet, insofern das Bromid um 80° niedriger siedet als das Chlorid.

¹ Lieb. Ann. 264, 122.

Demnach scheint die Temperatur, bei welcher die Siedepunkte analoger anorganischer Chlor- und Bromverbindungen annähernd zusammenfallen, zwischen 450 und 600° C. zu liegen, wie folgende Zusammenstellung noch deutlicher macht:

	Sp.	Sp.
Bortrichlorid . . .	17° -bromid	90°
Siliciumtetrachlorid	59° -bromid	153°
Phosphortrichlorid	76° -bromid	175°
Antimontrichlorid	223° -bromid	275°
Quecksilberchlorid	307° -bromid	325°
Wismutchlorid . .	447° -bromid	453°
Zinnchlorür	606° -bromür	619°
Zinkchlorid	730° -bromid	650°

Ob diese Schlussfolgerung in allgemeiner Weise zutreffend ist, kann nur durch die Untersuchung möglichst vieler anorganischer Halogenverbindungen ermittelt werden, und wir sind daher im Begriffe, diesen Versuchen eine weitere Ausdehnung zu geben. Zunächst gedenken wir möglichst genaue Siedepunktsbestimmungen der Chloride und Bromide des Cadmiums und Bleis auszuführen.

In Bezug auf die Genauigkeit der von uns bei der Bestimmung des Siedepunktes schwer flüchtiger Körper angewendeten luftthermometrischen Methode (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 622a) seien hier noch einige Bemerkungen beigelegt.

Bei der Kleinheit des verwendeten Luftthermometers haben wir noch mehrfache Versuche angestellt, um zu prüfen, inwieweit die Genauigkeit der erhaltenen Resultate durch Ablesungsfehler beeinträchtigt werde.

Wir haben zu diesem Zwecke noch mehrmals den Siedepunkt des Schwefels mit unserem Apparate bestimmt.

Die Ausführung geschah genau in der, in unserer oben erwähnten Abhandlung angegebenen Weise; als Erhitzungsgefäß benutzten wir einen hessischen Tiegel und an Stelle des dort beschriebenen Platinapparates einen ebensolchen aus Glas, der in derselben Weise wie der Platinapparat von einer Eisenhülle umgeben war.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Luftinhalt des Apparates bei 19° (t), feucht gemessen bei 23° (t) und 755 mm Barometerstand in drei vollkommen übereinstimmenden Versuchen: 10.70 ccm (A).

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen im Mittel 0.30 ccm (a).

I. Versuchsreihe.

Luftinhalt des Apparates beim Erhitzen im kochendem Schwefel in zwei Versuchen: 4.57 und 4.55 ccm.

Mittel: 4.56 ccm (H), feucht gemessen bei 24° (t_2) und 755 m. Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen im Mittel 0.26 ccm (h).

Gefundene Temperatur: 445.8° .

II. Versuchsreihe.

Luftinhalt des Apparates in zwei Versuchen: 4.50 und 4.60 ccm.

Mittel: 4.55 ccm, feucht gemessen bei 23° und 755 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen 0.26 ccm.

Gefundene Temperatur: 443.7° .

III. Versuchsreihe.

Luftinhalt des Apparates in zwei Versuchen: 4.55 und 4.50 ccm.

Mittel: 4.525 ccm, feucht gemessen bei 22° und 759 mm Barometerstand.

Luftinhalt des Kompensators unter denselben Bedingungen 0.26 ccm.

Gefundene Temperatur: 444.2° .

Mittel aus den drei gefundenen Werten: 444.6° C.

Wie aus diesen sechs Versuchen ersichtlich, ist die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate sowohl untereinander, als auch mit dem wirklichen Werte (448°) eine befriedigende, und erscheint daher die Genauigkeit des Apparates für die Bestimmung hoher Siedetemperaturen genügend.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.

Von

Dr. R. D. PHOOKAN.

Mit einer Figur im Text.

In dem mir soeben zugegangenen Hefte der *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 1, 277, findet sich ein Aufsatz von EDMUND THIELE über Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären.

Untersuchungen, welche diesen einigermaßen ähnlich sind, obwohl sie ein ganz anderes Ziel verfolgten, haben mich ebenfalls beschäftigt. Ich erlaube mir, dieselben mitzuteilen. —

In ihren Versuchen über die Dampfdichtebestimmung unterhalb der Siedetemperatur fanden DEMUTH, KRAUSE und V. MEYER,¹ daß ein Körper schneller in einer Wasserstoffatmosphäre verdampft, als in Luft.

Diese Beobachtungen legten den Wunsch nahe, die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären zu untersuchen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. V. MEYER habe ich eine Anzahl derartiger Versuche angestellt.

Der dazu dienende Apparat war der bekannte V. MEYERSche Dampfdichtebestimmungs-Apparat.

Da aber die Geschwindigkeit der Gasentwicklung gemessen werden sollte, empfahl es sich nicht, die austretenden Gasblasen von unten in ein Gasmefßrohr treten zu lassen, sondern das Gas wurde von oben in eine Gasbürette eingeleitet, welche mit Wasser gefüllt war.

Damit während der Verdampfung stets Atmosphärendruck herrschte, wurde das Compensationsrohr der Gasbürette in gleichem Maße gesenkt, als das Sperrwasser hinabgedrückt wurde. So stand das Wasser in beiden Schenkeln der Gasbürette stets in gleicher Höhe. Bei Gasen, welche in Wasser etwas löslich sind, wie Kohlensäure und Stickoxydul, wurde das Sperrwasser zuvor mit diesen Gasen gesättigt.

In dieser Weise wurden Versuche mit Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickoxydul angestellt. Als ich später zu

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1890), 2311. A. KRAUSE und V. MEYER, *Zeitschr. Phys. Chem.* 6, 5.

Versuchen mit Jodwasserstoff übergang, welches Gas sich über Spermölen nicht aufsammeln läßt, mußte eine andere Art der Gasmessung vorgenommen werden. Ich bediente mich desselben Verfahrens, welches VICTOR MEYER vor vielen Jahren bei Dampfdruckbestimmungen, die in Chlorgas ausgeführt wurden, angewandt hat. Das verdrängte Gas tritt in eine Luftkammer, deren Temperatur durch umströmendes Wasser oder Dampf konstant gehalten wird und die austretende Luft wird wie vorher gemessen. Um die erlangten Resultate mit den auf anderem Wege gewonnenen vergleichen zu können, habe ich die früher angestellten Versuche auch in diesem Apparate wiederholt, und zwar mit gleichem Ergebnisse.

Da bei meinen Versuchen eine scharfe Regelmäßigkeit nicht erwartet werden konnte, weil die Geschwindigkeit der Verdampfung durch zufällige Umstände, welche die Gasmischung schneller oder langsamer eintreten lassen, mehr oder weniger beeinflusst werden kann, so war es notwendig, sämtliche Versuche unter ganz denselben Bedingungen anzustellen. Es wurden daher stets Birnen von gleicher Form und Größe angewendet. Die Substanz war stets die gleiche — in den meisten Fällen Naphtalin, welches in Stäbchen angewendet wurde, die gleiches Gewicht und gleiche Gestalt besaßen. Als Erhitzungsmittel wurde Naphtalin-Dampf gewählt und somit die Substanz bei ihrem eigenen Siedepunkte untersucht.

Was die Ausführung der Versuche anbetrifft, so sei noch bemerkt, daß der Zeitpunkt, in welchem die Substanz aus der Fallvorrichtung hinabstürzte, als Null angesehen und die Zahl der Sekunden bis zum Konstantwerden des Niveaus mit Hilfe eines Metronoms gemessen wurde.

Die Versuche ergaben für die Verdampfung in Wasserstoff 1 Sekunde, in Luft 31 Sekunden, in Kohlensäure und Stickoxyd 36—37 Sekunden. Es deutet dies eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Schwere des die Atmosphäre bildenden Gases unzweideutig an, wenn auch eine einfache zahlenmäßige Beziehung nicht zu erwarten war. Immerhin ist zu konstatieren, daß Kohlensäure und Stickoxydul, welche dasselbe Molekular-Gewicht: 44, besitzen, auch ganz die gleiche Verdampfungszeit veranlassen. Diese Ergebnisse legten den Wunsch nahe, sehr viel schwerere Gase als Atmosphäre anzuwenden. Versuche, die ich mit Jodwasserstoffgas angestellt habe, ergaben wegen der hygroskopischen und zersetzlichen Natur dieser Substanz keine regelmässigen Resultate.

Da das Naphtalin die Anwendung gewisser schwerer Gase, wie z. B. Chlor, ausschloß, und da Körper, wie Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorbenzol, welche in Chlorgas anwendbar sind, sich unbrauchbar zeigten, so empfahl sich anstatt schwerer Gase die Anwendung schwerer Dämpfe von Flüssigkeiten als Atmosphäre.

Ich betrat damit ein Gebiet, auf welchem auch Herr THIELE gearbeitet hat, ohne daß ich davon Kenntnis hatte: nämlich die Vergasung von Substanzen nicht in Gasen, sondern in Dämpfen.

Da bei der Anwendung von Dämpfen der ganze Apparat auf gleicher Temperatur gehalten werden mußte, so bot sich mir anstatt Naphtalins der Wasserdampf als bequemer Erhitzungsmittel, und als sehr bequemer Ersatz für Naphtalinstäbchen erwies sich Propylalkohol, dessen Siedepunkt bei 96° , also sehr nahe bei demjenigen des Wassers, liegt. Erhitzte man diesen in Wasserdampf und verwandte man Eimerchen aus Woodschem Metalle von genau gleicher Gestalt und Größe, so arbeitete man unter sehr ähnlichen Bedingungen, wie beim Vergasen von Naphtalin in seinem eigenen Dampf.

Hierzu war die Konstruktion eines Apparates erforderlich, welcher im speziellen Teil dieser Abhandlung beschrieben ist, und welcher erlaubt, bei einer Temperatur von 100° mit der größten Bequemlichkeit Körper, wie Äther, Alkohol, Chloroform und Chlorkohlenstoff und viele andere, als Atmosphäre für die Vornahme der Vergasung zu benutzen.

Zahlreiche Versuche, welche im nachstehenden mitgeteilt sind, führten zu dem Ergebnisse, daß die bei gasförmiger Atmosphäre gefundene Regelmäßigkeit hier nicht mehr stattfindet. Es scheint, daß alle als Atmosphären angewendeten Dämpfe nahezu dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung vermag ich im Augenblicke nicht zu geben; wenn es gestattet ist, eine Vermutung zu äußern, so will ich bemerken, daß immerhin ein gewisser Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen insofern besteht, als die Gase sich sehr weit über ihrer Kondensationstemperatur befinden, die Dämpfe aber in der Nähe derselben. Möglicherweise bedingt diese Verschiedenheit den beobachteten Unterschied im Verhalten.

Eine Prüfung dieser Hypothese läßt sich vielleicht dadurch vornehmen, daß die die Atmosphäre bildenden Dämpfe mit Hilfe einer geeigneten Heizvorrichtung sehr weit über ihren Siedepunkt erhitzt werden. Die Ausführung dieses Versuches ist nicht ganz einfach, doch dürfte sie keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten.

Mit Bezug auf die Untersuchungen in Dampfatmosphären möge ich bemerken, daß durch Versuche mit Brom, als einem, dem Auge deutlich sichtbaren Dampfe, festgestellt worden ist, daß Diffusion der Dämpfe in den oberen Teil des Apparates kaum stattfindet, also die Genauigkeit der Versuche durch diesen immerhin möglicherweise erscheinenden Fehler nicht beeinträchtigt zu werden scheint.

Ich lasse nunmehr die einzelnen Versuche, welche ich angestellt habe, folgen:

Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von
Naphtalin in verschiedenen Atmosphären.

Inhalt der Birne 125 ccm
Länge des Halses 58 cm
Weite „ „ 0.6 cm.

Vor jedem Versuche wurde der Apparat mit trockener Luft gefüllt und dann im Naphtalindampf erhitzt.

Um die Zuverlässigkeit des Apparates bei den Versuchen zu prüfen, wurden zunächst folgende Dampfdichtebestimmungen gemacht. Es bedeutet:

S = die angewendete Substanz
v = das Volumen des verdrängten Gases in ccm
t° = Temperatur
t'' = Verdampfungsgeschwindigkeit in Sekunden
d = die gefundene Dampfdichte.

Substanz = Naphtalinstäbchen. Atmosphäre = Luft.

Theoretische Dampfdichte 4.4326.

- | | |
|----------------|---------------|
| 1. S = 0.04958 | 2. S = 0.0503 |
| v = 9.2 | v = 9.5 |
| B = 759 | B = 759 |
| t° = 16° | t° = 16° |
| t'' = 32 | t'' = 31 |
| d = 4.489 | d = 4.432. |
| 3. S = 0.0493 | 4. S = 0.0503 |
| v = 9.2 | v = 9.35 |
| B = 766.5 | B = 766.5 |
| t° = 17 | t° = 17° |
| t'' = 31 | t'' = 31 |
| d = 4.469 | d = 4.487. |

Atmosphäre = Wasserstoff.

- | | |
|----------------|---------------|
| 5. S = 0.05118 | 6. S = 0.0493 |
| v = 9.4 | v = 9 |
| B = 759 | B = 759 |
| t° = 16° | t° = 16.2° |
| d = 4.557 | d = 4.584 |

7. S = 0.05	8. S = 0.05
v = 9.15	v = 9.1
B = 766	B = 766
t° = 17°	t° = 17°
t" = 18	t" = 18
d = 4.558	d = 4.583

Atmosphäre = Kohlensäure.

9. S = 0.05	10. S = 0.05
v = 9.15	v = 9.5
B = 766	B = 751
t° = 18°	t° = 19°
t" = 36	
d = 4.575	d = 4.52

Da es sich nicht um die Bestimmung der Dampfdichte, sondern die der Verdampfungsgeschwindigkeit handelte, habe ich bei den Versuchen nur die Zeit der Verdampfung beobachtet, die stets dieselbe war, wie die bei den Dampfdichtebestimmungen bachtete.

Verdampfungsgeschwindigkeiten.

Atmosphäre = Luft.

1.	0.0496 g	verdampften	in	31	Sekunden
2.	0.0502 "	"	"	32	"
3.	0.0503 "	"	"	31	"
4.	0.0505 "	"	"	32	"
5.	0.05 "	"	"	31	"
6.	" "	"	"	31	"
7.	" "	"	"	31	"

Atmosphäre = Wasserstoff.

8.	0.0498 g	verdampften	in	18	Sekunden
9.	0.0503 "	"	"	18	"
10.	0.0493 "	"	"	17	"
11.	0.0495 "	"	"	17	"
12.	0.05 "	"	"	18	"
13.	" "	"	"	18	"
14.	" "	"	"	18	"

Atmosphäre = Kohlensäure.

15.	0.0503 g	verdampften	in	36	Sekunden
16.	0.0498 "	"	"	36	"
17.	0.0502 "	"	"	37	"
18.	0.0503 "	"	"	36	"
19.	0.05 "	"	"	37	"
20.	" "	"	"	36	"
21.	" "	"	"	36	"

Atmosphäre = Stickoxydul.

22.	0.0496 g	verdampften in	36	Sekunden
23.	" "	" "	37	" "
24.	0.0502 "	" "	36	" "
25.	0.0501 "	" "	37	" "
26.	0.05 "	" "	36	" "
27.	" "	" "	36	" "
28.	" "	" "	36	" "

Kohlensäure und Stickoxydul, welche beide das Molekulargewicht 44 haben, ergeben somit die gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit. In beiden Gasen wurden noch Messungen der Dampfdichte genommen.

Substanz = Naphtalinstäbchen.

Theoretische Dampfdichte = 4.4326.

Atmosphäre = Kohlensäure.

1. S = 0.04995	2. S = 0.049	3. S = 0.05015
v = 9.1	v = 9	v = 10
B = 759.5	B = 760	B = 747
t° = 17°	t° = 17°	t° = 23°
t" = 37	t" = 36	t" = 36
d = 4.614	d = 4.574	d = 4.413

Atmosphäre = Stickoxydul.

4. S = 0.05	5. S = 0.049	6. S = 0.0496
v = 9.2	v = 8.8	v = 9.7
B = 759.5	B = 760	B = 747
t° = 17	t° = 13°	t° = 22°
t" = 36	t" = 36—37	t" = 37
d = 4.568	d = 4.588	d = 4.482

Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Naphtalins in einer Jodwasserstoffatmosphäre.

Die Luftkammer, welche bei diesen Versuchen zwischen den Apparaten zur Dampfdichtebestimmung und dem U-Rohre eingeschaltet werden mußte und welche 140 ccm Volumen und 35 cm Länge hatte, wurde aufrecht aufgestellt und am unteren Ende mit dem Dampfdichtebestimmungs-Apparate verbunden.

Der Apparat, sowie die Luftkammer wurden zunächst mit trockener Luft gefüllt und das Jodwasserstoffgas, welches aus einer unter Null gesättigten Lösung durch Erhitzen entwickelt und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet war, wurde so lange eingeleitet bis alle Luft verdrängt war.

Die Dampfdichtebestimmungen in diesem neuen Apparate, zunächst mit Atmosphären aus Luft und Wasserstoff, gaben folgende Resultate.

Substanz = Naphtalinstäbchen. Atmosphäre = Luft.

1. $S = 0.0496$
 $v = 8.9$
 $B = 765$
 $t^{\circ} = 13.5^{\circ}$
 $t' = 31$
 $d = 4.555$

Atmosphäre = Wasserstoff.

2. $S = 0.05015$	3. $S = 3.05$
$v = 8.9$	$v = 9$
$B = 765$	$B = 765$
$t^{\circ} = 16^{\circ}$	$t^{\circ} = 16^{\circ}$
$t'' = 18$	$t'' = 18$
$d = 4.614$	$d = 4.613$

Verdampfungsgeschwindigkeit. Atmosphäre = Kohlensäure.

0.051 36 Sekunden.
0.05 36 "

Atmosphäre = Jodwasserstoff.

1. 0.0498 50 Sekunden
2. 0.502 60 "
3. 0.05 52 "
4. 0.05 61 "

Bei den Versuchen mit Jodwasserstoff trat die verdrängte Luft in das U-Rohr so unregelmäßig und gegen Ende des Versuchs so langsam, daß eine genaue Beobachtung der Zeit nicht möglich war. Die Versuche mußten daher aufgegeben werden.

Unter diesen Umständen benutzte ich, wie schon in der Einleitung ausgeführt ist, Dämpfe von Flüssigkeiten als Atmosphäre.

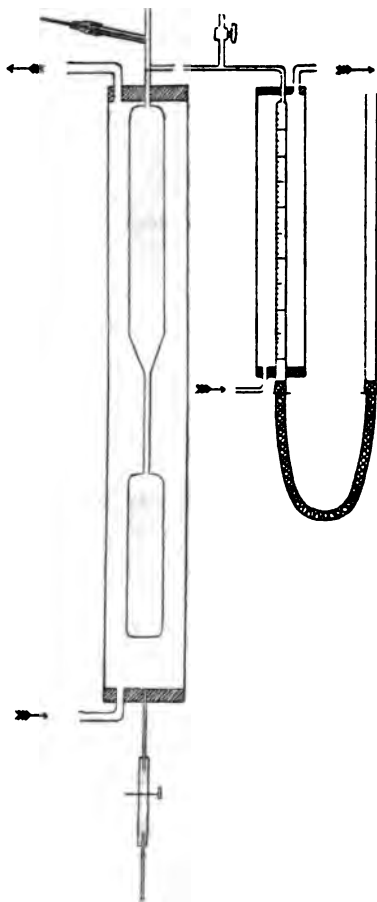
Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Propylalkohol in verschiedenen Dämpfen.

Der dazu dienende Apparat stellt in modifizierter Form den Apparat dar, welchen VICTOR MEYER früher zur Bestimmung der Dampfdichte in Chlorgas angewendet hat. Es ist ein Apparat zur Doppelverdrängung: Die verdrängten Dämpfe des die Atmosphäre bildenden Körpers verdrängen wieder Luft. Seine Konstruktion wird aus der nebenstehenden Zeichnung klar; die obere Birne dient

hier als Luftkammer, welche durch Wasserdampf auf gleiche Temperatur gehalten wird, wie die Verdampfungsbirne selbst.

Länge des Apparates	81.5 cm
Länge der oberen Birne	35 „
Inhalt	250 ccm
Länge der unteren Birne	20.5 cm
Inhalt	145 ccm
Länge des Verbindungsrohres	15.5 cm
Weite	0.6 „

$\frac{1}{10}$ wirklicher Gröfse.



Der Propylalkohol wurde in kleinen Eimerchen von Woodsch Legierung in den Apparat getragen. Die Darstellung dieser Eimerchen von genau gleicher Form und Gröfse und gleichem Gewicht bot anfangs Schwierigkeiten, welche durch die Konstruktion einer allseitig den Bedingungen entsprechenden Mischform beseitigt wurden. Eine Beschreibung derselben wäre weitläufig; hier sei nur in Bezug auf das Eingießen der Legierung bemerkt, dass dieselbe vorher auf 150—160° erhitzt sein und nach dem Gießen langsam abgekühlt werden muss.

In Wasser geschmolzen, verflüsslicht die Legierung körnig und veranlasst kapillare Löcher in den Eimerchen. Jedes Eimerchen muss daher auf seine Dichtigkeit geprüft werden.

Der Boden der Birne wird mit einer Schicht von Woodsch Legierung bedeckt, in welcher die Eimerchen schwimmen und so

rasch und gleichzeitig schmelzen; auf dem nackten Boden schmelzen sie, wegen ihrer cylindrischen Form, zu langsam und zu unregelmäßig.

Vor dem Versuche wurden 5—6 ccm der Flüssigkeit, deren Dampf als Atmosphäre dienen sollte, in die Birne eingetragen und der Apparat erhitzt. Nach vollständiger Vergasung der Flüssigkeit wurden die in der oberen Birne befindlichen Dämpfe mit Hilfe eines Kapillarrohres, das nahezu an die untere Öffnung der Birne reichte, von einer Luftpumpe abgesaugt und durch trockene Luft ersetzt. Aus den Versuchen ergab sich, daß ein langsamer, 5—6 Minuten dauernder Luftstrom am meisten geeignet war, die obere Birne bei möglichst wenig Diffusion der darunter stehenden Dämpfe mit Luft zu füllen. Kurz vor jedem Versuche wurde 0.026 g Propylalkohol in einem Eimerchen gewogen, das letztere provisorisch mit Kork verschlossen und zum Versuche bereit gehalten.

In dem neuen Apparate wurden abermals zunächst folgende Dampfdichtebestimmungen gemacht. t'' bedeutet die Zahl der Sekunden, welche zur Verdampfung nötig war.

Atmosphäre = Dampf von über Natrium getrocknetem Äther.
Substanz = Propylalkohol.

1. $S = 0.0279$ Theoretische Dampfdichte.
 $v = 10.3$ = 2.076
 $B = 756$
 $t^\circ = 14^\circ$
 $t'' = 25$
 $d = 2.192$

Atmosphäre = Alkoholdampf. Substanz = Propylalkohol.

2. $S = 0.0341$
 $v = 14$
 $B = 753$
 $t^\circ = 19^\circ$
 $t'' = 24$
 $d = 2.085.$

Atmosphäre = Ätherdampf. Substanz = Benzol.

Theoretische Dampfdichte = 2.70.

$S = 0.034$
 $v = 9.8$
 $B = 756$
 $t^\circ = 22$
 $t'' = 27$
 $d = 3.00$

Die Dampfdichtebestimmungen zeigen, daß eine Kondensation der Dämpfe, welche die Atmosphäre bilden, nicht stattfindet. Daher habe ich bei den folgenden Versuchen nur die Zeit der Verdampfung beobachtet und das Volumen der verdrängten Luft nicht notiert.

Substanz = Propylalkohol.

Atmosphäre = Ätherdampf. Mol.-Gew. = 74.

1.	S = 0.0267	gab t" = 27	Sekunden
2.	0.026	"	26 "
3.	"	"	26 "
4.	"	"	25 "
5.	"	"	26 "
6.	0.027	"	27 "

Atmosphäre = Alkoholdampf. Mol.-Gew. = 46.

1.	S = 0.0262	gab t" = 25	Sekunden
2.	0.0267	"	26 "
3.	0.026	"	25 "
4.	"	"	22 "
5.	"	"	23 "
6.	"	"	26 "

Atmosphäre = Methylalkoholdampf. Mol.-Gew. = 32.

1.	0.027	gab t" = 23	Sekunden
2.	0.026	"	22 "

Atmosphäre = Chloroformdampf. Mol.-Gew. = 119.

1.	0.0275	gab t" = 26	Sekunden
2.	0.026	"	24 "
3.	"	"	25 "
4.	"	"	25 "
5.	"	"	26 "

Atmosphäre = Perchlormethandampf. Mol.-Gew. = 153.

1.	0.027	gab t" = 24	Sekunden
2.	0.026	"	25 "
3.	0.0265	"	24 "
4.	0.026	"	25 "

Atmosphäre = Jodäthylidampf. Mol.-Gew. 156.

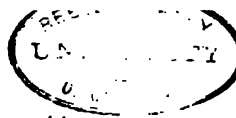
1.	0.026	gab t" = 25	Sekunden
2.	"	"	23 "
3.	"	"	24 "
4.	0.0265	"	24 "

Atmosphäre = Luft.

1.	0.026	gab t" = 28	Sekunden
2.	"	"	29 "
3.	"	"	28 "

Atmosphäre = Wasserstoff. Mol.-Gew. = 2.

1.	0.027	gab t" = 18	Sekunden
2.	0.026	"	17 "
3.	0.026	"	17 "



Atmosphäre = Kohlensäure. Mol.-Gew. = 44.

1. 0.026 gab t" = 33 Sekunden
2. " " " 32 "

Es erscheint nach diesen Versuchen, daß Dämpfe von so großer Verschiedenheit in ihren Molekulargewichten, wie die des Äthers, des Perchloräthans und des Jodäthyls nahezu dieselbe Verdampfungsgeschwindigkeit bedingen.

Um zu zeigen, daß diese auffallende Erscheinung nicht durch eine rasche Diffusion der Luft der oberen Birne in die untere hervorgerufen wurde, habe ich den Apparat mit Bromdampf gefüllt und dann den Bromdampf der oberen Birne unter gleichen Bedingungen wie bei den früheren Versuchen durch Luft ersetzt. Es war leicht zu sehen, daß der Bromdampf in der unteren Birne gleichmäÙig verteilt blieb, ohne in die obere zu steigen, und eine gleichmäÙige Farbe zeigte; nur an der untersten Spitze der oberen Birne war ein minimales Aufsteigen von Bromdampf sichtbar.

In Bezug auf die Schlüsse, welche aus meinen Versuchen zu ziehen sind, verweise ich auf die Einleitung. —

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne Herrn Prof. V. MEYER für seinen Rat und seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank zu sagen.¹

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹ Die vorstehende Untersuchung mußte der Verfasser wegen Erkrankung abbrechen; ich halte dieselbe aber noch nicht für abgeschlossen und beabsichtige, sie fortsetzen zu lassen. Das unerwartete Ergebnis, zu welchem der Verfasser bei Anwendung von Dämpfen als Atmosphären gelangt, bedarf weiterer Prüfung, da es bei seiner Versuchsmethode nicht absolut ausgeschlossen ist, daß Störungen durch etwa eintretende Diffusion zwischen der Dampfatmosphäre in der Birne und der Luft in der oberen Kammer entstehen. Die Versuche sollen daher einerseits in farbigen und daher sichtbaren Atmosphären — Brom- und Joddampf — weitergeführt werden, andererseits in einem Apparate, bei welchem, wie in demjenigen von EDMUND THIELE, die Möglichkeit der angedeuteten Diffusionserscheinungen nicht vorliegt.

Victor Meyer.

Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure

Von

L. MARCHLEWSKI.

Vor einiger Zeit publizierte Herr MONTEMARTINI¹ einige Versuche, welche über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäuren verschiedener Konzentration Aufschluss geben sollen. Ich setze mich genötigt, einige Bemerkungen über dieselben auszusprechen.

Das Verhalten der Stickoxyde zu Salpetersäure an die Frage nach der Konstitution der gefärbten Salpetersäuren knüpfend, stellte ich schon im vorigen Jahre einige Versuche an, über welche an anderer Stelle² berichtet wurde.

Das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäuren verschiedener Konzentration wurde schon vor geraumer Zeit charakterisirt und durch eine physikalische Theorie, welche sich auf die optischen Eigenschaften der verschiedenen Stickoxyde stützt, erklärt.³ Meine Aufgabe war demnach nur, die Deduktionen anderer durch das Experiment zu stützen. Die ersten Versuche, die dies erzielen sollten, schienen die physikalische Theorie nicht zu bestätigen. Ein näheres Studium indes zeigte, daß die von mir ursprünglich angewandte, analytische Methode nicht einwurfsfrei war, und daß es überhaupt nicht möglich ist, in einem Gemisch von HNO_3 , HNO_2 , und NO_2 die einzelnen Bestandteile mit Bestimmtheit quantitativ nachzuweisen.

Dennoch fühlte ich mich berechtigt, in meiner zweiten Abhandlung⁴ den Schlufs zu ziehen, daß die physikalische Theorie den Thatsachen vollkommen entspricht, und zwar aus folgenden zwei Gründen: 1. wies ich nach, daß in den höchst konzentrierten, rauchenden, roten Säuren nur Untersalpetersäure neben Salpetersäure existiert, 2., daß beim Verdünnen solcher Säuren mit eiskaltem Wasser kein Verlust an Stickoxyd eintritt. Da es nun eine allbekannte Thatsache ist, daß N_2O_4 mit Wasser, Schwefelsäure und Alkalien nur in Salpetersäure und salpetrige Säure gespalten werden kann, so

¹ *Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti 1. Sem.* 63—67.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891), 3271.

³ *Graham-Ottos Anorg. Chemie*, 3.

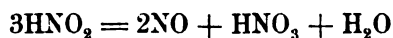
⁴ *Diese Zeitschr.*, 1, 368.

mufs geschlossen werden, dafs die durch Verdünnung der konzentrierten roten Salpetersäure entstehenden Mischungen nur HNO_3 , HNO_2 und N_2O_4 (grüne Säuren), oder HNO_3 und HNO_2 (blaue Säuren) enthalten können.

Diese sehr wahrscheinliche, allerdings durch das Experiment unmittelbar nicht erwiesene Erklärung der Blau- resp. Grünfärbung der Salpetersäuren mufs vorläufig genügen. Ein strenger Beweis derselben ist unmöglich, 1., weil bei der Untersuchung der gefärbten Säuren eine spontane Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd zu befürchten ist, 2., weil Stickoxyd und NO_2 in Bezug auf alle Absorptionsmittel sich so verhält, wie Salpetrigsäureanhydrid allein.

Diese Thatsachen, besonders die letztgenannte, scheint **MONTE-MARTINI** nicht berücksichtigt zu haben. Seine Versuche hatten die folgende Anordnung:

In Säuren verschiedener Konzentration wurde unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln ein gewisses Quantum Kaliumnitrit hinzugesetzt und nach einiger Zeit die gebildeten Gase vermittelst eines Wasserstoffstromes in einen **LIEBIGS**chen, mit Kalilauge gefüllten Apparat transportiert. Dann wurde die Menge der in der Salpetersäure zurückgebliebenen salpetrigen Säure und die Menge der in die Kalilauge übergegangenen bestimmt und die erhaltenen Zahlenwerte summiert. Ist diese Summa gleich der ursprünglich zugesetzten Menge salpetriger Säure, so mufs, nach **MONTEMARTINI**, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Salpetersäure nur NO_2 gebildet sein, denn wenn HNO_2 gebildet wäre, so würde sich diese nach der Gleichung:



spalten, und das gebildete Stickoxyd würde aus dem Apparat entweichen, da infolge der Abwesenheit von Luft keine Möglichkeit einer Oxydation vorliegt; die oben genannte Summa würde in diesem Falle kleiner sein.

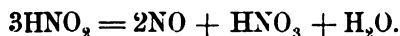
Vergleicht man nun die Zahlenwerte **MONTEMARTINIS**, so ergibt sich, dafs von einer solchen „Gleichheit“ eigentlich nicht die Rede sein kann. Die Differenzen betragen mitunter 3.2%. Diese Thatsache erklärt sich aber ganz einfach dadurch, dafs **KOH** in diesem Falle überhaupt kein zweckmäfsiges Absorptionsmittel ist. Nach den Versuchen von **LUNGE**¹ findet eine teilweise Spaltung der

¹ *Dingl. Journ.*, 233, 240.

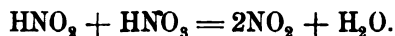
Nitrite in alkalischer Lösung statt, wobei NO entwickelt wird und aus den Absorptionsapparaten entweicht.

Die Gleichheit der „Summa“ und der ursprünglich zugesetzten Menge salpetriger Säure beweist übrigens durchaus nicht, daß die Reaktion zwischen HNO_2 und HNO_3 einseitig verläuft, daß nur NO gebildet wird.

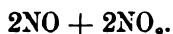
Zur Illustration des Gesagten will ich den für meine Behauptung ungünstigen Fall nehmen, nämlich, daß von einer gewissen Menge Salpetrigsäuremolekeln, welche zu einer Lösung von Salpetersäure zugesetzt wurden, weitaus die größte Menge als solche zunächst bestehen bleibt und nur ein kleiner Teil unter Mitwirkung der Salpetersäure in NO_2 übergeht. Die gebildete salpetrige Säure spaltet sich dann nach MONTEMARTINI, wie oben angegeben, nach der Gleichung:



Außerdem haben wir



Aus der Lösung entweicht demnach



Die beiden Oxyde werden durch den Wasserstoffstrom in der Kalilauge, oder besser Schwefelsäure, geführt, und man bekommt ein Lösung von 4 Molekeln Kaliumnitrit resp. Nitrosylschwefelsäure, d. ebensoviel, als ursprünglich hinzugesetzt wurde. Werden im Verhältnis mehr Molekeln NO_2 gebildet, so bildet sich in der Kalilauge auch etwas Nitrat, Stickoxyd aber kann noch weniger als bei dem von mir gewählten Beispiel entweichen. Einzig im Falle, daß eine Molekel Untersalpetersäure vier Molekeln salpetrige Säure gebildet werden, ist ein Verlust an Stickoxyd notwendig.

Damit glaube ich zur Genüge dargethan zu haben, daß die Grundlage der Schlüsse MONTEMARTINIS, die sich auf das Verhalten der salpetrigen Säure zur Salpetersäure beziehen, vollkommen illusorisch ist. Inwiefern diese Bemerkungen andere von MONTEMARTINI gezogene Schlüsse tangieren, überlasse ich ihm gern selbst klar zu stellen.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.

Von

A. PICCINI.¹

II. Mitteilung.²

Fluoxyperwolframsaures Kalium, $\text{WO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das normale Kaliumwolframoxyfluorid stellte ich dar, indem ich von wolframsaurem Kalium $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ausging und das erhaltene Produkt mehrmals aus mit Fluorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser umkrystallisierte. In dieser Weise wurden schöne, farblose Blättchen, die beim Glühen einen Rückstand von 83.9% gaben (berechnet für $\text{WO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 84.0$), erhalten. Durch Lösung dieses Fluorsalzes in heissem Wasserstoffsperoxyd entstand eine Flüssigkeit mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, aus der sich beim Abkühlen feine Blättchen abschieden, die ein der ursprünglichen Substanz ähnliches Aussehen zeigten, von der sie sich jedoch dadurch unterschieden, daß sie, mit Wasser gewaschen und zwischen Papier getrocknet, energisch Kaliumpermanganat unter Entwicklung von Sauerstoff reduzierten. Da diese neue Substanz nicht vollständig weiß oder farblos war, so reinigte man dieselbe in der Weise, daß man sie aus stark verdünnter Fluorwasserstoffsäure, welcher etwas Wasserstoffsperoxyd zugesetzt war, umkrystallisierte. Aus konzentrierter Fluorwasserstoffsäure krystallisierte sie in weniger feinen Blättchen, aber es glückte mir nie, sie in einer Form zu erhalten, die eine goniometrische Bestimmung ermöglicht hätte. Aus einigen approximativen Messungen und dem ganzen Aussehen der Krystalle schließt Professor BUCCA, daß diese Verbindung isomorph sein könnte mit dem fluoxpermolybdänsauren Kalium, also auch mit dem normalen Kaliumwolframoxyfluorid. Die Krystalle sind unveränderlich an der Luft; sie lösen sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser und geben damit eine farblose, ziemlich beständige Lösung. Die qualitative Analyse ergibt die Gegenwart von Wolfram, Kalium, Fluor, Wasser und Sauerstoff in dem Zustande, in welchem er sich im

¹ Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

² Die I. Mitteilung erschien *Diese Zeitschr.* 1, 51.

Wasserstoffsperoxyd findet. Auf 100° erhitzt, giebt das Salz Wasserdampf von neutraler Reaktion ab; bei weiterem Erhitzen (über 150°) beginnt Sauerstoff frei zu werden, und nach längerem Glühen bei Luftzutritt hinterbleibt ein Rückstand von neutralem wolframsaurem Kalium. Die quantitative Analyse wurde nach denselben Methoden ausgeführt, die für das fluoxypermolybdänsaure Kalium in Anwendung gekommen waren. Bei der Analyse II wurde die Wolframsäure gewogen, nachdem sie durch Merkuronitrat getrennt war.

- I. 1.2526 g verloren bei 100° 0.0548 g und gaben einen Glührückstand von 1.0051 g.
- II. 1.2681 g verloren bei 100° 0.0580 g und gaben einen Glührückstand von 1.0265 g, der 0.7232 g WO_3 enthielt. (Die Substanz war aus konzentrierter Fluorwasserstoffsäure umkrystallisiert worden.)
- III. 0.4861 g reduzierten 23 ccm $\frac{1}{10}$ Normalpermanganatlösung.
- IV. 0.9515 g entwickelten im trockenen Vakuum 30.8 ccm Sauerstoff bei 23° und 705 mm Druck und ließen einen Rückstand von 0.8720.
- V. Auf 0.2231 g wurden 15 ccm $\frac{1}{20}$ Normalkalilauge verwendet.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende Formel:

	I	II	III	IV.	V	Im Mitt
W = 184	45.54	—	45.22	—	—	45.22
O ₃ = 32	7.92	—	—	—	—	—
O = 16	3.96	—	—	3.78	3.82	3.80
Fl ₄ = 76	18.83	—	—	—	19.15	19.15
K ₂ = 78	19.30	—	—	—	—	4.47
H ₂ O = 19	4.45	4.37	4.57	—	—	—
<hr/>						
$WO_3Fl_4 \cdot 2KFH_2O = 404$						
$K_2O \cdot WO_3, \%$	80.68	80.24	80.94	—	—	80.59

Fluoxyperniobsaures Kalium, $NbO_2Fl_4 \cdot 2KF \cdot H_2O$.

Das normale Kaliumnioboxyfluorid bereitete ich, indem ich als Ausgangspunkt ein kleines Pröbchen Niobsäure benutzte, die ich mir selbst vor vielen Jahren dargestellt hatte. Sie enthielt nur geringe Spuren von Tantalsäure, die ich nach der klassischen Methode von MARIIGNAC entfernte. Das von mir dargestellte Kaliumnioboxyfluorid krystallisierte in schönen, fettig anzufühlenden Blättchen und gab, mit Ammoniak ausgefällt, eine Gewichtsmenge Niobsäure, welche einem Gehalte von 44.7% entsprach (berechnet für $NbOFl_4 \cdot 2KF \cdot H_2O = 44.5$).

Wasserstoffsperoxyd löst es in der Kälte in ganz geringer Menge, reichlich in der Wärme. Die Lösung zeigt einen Stich ins Gelbliche, und beim Erkalten scheiden sich in großer Menge feine, fett anzufühlende, weisse Blättchen mit einer schwachgelben Nuance aus, die weniger löslich scheinen, als die normale Verbindung. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasserstoffsperoxyd wurden sie vollständig weifs. Auch aus reinem Wasser kann man sie krystallisieren lassen: die Zersetzung der wässerigen Lösung geht nicht allzurasch vor sich. Zwischen Filtrierpapier getrocknet, bleiben sie an der Luft unverändert; ich habe wenigstens konstatieren können, dafs in 20 Tagen keine bemerkbare Gewichtsveränderung eingetreten war. Auf 100° erhitzt, verlieren sie Wasser und über 150° auch Sauerstoff; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure reduziert energisch Permanganatlösung unter Entwicklung von Sauerstoff. So zeigt sich also deutlich, dafs die Substanz aktiven Sauerstoff enthält, während man nach den üblichen Methoden ohne Schwierigkeit die Anwesenheit von Niob, Kalium und Fluor nachweisen kann. Die quantitative Analyse wurde nach den oben beschriebenen Methoden ausgeführt: das Kalium wurde vom Niob zunächst durch Ammoniak getrennt und dann als K_2SO_4 gewogen. Es empfiehlt sich, bevor man das Ammoniak in die Lösung der Verbindung giefst, dieselbe mit schwefliger Säure zu reduzieren und den Überschufs an letzterer dann wieder zu verjagen.

- I. 0.8463 g verloren bei 100° 0.0474 g und hinterliessen beim Glühen 0.6058 g Rückstand.
- II. 0.7043 g gaben 0.2958 g Niobsäureanhydrid und 0.3982 g schwefelsaures Kalium.
- III. 0.5148 g gaben 21.5 ccm Sauerstoff bei 23° und 645 mm Druck.
- IV. Auf 0.2520 g kamen 13.4 ccm $1/20$ Normalkalilauge zur Verwendung.

Diesen Zahlen entspricht folgende Formel:

		I	II	III	IV
Nb = 94	29.66	—	29.49	—	—
O ₂ = 16	5.05	—	—	—	—
O = 16	5.05	—	—	4.57	—
Fl ₃ = 95	29.97	—	—	—	3.03
K ₂ = 78	24.60	—	25.34	—	—
H ₂ O = 18	5.67	5.60	—	—	—
<hr/>					
NbO ₂ Fl ₃ .2KFl.H ₂ O = 317	100.00				
K ₂ O. $1/2$ Nb ₂ O ₅ % = 71.89		71.58	—	—	—

Fluoxypertantalsaures Kalium, $TaO_2Fl_3 \cdot 2KFl \cdot H_2O$

Ich reinigte Tantal säure nach der von MARIIGNAC angegebene Methode und stellte zunächst das normale Kaliumtantalfluorid dar, das ich sorgfältig zweimal aus schwach mit Fluorwasserstoff angesäuertem Wasser umkrystallisierte. Das Präparat, in wasser gebildeten Nadeln krystallisierend, sah sehr hübsch aus und bei der Analyse 46,13 % Tantal (berechnet für $TaFl_5 \cdot 2KFl = 46,13\%$). Es wurde unter Erwärmen in 4% Wasserstoffsperoxyd gelöst mit Fluorwasserstoffsäure schwach angesäuert war und beim Erhitzen entstand ein schönes, in Blättchen krystallisierendes Salz, das aus Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von wenig Fluorwasserstoffsäure umkrystallisieren liefs. In reinem Zustande gleicht es dem neuen Oxyfluorid dem Kaliumwolframoxyfluorid; es löst sich vollständig in reinem Wasser und noch leichter als das normale fluorwasserstoffsaure Salz; mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure zersetzt es sich und giebt $TaFl_5 \cdot 2KFl$ und H_2O_2 . Sowohl die fluorwasserstoffsaure Lösung, als die wässrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung reduzieren übermangansaures Kalium unter Entwicklung von Wasserstoff. Bei 100° läfst es Wasser entweichen und entwickelt bei höherer Temperatur Sauerstoff unter Hinterlassung eines Rückstandes, der sich nicht vollständig in reinem Wasser löst, dagegen auch in verdünnter Fluorwasserstoffsäure löslich ist.

Bei der quantitativen Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0.9932 g Substanz verloren bei 100° 0.0431 g und 0.5365 g Ta_2O_5 .
- II. 0.7076 g Substanz verloren bei 100° 0.0269 g und entwickelte im Vakuum 23.8 ccm Gas bei 26.8° und 657 mm Druck. Aus dem Rückstand wurden 0.387 g Ta_2O_5 und 0.2988 g K_2SO_4 erhalten.
- III. Auf 0.2524 g wurden 21.1 ccm $1/20$ Normalammoniaklösung verbraucht.

Aus diesen Daten folgt:

		I	II	III
Ta = 182	44.94	44.28	44.82	—
O = 16	3.95	—	3.78	—
O = 16	3.95	—	—	—
Fl ₃ = 95	23.46	—	—	23.82
K ₂ = 78	19.26	—	18.83	—
H ₂ O = 18	4.44	4.34	4.25	—
$TaO_2Fl_3 \cdot 2KFl \cdot H_2O = 405$	100.00			
$TaOFl_3 \cdot 2KFl =$	91.61 %	—	91.83	—

Roma, R. Universita, Istituto chimico.

Weiteres über Molybdäoxyfluorid¹ und über die Nicht-Existenz des Kupferfluorürs.

Von

FRANCESCO MAURO.²

Fluoxymolybdänsaures Kupfer und Molybdäoxytrifluorid-Kupferfluorid.

In Fluoride und Oxyfluoride tritt das Kupfer mit der Form K_2X_2 ein und man kennt meines Wissens zur Stunde noch keine Verbindung des Fluors mit Sicherheit, in welcher das Kupfer in der Form KX vorhanden wäre. Man weiß bis jetzt, daß das Kupfer normale Kupfersalze liefern kann mit 4 oder 6 Molekülen Krystallwasser. Diese Salze mit 4 Molekülen bilden monokline Krystalle und sind alle untereinander isomorph.

In der Absicht nun, einerseits unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten des Molybdäns zu erweitern und andererseits immer deutlicher jenen Parallelismus klarzulegen, wie er von mir in meiner ersten Mitteilung³ zwischen Fluoxymolybdaten, oder Molybdäoxydifluoriden, und Molybdäoxytrifluoriden nachgewiesen wurde, erlaube ich es für angezeigt, die beiden analogen Kupferverbindungen darzustellen, die ich im Folgenden zunächst beschreiben will.

Fluoxymolybdänsaures Kupfer, $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{CuF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

DELAFONTAINE, der sich vor mir mit den Molybdäoxyfluoriden beschäftigte, erwähnt in seiner Abhandlung⁴ das fluoxymolybdänsaure Kupfer, ohne es zu beschreiben, noch zu analysieren und daraus die chemische Formel abzuleiten.

Ich stellte mir dieses Oxyfluorid dar, indem ich in Fluorwasserstoffsäure ein Molekül Molybdäntrioxyd und ein Molekül Kupferoxyd löste. Die filtrierte Lösung wurde bei mäßiger Wärme konzentriert und in einem Bleiexsiccator über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen setzten sich himmelblaue Krystalle ab, die sich reiner und besser ausgebildet dadurch erhalten ließen, daß

¹ Siehe die Mitteilung I in *Atti della R. Accad. dei Lincei. Memorie della Classe di scienze fis., mat. e nat.* 5, (1889), 398—409.

² Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

³ l. c.

⁴ *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève.* 30, (1867).

man sie in verdünnter Fluorwasserstoffsäure auflöste und successiv krystallisieren liefs.

Das fluoxymolybdänsaure Kupfer bildet hexagonale Blättchen von denen häufig zwei parallele Seiten beträchtlichere Längenausdehnung besitzen. Sie sind durchscheinend, und ihre himmelblaue Farbe besitzt einige Ähnlichkeit mit der des Kupfersulfats. Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz wurde von Herrn Professor EUGENIO SCACCHI ausgeführt; die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende:¹

Krystallsystem: Monoklin; $a : b : c = 1.4828 : 1 : 1.0987$; $\beta = 85^{\circ}9'$;

Beobachtete Formen: (010), (001), (120), (111), (211), (21 $\bar{1}$). Hauptwinkel:
010 : 111 = $49^{\circ}46'$; 010 : 211 = $59^{\circ}14'$; 010 : 120 = $18^{\circ}26'$;
010 : 21 $\bar{1}$ = $57^{\circ}28'$; 001 : 111 = $50^{\circ}50\frac{1}{2}'$; 001 : 211 = $58^{\circ}40'$; 001 : 21 $\bar{1}$ = $64^{\circ}36\frac{3}{4}'$;
211 : 21 $\bar{1}$ = $61^{\circ}13'$; 21 $\bar{1}$: 211 = $65^{\circ}2'$; 111 : 211 = $66^{\circ}48'$; 111 : 120 = $39^{\circ}47'$;
211 : 111 = $72^{\circ}55'$; 211 : 21 $\bar{1}$ = $56^{\circ}51'$; 120 : 211 = $43^{\circ}16'$.

Diese Krystalle verändern sich, trockener Luft ausgesetzt, durch aus nicht, während sie an freier Luft Wasser aufnehmen und sich in eine teigige Masse verwandeln, die allmählich wieder trocken wird und zuletzt ein blaues amorphes Pulver bildet. Die wässrigen Lösungen dieser Verbindung verhalten sich wie die der übrigen Fluoride und Oxyfluoride, d. h. beim Erhitzen und Konzentrieren entwickeln sie Fluorwasserstoffsäure, indem das Fluor durch Sauerstoff ersetzt wird. Ich bin überzeugt, dass man auf diese Weise Verbindungen erhalten kann, von welchen einige schon bekannt sein mögen, und die wir uns zusammengesetzt denken können aus Säureanhydriden und Metallfluoriden.

Beim Erhitzen auf 115° tritt Gewichtsverlust ein, und es verändert sich die Farbe, die nun hellgrün wird. Bei weiterem Erhitzen auf 130° beginnt Fluorwasserstoffsäure sich zu entwickeln.

Um die Zusammensetzung dieses Salzes zu ermitteln, bestimmte ich das Molybdän als MoO_3 , nachdem ich das Kupfer auf elektrolytischem Wege abgeschieden und gewogen hatte. Das Fluor bestimmte ich nach der von mir² etwas modifizierten Methode PENFIELDS.³ Der Wassergehalt wurde nach dem in der ersten Abhandlung (l. c. 404) beschriebenen Verfahren ermittelt, indem nämlich die Substanz mit vollständig trockenem Natriumcarbonat

¹ Siehe *Atti della R. Accad. delle scienze fis. et. math. di Napoli, Memorie*, 4, [2a], 4, (1890).

² Siehe *Atti della R. Accad. dei Lincei. Memorie della Classe di sc. fis. math. e nat.* 4, (1888), 481.

³ *Chem. News.* 49, 179.

im trockenen Luftstrom erhitzt wurde und die entweichenden Dämpfe in U-förmig gebogenen Röhren, die mit schwefelsäuregetränkten Bimssteinstücken gefüllt waren, aufgefangen wurden. Auch bestimmte ich Kupfer und Molybdän annähernd dadurch, daß ich das Kupferfluoxymolybdat bei gelinder Hitze langsam glühte.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Kupfer und Molybdän.

I. 0.4576 g Substanz gaben bei elektrolytischer Zersetzung 0.0846 g Kupfer und 0.1908 g MoO₃.

II. 0.7112 g Substanz gaben 0.1352 g Kupfer und 0.3078 g MoO₃.

Fluor.

III. 0.3440 g Substanz erforderten 13.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniaklösung.

IV. 0.5822 " " " 21.5 " " "

Wasser.

V. 0.3130 g Substanz ergaben 0.0718 g Wasser.

CuMoO₄.

IV. 0.6306 g Substanz gaben einen Glührückstand CuMoO₄ von 0.4140 g.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel:



	Berechnet	Gefunden					Durchschnitt	
		I.	II.	III.	IV.	V.		
Mo	96	28.29	27.80	28.86	—	—	28.22	28.29
2O	32	9.43	—	—	—	—	—	—
4Fl	76	22.40	—	—	22.20	21.05	—	21.63
Cu	63.3	18.66	18.49	19.01	—	—	18.61	18.70
4H ₂ O	72	21.22	—	—	—	—	22.94	22.94

MoO₃Fl₃, CuFl₂, 4H₂O = 339.3 100.00

Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid, MoOFl₃.CuFl₂.4H₂O.

Um diese Verbindung herzustellen, liefs ich in der Hitze und in einer Kohlensäureatmosphäre Kupferoxydul auf eine Lösung von Molybdäntrioxyd in Fluorwasserstoffsäure, die zuvor durch einen elektrischen Strom reduziert worden war, einwirken; hierbei kam dieselbe Methode in Anwendung, nach welcher ich schon die Molybdänoxytrifluoridverbindungen des Fluor-Kaliums und -Ammoniums dargestellt habe. Es schied sich metallisches Kupfer ab. Die filtrierte Lösung wurde in einem bleiernen Exsiccator über Schwefelsäure und in einer Kohlensäureatmosphäre sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit setzten sich rote Krystalle von metallischem Glanze ab von offenbar oktaedrischer Gestalt, welche einer neuen Substanz angehörten, die ich später untersuchen werde. Zugleich bildeten sich blaue Krystalle, ähnlich jenen des fluoxymolybdänsauren Kupfers, sich von ihnen

¹ Atti. d. R. Accad. d. Lincei (1888) 400.

aber dadurch unterscheidend, dafs sie, wie alle Molybdänoxy reduzierend wirkten. Kupferoxydul verwendete ich zur dieser Verbindung statt des Kupferoxydes, weil ich gleich Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorür erhalten wollte, das in anderen Fällen nicht bildet, weil Fluorwasserstoffsäure bei der Reaktion auf Kupferoxydul Kupferfluorid und Kupfer giebt, nicht abfluorür, wie manche Autoren auf Grund der Angaben von anderen berichten. (Dies will ich später entwickeln.) Es ist deshalb das Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid in der Weise herzustellen, dafs man einer Lösung von Molybdäntrioxyd in Fluorwasserstoffsäure, die zuvor durch den elektrischen Strom reduziert wurde, Fluorwasserstoff oder Kupferfluorid zusetzt.

Herr Professor E. SCACCHI untersuchte die Krystalle des Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorids und kam zu folgenden Resultaten:

Krystallsystem : Monoklin; $a : b : c = 1.4745 : 1 : 1.0929$,
 Beobachtete Formen: (010), (001), (120), (111), (211), ($2\bar{1}\bar{1}$).
 $010 : 111 = 49^{\circ}46'$; $010 : 211 = 59^{\circ}29'$; $010 : 120 = 18^{\circ}47'$; $010 : 2\bar{1}\bar{1} = 64^{\circ}10'$;
 $001 : 211 = 61^{\circ}2'$; $211 : 2\bar{1}\bar{1} = 64^{\circ}34'$; $111 : 1\bar{1}\bar{1} = 72^{\circ}42'$;
 $211 : 2\bar{1}\bar{1} = 57^{\circ}00'$; $120 : 211 = 43^{\circ}18'$.

Diese Krystalle sind an Gestalt und Farbe denen des Kupferoxyd-Kupferfluorids ganz gleich. Der Luft ausgesetzt, zerfallen sie und scheiden Kupfer ab. Von Wasser werden sie unter Auscheidung von metallischem Kupfer zersetzt. Sie lösen sich in Fluorwasserstoffsäure, und aus der fluorwasserstoffsäuren Lösung setzen sich beim Eindampfen Krystalle derselben Verbindung ab. Auf 100°C erleiden sie keinen Gewichtsverlust.

Die Analyse wurde nach denselben Methoden ausgeführt, auch für die Untersuchung der Zusammensetzung des Kupfermolybdates in Anwendung gekommen waren.

Die Ergebnisse waren folgende:

		Fluor:
I.	0.4218 g Substanz erforderten 18.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak	
II.	0.3160 " " " " " "	14.0 " "
		CuMoO ₄ .
III.	0.4084 g Substanz gaben beim Glühen 0.2670 g CuMoO ₄ .	
IV.	0.6502 " " " " " "	0.4250 " "

Diese Zahlen führen zu folgender Formel für das Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid:

¹ Siehe oben erwähnte Abhandlung.

MoOF₃, CuFl₂, 4H₂O.

	Berechnet	Gefunden				Durchschnitt
		I.	II.	III.	IV.	
96	28.05	—	—	28.11	28.10	28.10
16	4.68	—	—	—	—	—
95	27.75	25.00	25.25	—	—	25.13
63.3	18.49	—	—	18.53	18.53	18.53
) 72	21.03	—	—	—	—	—

Fl₂, CuFl₂, 4H₂O = 342.3 100.00

Die bei den zwei Bestimmungen des Fluorgehaltes erhaltenen ultate sind nicht zuverlässig, weil die der Analyse unterworfen stanz infolge des Isomorphismus, der zwischen ihr und dem ymolybdänsauren Kupfer besteht, mit diesem Salze zusammen tallisiert, das immer in größerer oder geringerer Menge in ng bleibt; es gelang mir mit den zu Gebote stehenden eln nicht, durch den elektrischen Strom die in Fluorwasser gelöste Verbindung von der Form MoX₆ vollständig in die Ver lung von der Form MoX₅ überzuführen.

Unterzieht man die von Prof. E. SCACCHI an den Krystallen beiden neuen Verbindungen ausgeführten Messungen einer ver chenden Betrachtung, so ergibt sich der vollkommenste Iso phismus, wie er aus folgender Zusammenstellung ersichtlich wird.

Winkel	Fluoxymolybdänsaures Kupfer MoO ₃ Fl ₂ , CuFl ₂ , 4H ₂ O		Molybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid MoOF ₃ , CuFl ₂ , 4H ₂ O	
	Berechnet	Gemessen (Durchschnitt)	Berechnet	Gemessen (Durchschnitt)
010 : 111	—	49°46'	49°46'	50°01'
211 : 2 $\bar{1}$ 1	61°03'	61 13	61 02	61 08
010 : 211	59 28	59 14	—	59 29
010 : 120	18 42	18 26	18 47	18 23
2 $\bar{1}$ 1 : 2 $\bar{1}$ 1	65 04	65 02	64 34	64 31
010 : 21 $\bar{1}$	—	57 28	—	57 43
211 : 1 $\bar{1}$ 1	72 41	72 55	72 42	72 56
001 : 2 $\bar{1}$ 1	64 33	64 36 $\frac{1}{2}$	64 10	65 00
211 : 21 $\bar{1}$	56 55	56 51	—	57 00
111 : 120	39 50	39 47	39 54	39 44 $\frac{1}{2}$
120 : 21 $\bar{1}$	43 10	43 16	43 18	43 27
a : b : c	1.4828 : 1 : 1.0987		1.4745 : 1 : 1.0929	
	$\beta = 85^\circ 09'$		$\beta = 85^\circ 43'$	

Werfen wir einen Blick auf obige Tabelle, so ersehen daraus die bemerkenswerte Thatsache, wie auch bei den Kupfverbindungen sich die Erscheinung wiederholt, dafs die Substitut eines Atoms Fluor für Sauerstoff den Bau des Krystalles nicht beeinflusst, während die Moleküle der beiden Verbindungen verschiedene Eigenschaften zeigen.

MARIGNAC untersuchte folgende Fluoride und Oxyfluoride, die nur im monoklinen System krystallisieren und unter sich und mit den eben beschriebenen beiden neuen Salzen isomorph sind:

Zinnfluorid-Kupferfluorid¹: $\text{SnFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$
Titanfluorid-Kupferfluorid¹: $\text{TiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$
Siliciumfluorid-Kupferfluorid¹: $\text{SiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$
Wolframoxydifluorid-Kupferfluorid²: $\text{WO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$
Nioboxytrifluorid-Kupferfluorid³: $\text{NbOFl}_3, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$,

wie aus den krystallographischen Befunden hervorgeht, die SCACCE in der erwähnten Abhandlung veröffentlichte:

$\text{MoO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.4828 : 1 : 1.0987; $\beta = 85^\circ 09'$
 $\text{MoOFl}_3, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.4745 : 1 : 1.0929; $\beta = 85^\circ 43'$
 $\text{WO}_2\text{Fl}_2, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.2076 : 1 : 1.0489; $\beta = 83^\circ 19'$
 $\text{NbOFl}_3, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.2057 : 1 : 1.0472; $\beta = 83^\circ 08'$
 $\text{SnFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.1858 : 1 : 1.0423; $\beta = 82^\circ 32'$
 $\text{TiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.1800 : 1 : 1.0385; $\beta = 82^\circ 02'$
 $\text{SiFl}_4, \text{CuFl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ a : b : c = 1.1597 : 1 : 1.0527; $\beta = 83^\circ 14'$

Kupferfluorür.

BERZELIUS war der erste, welcher ein Kupferfluorür erwähnt. Er berichtet, er habe es erhalten, als er Kupferoxydul zu einem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure fügte, und beschreibt die Verbindung folgendermassen: „Es ist eine Substanz von roter Farbe unlöslich in Wasser, Alkohol und Fluorwasserstoffsäure; beim Schmelzen nimmt es schwarze Farbe an und wird beim Abkühlen scharlachrot. In trockenem Zustande verändert sich das Kupferfluorür nicht, an feuchter Luft verwandelt es sich in Kupferoxyfluorid. Es löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure; die Lösung ist schwarz, und bei Zusatz von Wasser fällt ein weisses Pulver aus, das nach meiner Ansicht Kupferchlorür ist; später wird es rot.“ (Ich habe diese Farbenveränderung nie beobachten können.)

¹ *Ann. d. Min.* [5], 15, (1859), 264 ff.

² *Ann. Chim. Phys.* [3], 69, (1863), 77.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3], 8, (1866), 43.

⁴ *Pogg. Ann.* 1. 28.

Nach BERZELIUS hat sich meines Wissens niemand mehr mit der Sache beschäftigt, und so ist es zu erklären, daß die von ihm gegebene Beschreibung in allen chemischen Werken Aufnahme fand.

Ich machte mich an die Darstellung des Kupferfluorürs, weil ich das Molybdäoxytrifluorid-Kupferfluorür erhalten wollte, um Beziehungen zu anderen analogen, bekannten Verbindungen festzustellen, und dabei wurde ich gewahr, daß Lösungen von Fluorwasserstoffsäure auf Kupferoxydul so wirken, wie die Lösungen der nichtoxydierenden Sauerstoffsäuren, indem sie nämlich Kupferoxydsalz und Kupfer geben.

Ich will in Kürze anführen, welche Wege ich einschlug, um Kupferfluorür zu erhalten, ohne jedoch zu irgend einem positiven Resultate zu kommen.

I. In eine heiße Lösung von Fluorwasserstoffsäure gab ich eine bestimmte Menge Kupferoxydul, wobei ich in einer Kohlensäureatmosphäre operierte. Die Flüssigkeit färbte sich sofort stark bläulichgrün; hierbei fiel ein rotes Pulver zu Boden, das, außer im Kontakt mit der Luft, in Chlorwasserstoffsäure unlöslich war. Dieses Pulver zeigte alle Eigenschaften des metallischen Kupfers.

II. Ich versuchte dann, das Kupferfluorür dadurch zu erhalten, daß ich ganz genau der Vorschrift BERZELIUS' folgte, d. h., indem ich das Kupferoxydul zu Fluorwasserstoffsäure fügte, die sich in einem Platintiegel befand. Es trat allerdings eine Reaktion ein, und zwar sofort: der Tiegel erwärmte sich merklich und die Flüssigkeit nahm eine intensiv bläulichgrüne Färbung an. Auf dem Boden des Tiegels sammelte sich eine rote Substanz an, die ich mit (90%) Alkohol wusch und unter Druck zwischen Filtrierpapier trocknete. An der Luft wurde sie braun. Mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, löste sie sich nicht, veränderte aber ihre Farbe und wurde kupferrot. Die angestellte Untersuchung ergab, daß die Substanz unreines Kupfer war.

Um den Verlauf der Reaktion durch analytische Thatsachen festzustellen, gab ich 1.7596 g trockenes Kupferoxydul in die Fluorwasserstoffsäure. Nach dem Umrühren filtrierte ich und wusch die rote Substanz, welche ungelöst zurückblieb, mehrmals mit Fluorwasserstoffsäure, dann mit verdünntem Alkohol und endlich mit 96% Alkohol; hierauf trocknete ich sie bei 150° und wog. Es waren 0.7540 g, entsprechend 42.85%. Die ganze Menge der erhaltenen roten Substanz (0.7540 g) wurde mit Schwefelsäure befeuchtet, was zunächst die Bildung von etwas Fluorwasserstoffsäure veranlafte,

und dann beim Erhitzen die Entwicklung reichlicher Mengen von schwefliger Säure zur Folge hatte. Die Menge wasserfreies Kupfersulfates, welche so erhalten wurde, betrug nach dem Erwärmen auf ca. 210° (um alle überschüssige Schwefelsäure zu verjagen) 1.7574 g, woraus sich 0.6983 g metallisches Kupfer berechnen, also 92.61 %.

Um die Reinheit des erhaltenen Kupfersulfates nachzuweisen, löste ich es in 100 ccm Wasser und nahm von dieser Lösung 25 ccm, um das Kupfer nach der elektrolytischen Methode zu bestimmen, und weitere 25 ccm zur Bestimmung nach der Methode VOLHARDS. Auf elektrolytischem Wege erhielt ich 93.96 % Kupfer, nach der VOLHARDSchen Methode 92.88 %.

Aus diesen Thatsachen läßt sich der Schluß ziehen, daß die rote Substanz, welche sich durch die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Kupferoxydul bildet, metallisches Kupfer ist, das geringe Mengen von Kupferfluorid und Kupferoxyd als Verunreinigungen enthält.

Es ist auch nicht im entferntesten daran zu denken, daß diese rote Substanz Kupferfluorür (CuFl) sei oder enthalte, welches bei der Analyse 76.91 % Kupfer ergeben müßte, nie aber 92.95 % (im Durchschnitt).

Um ein reines Präparat zu erhalten, modifizierte ich die von BERZELIUS gegebene Darstellungsmethode in folgender Weise. Zu einer bestimmten Menge Kupferoxyduls fügte ich Fluorwasserstoffsäure und erwärmte. Der erhaltene rote Rückstand wurde wiederholt in der Wärme mit Fluorwasserstoffsäure gewaschen, zuletzt mit heißem Wasser abgespült und nach dem Trocknen gewogen. Die Resultate waren folgende: 2.1624 g Kupferoxydul gaben 0.7970 g rote Substanz, entsprechend 36.85 %, während, wenn die Reaktion genau nach der Gleichung



verlaufen wäre, eine theoretische Ausbeute von 43.3 % zu erwarten war.

Diese Differenz zwischen der theoretischen und der praktischen Ausbeute ist zum Teil auf Rechnung des Kupferoxyduls zu setzen, das nicht vollkommen rein war, zum Teil der Einwirkung der Luft und der Fluorwasserstoffsäure auf das feinverteilte Kupfer zuzuschreiben, welche doppelte Einwirkung die Bildung von Kupferfluorid zur Folge hat, das in die Flüssigkeit übergeht.

Den ganzen roten Niederschlag (0.7970 g) verwandelte ich in Sulfat, das bei 220° getrocknet und dann gewogen wurde. Ich

erhielt 1.9748 g CuSO_4 , woraus sich 0.7847 g, also 98.46% Kupfer berechnen.

Auf Grund dieser Resultate läßt sich mit aller Sicherheit behaupten, daß das vermeintliche Kupferfluorür, welches BERZELIUS erhielt, nichts anderes war als mehr oder minder verunreinigtes Kupfer.

Ich erwähne ferner noch, daß die Flüssigkeit, welche das Kupferfluorid gelöst enthielt, nicht die geringsten reduzierenden Eigenschaften besaß, was ich mit Kaliumpermanganatlösung nachweisen konnte. Ich wollte mich von dieser Thatsache überzeugen, weil, wenn es ein Kupferfluorür gäbe, es wie das Silberfluorid weiß und löslich sein müßte, da bekanntlich die Verbindungen dieses Metalles sehr große Ähnlichkeit mit den analogen Kupferverbindungen besitzen.

Ich füge noch hinzu, daß das auf die oben beschriebene Weise erhaltene Kupfer nach seiner Umwandlung in Sulfat keine Spur Fluor enthielt.

III. Endlich versuchte ich auch, es aus zwei Kupferoxydulsalzen darzustellen, nämlich aus dem schwefligsauren Kupferoxydul-Ammonium und dem schwefligsauren Kupferoxydul, indem ich auf diese Salze Fluorwasserstoffsäure wirken ließ. Stets erhielt ich fein vertheiltes metallisches Kupfer, das analysiert wurde. Bei einer Bestimmung erhielt ich folgendes Resultat: Rote Substanz (metallisches Kupfer) 1.3018 g gaben 3.1970 g Kupfersulfat, woraus sich 1.2704 g, also 97.59% berechnen lassen.

Zu erwähnen ist hier noch, daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die rote Substanz keine Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure stattfand.

Molybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid, $\text{MoOF}_3 \cdot \text{ZnF}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich Molybdäntrioxyd in Fluorwasserstoffsäure und reduzierte die Lösung mittelst des elektrischen Stromes. Der so reduzierten Lösung fügte ich Zinkoxyd hinzu, und zwar eine Menge, welche dem Verhältnis $\text{MoO}_3 : \text{ZnO}$ entsprach. Beim Einengen setzten sich blaue, durchscheinende, glasglänzende Krystalle ab, die an der Luft schnell zerflossen, wobei ihre Farbe himmelblau, dann preussisch-blau wurde, und zuletzt eine breiige Masse gaben. Prof. EUG. SCACCHI erhielt beim krystallographischen Studium dieses Salzes folgende Resultate:¹

¹ Oben erwähnte Abhandlung.

„Krystallsystem: rhomboedrisch. Winkel der rhomboedrischen Axen = $112^{\circ}51'$; Verhältnis der hexagonalen Axen: $a:c = 1:0.51$. Beobachtete Formen: (100) , $(1\bar{0}1)$, $(2\bar{1}1)$, $(1\bar{1}1)$. Hauptwinkel $100:010 = 52^{\circ}26'$; $100:10\bar{1} = 63^{\circ}47'$. Krystalle in prismatischer oder rhomboedrischer Form. Die Flächen des hexagonalen Prismas sind gewöhnlich in der Weise entwickelt, daß der Durchschnitt des Prismas fast einem gleichseitigen Dreieck gleich ist.“

Ich habe diese Substanz nicht vollständig analysiert, weil ein kristallographisches Studium nicht den geringsten Zweifel über die chemische Zusammensetzung liefs und weil, wie aus dem folgenden ersichtlich, die Krystalle, welche sie liefert, isomorph sind mit fluoxymolybdänsaurem Zink und analogen Verbindungen. Ich bestimmte nur den Fluorgehalt und die Reduktionskraft der Verbindung.

Die Resultate waren folgende:

0.4068 g Substanz erforderten 18 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniakflüssigkeit, was einem Gehalt von 0.1026 g oder 25.28% Fluor entspricht.

Die Reduktionskraft wurde mit $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung ermittelt, was zu folgendem Ergebnis führte: 0.8334 g Substanz entfärbten 169 ccm $\frac{1}{100}$ Normalkaliumpermanganatlösung entsprechend 0.0135 g oder 1.62% Sauerstoff (theoretisch 2.10%).

Die Bestimmung des Fluorgehaltes führt zur Formel:

$\text{MoOF}_4, \text{ZnF}_2, 6\text{H}_2\text{O}$			
		Berechnet	Gefunden
Mo	96	25.26	—
O	16	4.21	—
5F	95	25.00	25.28
Zn	65	17.11	—
6H ₂ O	108	28.42	—
<hr style="width: 100%;"/>		<hr style="width: 100%;"/>	
$\text{MoOF}_4, \text{ZnF}_2, 6\text{H}_2\text{O} = 380$		100.00	

Fluoxymolybdänsaures Zink dagegen verlangt 20.16% Fluor.

DELAFONTAINE¹ untersuchte das fluoxymolybdänsaure Zink und fand, daß seine Krystalle dem rhomboedrischen System angehören und feine hexagonale, von den Flächen des Rhomboeders begrenzte durchscheinende, farblose Prismen bilden. Aus der von ihm angeführten Analyse dieser Verbindung folgte die Formel:



Unter den Fluoriden und Oxyfluoriden, welche dem Molybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid analog zusammengesetzt sind, giebt es noch viele ebenfalls rhomboedrische und mit diesem isomorphe Salze, von denen aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich ist:

¹ Oben erwähnte Abhandlung.

	Zn	Cd	Mg	Mn	Co	Ni	Cu
Fluosilikate	52°44' a) f)	--	52°45' f)	51°40' b) f)	53°01' d) f)	52°26' a) f)	54°30' a) f)
Fluostannate	52°52' a)	53° circa a)	53° a)	52°38' a)	--	52°30' a)	--
Chlorostannate	--	--	52° c)	52°53' e)	52°10' c)	52°43' e)	--
Fluotitanate	52°26' b)	--	52° a)	52°36' b)	--	--	--
Fluozirconate	52°46' b)	--	--	--	--	52°50' b)	--
Fluoxyniobate	52°54' c)	--	--	--	--	--	--
Molybdänoxytrifluorid-Metallfluorid	52°26'	--	--	--	--	--	--
Fluoxymolybdate	52°40' g)	--	--	--	52°40' g)	52°40' g)	--

1 Die bei den Winkelwerten der resp. Salze stehenden Buchstaben beziehen sich auf folgende Originalabhandlungen:

a) MARIIGNAC, *Ann. d. Mines*, [5], 15, (1859), 256—263.
 b) " *Ann. Chim. Phys.* [3], 60, (1860), 288—306.
 c) " " " [4], 8, (1856), 41.
 d) GRAILICH, *Krystall-opt. Untersuch.*, (1858), 75.
 e) JÖRGENSEN, S. M., *Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5], 6, (1865).
 f) TOPSÖE H. e CHRISTIANSEN, *Danske Vidensk. Selsk. Skr.*, [5], 9, 648; *Ann. Chim. Phys.* [5], 1, (1874), 25—29.
 g) DELAFONTAINE, M., *Arch. sc. phys. et nat.*, 30, (1867), 262.

Siehe Prof. E. SCACCHI, l. c.

Mitteilungen aus SCHMITT'S Laboratorium zu Wiesbaden.
Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure.

Von
M. RIPPER.

I. Abhandlung.

Die Bestimmung der schwefelsauren Salze dürfte wohl eine der am meisten wiederkehrenden Arbeiten in den analytischen Laboratorien sein. Die Häufigkeit ihrer Bestimmung steht jedoch in keinem Verhältnis zu der Trefflichkeit und schnellen Ausführung der dazu verwandten Methoden, da es bei der geringen Anzahl von schwer löslichen und feuerbeständigen Verbindungen, welche bis heute von ihr bekannt sind, naturgemäß nur einige wenige Methoden geben kann.

Stets wird die Schwefelsäure in ihren Salzen gewichtsanalytisch bestimmt werden müssen; denn die günstigen Umstände, in denen sie nach den bis jetzt ausgearbeiteten malsanalytischen Methoden gemessen werden kann, treffen leider selten zu; dadurch nimmt aber die Bestimmung notwendigerweise längere Zeit in Anspruch. Unter den gewichtsanalytischen Methoden ist aber wieder die Wahl keine große. Von den wenigen unlöslichen Verbindungen kann nur das schwefelsaure Baryum in Frage kommen, da die anderen schwerlöslichen Salze, SrSO_4 und PbSO_4 nur unter gewissen, nicht immer möglichen, Umständen genügend unlöslich sind.

Der Methode jedoch, welche die Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum abscheidet, haften eine solche Reihe von Mängeln an, daß die Bestimmung, soll sie Anspruch auf Genauigkeit haben, viel Vor- und Umsicht beansprucht. Es wird dadurch die Schwefelsäurebestimmung zu einer der difficilsten Arbeiten der analytischen Praxis, die trotzdem, wie ich weiter unten zeigen werde, nach den bisherigen Verfahren nicht einmal einen großen Grad an Genauigkeit erreichen läßt.

Abgesehen von der richtig bemessenen Menge zugesetzter Baryumchloridlösung, der schwierigen Filtration und des Auswaschens, ist es hauptsächlich die unangenehme Eigenschaft des schwefelsauren Baryums, Substanzen mitzureißen, welche durch Auswaschen von demselben nicht trennbar sind und erst durch ein besonderes Reinigungsverfahren entfernt werden müssen.

Gerade dieses Reinigungsverfahren wird in den meisten Fällen zu einer großen Fehlerquelle werden, wenn nicht besonders darauf Rücksicht genommen wird.

Es wird nämlich bei diesem erwähnten Verfahren durch die Behandlung mit Salzsäure das stets in größerer oder geringerer Menge bei der Veraschung durch Reduktion gebildete Schwefelbaryum ersetzt und dadurch unter Umständen ein beträchtlicher Verlust bewirkt.

Aufmerksam auf diese konstante Fehlerquelle wurde ich bei der kritischen Prüfung der vorhandenen Methoden zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine, deren Resultat demnächst im Zusammenhange mit weiteren Arbeiten aus dem Gebiete önologischer Forschungen von meinem Chef, Herrn Direktor Dr. SCHMITT, veröffentlicht werden.

R. FRESENIUS¹ gebührt das Verdienst, zuerst ausführlich darauf hingewiesen zu haben, daß die Resultate bei der Bestimmung der Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum durch das mitgerissene Chlorbaryum, Chlorkalium, chlorsaures Kalium, Eisenoxyd u. a. m., welche durch Auswaschen nicht entfernenbar sind, zu hoch ausfallen.

Nach dem Glühen des schwefelsauren Baryums sind sie jedoch zum Teil wieder löslich. R. FRESENIUS empfiehlt deshalb, das schwefelsaure Baryum nach dem Glühen mit Wasser, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, in der Wärme nochmals nachzuwaschen.

Diese Angabe wurde von einer Reihe von Forschern bestätigt, und es wurden von diesen ähnliche Vorschläge behufs Entfernung der mitgerissenen Substanzen gemacht.

So verdünnt BUNSEN² die zu fallende Flüssigkeit so weit, daß ungefähr 0.1 g Niederschlag in 100 ccm zu erwarten ist. Nach dem Glühen reinigt aber BUNSEN dreimal und noch öfter, wie FRESENIUS, mit Salzsäure, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen nur um 0.0005 g differieren.³

G. BRÜGELMANN⁴ versetzt den Niederschlag nach dem Glühen mit 3 bis 4 Tropfen ziemlich konzentrierter Salzsäure und mit ein

¹ *Zeitschr. anal. Chem.*, 9, 52.

² *Zeitschr. anal. Chem.*, 10, 396.

³ BUNSEN begnügt sich also schon mit Resultaten, die um 0.5% voneinander differieren.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.*, 16, 22.

paar Tropfen Wasser, filtriert ab und wiederholt diese Manipulation fünfmal.

KRETSCHY¹ stellte fest, daß insbesondere die Kaliumverbindungen stark mitgerissen werden.

Nach B. SCHULZE² beträgt die Verunreinigung des schwefelsauren Baryums durch Chlorkalium 3 %; auch er wäscht nach dem Glühen mit salzsäurehaltigem Wasser aus.

Keiner dieser Forscher erwähnt bei der Aufzählung der Fehlerquellen die Reduktion des schwefelsauren Baryums zu Schwefelbaryum durch die Filterkohle. Dies hat wohl seinen Grund darin, daß einmal zur Zeit der bestehenden Veröffentlichungen wohl die Regel war, die Niederschläge zu trocknen und das Filter für sich im offenen Tiegel oder auf dem Deckel zu veraschen, wodurch die Reduktion möglichst vermieden wurde. Zweitens, daß Fehler bis zu 0.5 % bei den gewöhnlichen Bestimmungen als zulässig angesehen wurden.

Anders wohl jetzt. — Heute dürfte die Regel sein, die Niederschläge noch feucht in den Tiegel zu bringen und in demselben direkt über der kleinen Flamme bei offenem oder aufgesetztem Deckel zu trocknen und zu veraschen, welches Verfahren neben Zeitersparnis auch den Vorteil hat, Verluste durch Zerstäuben der trockenen Niederschläge zu vermeiden. Auch ist zu berücksichtigen, daß jetzt an die Genauigkeit der Analysen größere Anforderungen gestellt werden, als früher.

Bei dieser letzteren Art der Behandlung zu glühender Niederschläge kommt jedoch bei dem schwefelsauren Baryum die Reduktion durch die Filterkohle zu größerer Bedeutung; wenn das also geglühte schwefelsaure Baryum noch nach der üblichen Vorschrift mit Salzsäure gereinigt wird, so müssen die Resultate zu niedrig ausfallen. Es zersetzt dann die Salzsäure das Schwefelbaryum, Schwefelwasserstoff entweicht, und das gebildete Baryumchlorid geht in Lösung und dadurch wird eine dem gebildeten Schwefelbaryum äquivalente Menge schwefelsauren Baryums resp. Schwefelsäure zu wenig gefunden.

Bei Unterlassung der Reinigung mit Salzsäure macht sich der durch die Reduktion des schwefelsauren Baryums bedingte Fehler nur im geringen Maße bemerkbar, da einerseits die Menge des

¹ *Zeitschr. anal. Chem.*, 15, 43.

² *Wagners Jahresbericht* (1882), 264.

gebildeten Schwefelbaryums nicht sehr bedeutend ist und andererseits die Verschiedenheit der Molekulargewichte von BaSO_4 und BaS bei der Umrechnung auf SO_2 nur relativ geringe Abweichungen der Resultate bedingt.¹

In der Litteratur konnte ich nur zwei Angaben finden, in welchen bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch schwefelsaures Baryum auf diesen Umstand Rücksicht genommen wurde.

HAGER² schreibt vor, das schwefelsaure Baryum nach dem Glühen mit Salpetersäure zu befeuchten und nochmals zu glühen.

C. W. MARSH,³ der sich eingehend mit der Reduktion des schwefelsauren Baryums durch die Filterkohle beschäftigte, befeuchtet das geglühte schwefelsaure Baryum mit Schwefelsäure, wodurch das gebildete Schwefelbaryum wieder in schwefelsaures Baryum übergeht.

In beiden Angaben wird jedoch keine Rücksicht auf die Entfernung der mitgerissenen Substanzen genommen, und es müssen demnach die Resultate nach diesen beiden Methoden stets zu hoch ausfallen.

MARSH⁴ zeigte insbesondere, daß die Art und Weise der Veraschung auf die gebildete Menge Schwefelbaryum von Einfluß ist. So beträgt das gebildete Schwefelbaryum beim Veraschen des Filters im bedeckten Tiegel zweimal so viel als beim Veraschen im offenen Tiegel. Außerdem ist der Grad der Reduktion abhängig von der Größe des Filters und von der Menge des schwefelsauren Baryums. Je größer das Filter und je weniger schwefelsaures Baryum, desto bedeutender die Reduktion. Dadurch wird dieselbe gerade bei der Bestimmung von kleinen Mengen Schwefelsäure von großer Bedeutung.

Nach meinen vorläufigen Versuchen waren drei Möglichkeiten gegeben, den Fehler entweder ganz zu vermeiden, oder doch möglichst zu verringern.

¹ Z. B. beträgt in einem Falle (No. 4 der folgenden Tabelle) die gebildete Menge $\text{BaS} = 0.0022 \text{ g}$ bei 0.0580 g BaSO_4 . Diese 0.0022 g BaS entsprechen $= 0.00303 \text{ g}$ BaSO_4 , es würde also, wenn man den Niederschlag nicht mit HCl behandelt, nur um $(0.00303 - 0.0022)$ mal $0.34339 = 0.00027 \text{ g}$ SO_2 zu wenig gefunden werden.

² HAGER'S Untersuchungen, 2. Aufl., 1, 711.

³ *The Journ. anal. Chem.* (1889), 18, durch *Chem. Ztg.*, No. 21. (Repert. (1889) 171

Erstens die Veraschung so zu leiten, daß die Reduktion ein Minimum wurde. Dies war zu erreichen durch Trennung der getrockneten Niederschläge vom Filter und getrennte Veraschung des Filters in der Platinspirale. Thatsächlich konnte ich in dem so geglühten schwefelsauren Baryum durch Ansäuern mit Salzsäure niemals eine merkliche Menge von Schwefelwasserstoff wahrnehmen.

Diese Art und Weise der Veraschung ist aber nur bei einigermassen größeren Mengen von schwefelsaurem Baryum anwendbar. Wenn es sich um geringere Mengen, etwa 50 mg und weniger Niederschlag, handelt, so ist dies kaum mehr möglich, und damit ist die Gefahr der Bildung von Schwefelbaryum schon gegeben. Hierzu kommt noch, daß die Art der Veraschung nicht nur viel Zeit, sondern auch immerhin nicht unbeträchtliche Aufmerksamkeit erfordert, daß Verluste durch Zerstäuben der Niederschläge beim Loslösen vom Filter kaum zu verhindern sind, und daß die Bildung von Schwefelbaryum, namentlich wenn es sich um geringe Mengen von schwefelsaurem Baryum handelt, doch nicht absolut ausgeschlossen erscheint.

Die zweite Möglichkeit, den Fehler vollständig zu vermeiden, liegt in der Anwendung des Asbest-Filtriertiegels.¹ In einem solchen Tiegel kann naturgemäß eine Reduktion nicht stattfinden, seine Anwendung ist jedoch mit Schwierigkeiten anderer Art verknüpft. Ich erwähne hier nur, daß es mir nicht gelang, den mit Asbest gefüllten Tiegel weder für sich, noch nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure auf ein genügend konstantes Gewicht zu bringen.² Außerdem setzt sich das schwefelsaure Baryum beim Abwägen so fest an den Asbest, daß eine genügende Extraktion mit Salzsäure nicht erfolgt und dadurch die Reinigung, wenn auch nicht unmöglich, so doch wesentlich erschwert wird.

Da sich nach dem Vorstehenden, namentlich bei genauen Bestimmungen geringer Mengen von schwefelsaurem Baryum die Anwendung des Filtriertiegels nicht empfiehlt, so mußte ich das gebildete Schwefelbaryum vor der Reinigung des geglühten Niederschlages oxydieren. Als Oxydationsmittel konnte nur ein solches dienen, dessen Überschufs leicht erkennbar und zu entfernen war, welches ferner keine das schwefelsaure Baryum angreifende Zersetzungsprodukte

¹ GOOCH. *Chem. News*, 37, 181 durch *Zeitschr. anal. Chem.*, 19, 331.

² Ich werde in einer späteren Arbeit auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

lieferte, dabei rasch und sicher wirkte und im Handel in der nötigen Reinheit leicht beschafft werden konnte.

Allen diesen Anforderungen entspricht zur Genüge das Bromwasser, wie es durch Schütteln von wenig Brom mit viel destilliertem Wasser erhalten wird.¹

Dasselbe wirkt ungemein rasch oxydierend auf das Schwefelbaryum; ein Überschufs des Oxydationsmittels wird sogleich an der Farbe erkannt, es ist beim schwachen Erwärmen vollständig flüchtig, die gebildete Menge Bromwasserstoffsäure wirkt nicht bemerkenswert lösend auf das schwefelsaure Baryum. Reines rückstandsfreies Brom ist im Handel leicht zu haben.²

Wenn man nach der im folgenden beschriebenen Weise verfährt, lassen sich in der That durch Anwendung von Bromwasser recht gute Resultate erzielen.

Es wurden die ausgewaschenen Filter mit dem schwefelsauren Baryum in einem Platintiegel nafs eingebracht, bei aufgelegtem Deckel verkohlt und verascht, hierauf zu dem Inhalt des Tiegels so viel Bromwasser zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, wozu gewöhnlich 5 bis 8 Tropfen Bromwasser nötig waren. Es wurde dann noch ein kleiner Überschufs von diesem Oxydationsmittel und circa 10—15 ccm destillierten Wassers zugesetzt und auf dem Dampfbade so lange erwärmt, bis alles Brom verjagt war, was nur wenige Minuten erforderte.

Nach vollständiger Entfernung des Broms wurden 2—3 Tropfen Salzsäure zugesetzt und 10 Minuten erwärmt. In keinem Falle wurde auch nur die geringste Menge Schwefelwasserstoff bei Zusatz der Säure wahrgenommen. Schliesslich wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit durch ein kleines Filter abgegossen, der Niederschlag im Tiegel mit heissem Wasser durch Dekantieren einige Male ausgewaschen, das kleine ausgewaschene Filter in den Tiegel zurückgebracht, getrocknet, verascht, ein Tropfen Bromwasser oder

¹ Wasserstoffsuroxyd, welches am besten sich eignen würde, ist jedoch schwer vollständig rückstandsfrei zu gewinnen. Zwei Handelsorten enthielten in 100 ccm 1.040 und 0.8640 g Glührückstand.

² Mehrere verschiedene Proben so dargestellten Bromwassers hinterliessen niemals mehr als 1 bis 1½ mg Glührückstand auf 100 ccm. Da bei jeder Bestimmung nur einige Tropfen zur Anwendung kommen, so hat diese Menge Rückstand weiter keine Bedeutung.

ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt,¹ geglüht und gewogen.

Es unterscheidet sich demnach dieses Reinigungsverfahren von dem bisher gebräuchlichen nur dadurch, daß jedesmal nach dem Veraschen einige Tropfen Bromwasser zugesetzt werden. Die Bestimmung wird dadurch, wie ich nachdrücklich hervorheben will, in keiner Weise umständlicher, dabei bewirkt sie größere Sicherheit und ist leichter und schneller auszuführen, wie die oben erwähnte Veraschung des Filters in der Platinspirale.

Ich gebe in nachstehender Tabelle eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate von Schwefelsäurebestimmungen, wie sie nach verschiedenen Reinigungsverfahren erhalten wurden.

Es kamen zu diesem Zwecke je 10 ccm einer Schwefelsäure zur Anwendung, die acidimetrisch mit einer auf Tetraoxalat gestellten Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator) gemessen, 0.02494 g Schwefelsäure, entsprechend 0.05933 g BaSO₄, enthielten. Dieselben wurden mit 2 Tropfen Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{1}{2}$ kaltgesättigter Baryumchloridlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurden die Niederschläge abfiltriert, mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte, und die Filter nafs bei bedecktem Tiegel verascht und geglüht. Die geglühten Niederschläge wurden direkt gewogen, hierauf je 4 derselben mit Salzsäure, mit Schwefelsäure und mit Bromwasser behandelt.

Kolumne 1 giebt die Gewichte des schwefelsauren Baryums unmittelbar nach dem Glühen an.

Kolumne 2 die Gewichte des schwefelsauren Baryums nach der üblichen Behandlung mit Salzsäure.² Die Differenz dieser Gewichte mit denen der Kolumne 1 ergibt direkt die Menge des gebildet gewesenen und nun zersetzten Schwefelbaryums.

Kolumne 3 die Gewichte des schwefelsauren Baryums nach der von MARSH³ angegebenen Methode, durch Behandeln mit Schwefelsäure. Die Differenz mit den Gewichten der Kolumne 1 zeigt, welche Mengen nicht auswaschbares Baryumchlorid durch das schwefelsaure

¹ Um etwaiges Schwefelbaryum, welches durch Veraschung des kleinen Filters entstehen kann, zu zerstören. Bei Anwendung eines ganz kleinen Filters (4 cm Durchm.) genügte stets ein Tropfen Bromwasser oder $\frac{1}{10}$ Normal H₂SO₄.

² FRESSENIUS, l. c.

³ " " "

Baryum mitgerissen waren und nun ebenfalls als schwefelsaures Baryum zur Wägung kommen.

Endlich Kolumne 4 die Gewichte des schwefelsauren Baryums, welche nach meinem oben angegebenen Verfahren gereinigt resp. oxydiert wurden.

No.	I. Gew. d. BaSO ₄ nach dem 1. Glühen in g	II. Gew. d. BaSO ₄ nach der Behandlung mit HCl in g	III. Gew. d. BaSO ₄ nach der Behandlung mit H ₂ SO ₄ in g	IV. Gew. d. BaSO ₄ nach der Behandlung m Bromwasser u. darauffolgd. m. HCl in g	Bemer- kungen:
1.	0.0607	0.0591	—	—	Nach dem Ansäuern starke H ₂ S- Entwicklg.
2.	0.0573	0.0472	—	—	"
3.	0.0597	0.0558	—	—	"
4.	0.0602	0.0580	—	—	"
5.	0.0598	—	0.0603	—	"
6.	0.0593	—	0.0601	—	"
7.	0.0596	—	0.0602	—	"
8.	0.0608	—	0.0610	—	"
9.	0.0607	—	—	0.0595	Nach dem Ansäuern keine H ₂ S- Entwicklg.
10.	0.0573	—	—	0.0595	"
11.	0.0587	—	—	0.0593	"
12.	0.0600	—	—	0.0594	"

Es wurden demnach im Mittel gefunden:

Mit Tetraoxalat acidimetrisch: 0.05933 g BaSO₄.

Nach der Reinigung mit Salzsäure: 0.05502 " " Differenz mit dem acidimetrisch gef. Wert in %: — 7.3%.

Nach dem Behandeln mit Schwefelsäure: 0.06060 g BaSO₄ Differenz mit dem acidimetrisch gef. Werth in %: + 2.1%.

Nach meinem Verfahren: 0.05942 g BaSO₄ Differenz mit dem acidimetrisch gef. Wert in %: + 0.15%.

Größte Differenz ausgedrückt in % nach II — 20.4%, nach III + 2.9%, nach IV + 0.28%.

Kleinste Differenz, ausgedrückt in % nach II — 0.40%, nach III + 1.3%, nach IV — 0.05%.

Demnach dürfte die Übereinstimmung der nach meinem Verfahren erhaltenen Resultate nicht nur untereinander, sondern mit dem acidimetrisch gefundenen Werte wohl den weitgehenden Ansprüchen genügen.

Nach diesem Verfahren sind schon seit Jahren im hiesigen Institute zahlreiche Schwefelsäurebestimmungen in den verschiedensten Substanzen zur Ausführung gelangt. Dabei hat sich die Methode in allen Fällen auf das Beste bewährt.

**Über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung
als Magnesiumpyrophosphat,
insbesondere nach der Molybdänmethode.**

Von

HUGO NEUBAUER,

Assistent an der agrikulturchemischen Versuchsstation Pommritz.

I. Mitteilung.

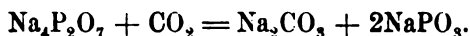
Verschiedene Differenzen bei Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode deuteten darauf hin, daß es diese Bestimmungsweise der Phosphorsäure nicht verdient, für so vollkommen zuverlässig gehalten zu werden, als man bisher annimmt.

Die im folgenden dargelegte Untersuchung wurde begonnen, um die Ursache und Ursache des Fehlers der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach der Molybdänmethode zu ermitteln. Die Einschränkung auf die Molybdänmethode erwies sich später als unnötig, jedoch wurde auf diese wichtige Bestimmungsweise das Hauptaugenmerk gerichtet.

Vor allem handelte es sich um Beschaffung eines Analysematerials, dessen Phosphorsäuregehalt einwandfrei festgestellt werden konnte. Bisher ist zu ähnlichen Untersuchungen oft Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4), auch Magnesiumammoniumphosphat (MgNH_4PO_4) gewählt worden. Die Verwendung dieser Salze ist jedoch nicht ratsam. Eine Lösung von Dinatriumphosphat zieht Kohlendioxyd an:



Auch beim Glühen an der Luft nimmt das aus dem Dinatriumphosphat entstandene Pyrophosphat Kohlendioxyd auf, wie hier mein Kollege MAX KÄMNITZ zuerst fand:



Man verunreinigt also beim Umkrystallisieren des Salzes, beim Abdampfen der Lösung und Glühen zum Zwecke der Gehaltsbestimmung das Salz mit Kohlendioxyd, ein unkontrollierbarer Fehler, der sich zwar auf ein sehr geringes Maß beschränken, nicht aber mit vollkommener Sicherheit ganz vermeiden läßt.

Auch die Anwendung von Magnesiumammoniumphosphat begegnet verschiedenen Bedenken. Ich will hier ganz absehen von der Schwierigkeit, das Salz genügend rein darzustellen, sondern nur auf folgenden Mangel hinweisen. Das in einer Säure gelöste Salz fällt beim

Zubringen von Ammoniak sofort aus, weil die Phosphorsäurelösung schon ihr Fällungsmittel, und zwar im äquivalenten Verhältnis, enthält. Das Salz ist also sehr wenig geeignet zu Versuchen über die Art der Phosphorsäurefällung unter verschiedenen Bedingungen, und gerade diese Versuche können wichtige Aufschlüsse geben.

Die Umschau nach einer mit möglichst viel Vorzügen ausgestatteten Phosphorsäureverbindung traf schließlich auf das Silberphosphat (Ag_3PO_4). Folgende Eigenschaften machen dieses Salz zu einem geeigneten Material für Untersuchungen, bei denen es auf die Herstellung ganz genau bekannter Phosphorsäuremengen ankommt.

Das Salz läßt sich sehr rein herstellen. (Darstellung siehe später.) Die Zersetzung durch das Licht ist bei vorsichtiger Behandlung fast verschwindend gering, die dadurch hervorgerufene Verunreinigung überdies genau bestimmbar, also keine Fehlerquelle.

Das Salz läßt sich durch einfaches Glühen in eine wägbare Form von genau bekanntem Phosphorsäuregehalt überführen. Da es nur 16.95% P_2O_5 enthält, behaftet ein verhältnismäßig großer Fehler bei der Bestimmung des Salzes die daraus berechnete Phosphorsäurezahl nur mit einem verhältnismäßig kleinen Fehler.

Die Basis des Salzes läßt sich sehr genau bestimmen und daraus die Säure berechnen.

Das Salz läßt sich leicht in chemisch reine Orthophosphorsäurelösung von genau bekanntem Gehalt überführen.

Die Darstellung des Silberphosphates ist einfach: Man vermischt die Lösungen äquivalenter Mengen Dinatriumphosphat und Silbernitrat, macht die durch frei gewordene Salpetersäure saure Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutral und wäscht das abgeschiedene Salz mit Wasser aus. Etwa noch vorhandene Verunreinigungen entfernt man durch Lösen des Salzes in ganz verdünnter Salpetersäure, Filtrieren der Lösung, nochmalige Fällung des Salzes und Auswaschen desselben. Das möglichst schnell getrocknete und schwach geglättete Salz bewahrt man vor Licht geschützt auf.

Folgende Analysen bestätigen die Reinheit des Präparates:

	Berechnet:	Gefunden:			
Ag_2O	83.05	83.00	83.05	82.98	83.02
P_2O_5	16.95	16.92	16.94	16.90	16.93

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumphosphat nach ihrer Abscheidung durch Ammoniummolybdat verfährt man entweder nach der Vorschrift von ABESSEK, JANI und MÄRCI (*Zeitschr. anal. Chem.* 12, 239) oder nach der von PEITZSCH, *Re*

und P. WAGNER (daselbst 19, 444). Um bei dem Fällen des in überschüssigem Ammoniak gelösten Ammoniumphosphats durch Magnesiumchlorid das Mitfallen von Magnesiumhydroxyd oder basischer Magnesiumsalze zu verhüten, schrieben ABESSER, JANI und MÄRCKER vor, den Ammoniaküberschufs durch Salzsäure abzustumpfen, die Magnesiamischung zu der neutralen Lösung zu fügen und erst hinterher durch Zusatz einer bestimmten Menge Ammoniak die Fällung zu vervollständigen. PEITZSCH, ROHN und P. WAGNER fanden aber, dafs trotz dieser Vorsicht das Mitfallen basischer Magnesiumverbindungen nicht ausgeschlossen ist. Sie schrieben vor, die Magnesiamischung tropfenweise unter Umrühren der Phosphorsäurelösung zuzugeben, und zeigten, dafs dann das umständliche Neutralisieren ganz unnötig ist. Der Unterschied beider Methoden liegt also in der Hauptsache in der Reihenfolge der Zugabe von Fällungsmittel und Ammoniak. Deshalb mufs schliesslich nach der einen wie der anderen Methode dieselbe Phosphorsäuremenge niedergefallen. Trotzdem stimmen die nach beiden Verfahren gefundenen Ergebnisse nicht überein, wie schon öfters, zuerst von P. WAGNER in der oben erwähnten Abhandlung, hervorgehoben wurde. Bei dem Versuche, die Ursache für diese Verschiedenheit und die Abweichung von der Wahrheit zu erforschen, sieht man bald, dafs das Verfahren nach PEITZSCH, ROHN und WAGNER viel einfachere Verhältnisse zeigt. Es ist deshalb für die Untersuchung zweckmäfsig, sich zunächst nur mit diesem zu befassen.

Dasselbe liefert stets zu niedrige Resultate, und zwar wächst der bei kleinen Phosphorsäuremengen verschwindend geringe Fehler mit der zur Analyse verwandten Phosphorsäuremenge. Die Fehlergröfse wurde zu bestimmen versucht durch Analyse einer Orthophosphorsäurelösung, die in folgender Weise aus Silberphosphat erhalten war: 10 g Silberphosphat wurden geglüht, gewogen, in ganz verdünnter Salpetersäure gelöst, die sehr geringe Menge Rückstand bestimmt und von dem Gewicht des geglühten Salzes abgezogen. Die Differenz — das Gewicht des reinen Silberphosphats — ergab, mit 0.1695 multipliziert, das Gewicht der in der Lösung enthaltenen Phosphorsäure. Aus der verdünnten Lösung wurde durch Zusatz von Salzsäure in geringem Überschufs das Silber ausgefällt, ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Salzsäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, von den durchs Filter gegangenen Spuren Silberchlorid getrennt und mit Wasser auf 500 ccm gebracht. Das Gewicht von 50 ccm Lösung

= 0.1695 P_2O_5 wurde bestimmt und sodann die gewünschten Phosphorsäuremengen stets abgewogen. Die Phosphorsäure wurde in der üblichen Weise durch Molybdänlösung abgeschieden, der Niederschlag stets in 100 ccm 2½-prozentiger Ammoniaklösung gelöst. Gefunden wurde die Phosphorsäure vorschriftsgemäß mit soviel Kubikcentimeter der üblichen Magnesiamischung, als Centigramme P_2O_5 vorhanden waren. Das Glühen des Niederschlags wurde solange fortgesetzt, bis derselbe, längere Zeit (½ Stunde) der Gebläsehitze ausgesetzt, nicht mehr an Gewicht abnahm. In folgenden Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren gut (bis auf ein paar Zehntelmilligramm) übereinstimmenden Analysen:

Zur Bestimmung verwandte P_2O_5 (berechnet)	Gefunden P_2O_5	Verlust P_2O_5
0.0845 g	0.0842	0.0003
0.1183 „	0.1173	0.0010
0.1524 „	0.1504	0.0020
0.1695 „	0.1668	0.0027

Man sieht, daß der bei geringen Phosphorsäuremengen sehr kleine Fehler recht erheblich werden kann. Derselbe kann verschiedene Gründe haben: 1. in der unvollständigen Abscheidung aus der sauren Lösung, 2. in der unvollständigen Abscheidung aus der ammoniakalischen Lösung, 3. in der Verflüchtigung eines Teiles der Phosphorsäure bei starker Glut. Die erste Möglichkeit ist vollkommen auszuschließen, denn das Ergebnis ist genau dasselbe, wenn man zur ammoniakalischen Phosphorsäurelösung eine entsprechende Menge Ammoniummolybdat fügt und direkt fällt. Eingehende Versuche haben auch gezeigt, daß trotz des großen Reichtums der ammoniakalischen Lösung an Ammonsalzen nur eine ganz unbedeutende Menge Phosphorsäure am Ausfallen verhindert wird. Es bleibt also nur die dritte Möglichkeit übrig, daß Phosphorsäure beim Glühen fortgeht. Folgender Versuch ist geeignet, hierüber Klarheit zu verschaffen: Man bestreicht den Deckel des Tiegels, in dem man den Niederschlag glühen will, auf seiner Innenseite mit in Wasser aufgeschwemmtem, gefällttem Magnesiumhydroxyd, glüht bis zur Überführung in Magnesiumoxyd und wägt.¹ Sobald man nun nach

¹ Wenn die Menge $Mg(OH)_2$ gering ist (etwa 2 mg MgO entsprechen) haftet der geblühte Überzug schön fest.

Verbrennung des Filters den Niederschlag im Tiegel stärker zu glühen beginnt, legt man den vorbereiteten Deckel auf und erhitzt so lange, bis das Gewicht des Niederschlags vollständig konstant geworden ist. Wie die folgenden Zahlen erweisen, hat dann das Gewicht des Deckels unter Umständen zugenommen.

	Gefunden: P ₂ O ₅	Zunahme des mit Mg versehenen Deckels
	g	g
Die Phosphorsäure wurde ohne Zusatz mit Magnesiainischung gefällt	0.1142	0.0002
	0.2213	0.0004
	0.2220	0.0005
Vor dem Fällen 5 g Ammonmolybdat zugesetzt	0.2177	0.0033
	0.2184	0.0040
Vor dem Fällen 5 g Ammonchlorid zugesetzt	0.2171	0.0035
	0.2171	0.0038
Niederschlag nach dem WAGNERSchen Verfahren erhalten	0.1034	0.0005
	0.1251	0.0012
	0.1572	0.0020
Für chemisch rein gehaltenes Magnesiumammoniumphosphat geglüht	0.1366	0.0002

Daraus folgt die Wahrheit des Satzes: Entstand der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat in einer freien Ammoniak enthaltenden Ammonsalzlösung, deren Konzentration ein gewisses Maß übersteigt, so verflüchtigt sich ein Teil seiner Phosphorsäure bei starkem Glühen.

Die Gewichtszunahme des Tiegeldeckels muß Phosphorsäure sein. Aus der Lösung des Deckelbeschlages in Salpetersäure fällt sie natürlich auf Zusatz von Molybdänlösung aus. Die Gewichtszunahme des vorbereiteten Tiegeldeckels beträgt soviel, als der Phosphorsäureverlust bei Befolgung der Vorschrift von PEITZSCH, ROHN und WAGNER. Die oben beschriebene Methode gestattet also, in einfacher Weise den Fehler direkt zu bestimmen; um ihn überhaupt nachzuweisen, kann man auch anders verfahren. Auffällig ist es schon, daß der nur der Hitze über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner ausgesetzte Niederschlag nur eine geringe Menge zu wenig wiegt, daß das Gewicht eines größeren, nach der Molybdänmethode erhaltenen Niederschlags bei gesteigerter Glut aber oft noch mehrere Milligramm abnimmt. An diesem Verhalten können rückständige

Spuren Molybdänsäure nur sehr wenig schuld sein, da ein in der angegebenen Weise gefällter Niederschlag nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion viel zu unbedeutende Mengen davon enthält. Bestreut man den Niederschlag vor dem Glühen mit einer bestimmten Menge Magnesium- oder Calciumoxyd, so ist sein Gewicht nach dem Glühen (nach Abzug des Zusatzes) größer, als das eines ohne Zusatz geglühten Niederschlags, wenn beim Fällen aus ammoniakalischer Lösung viel Ammonsalze zugegen waren. Löst man einen nach der Molybdänmethode erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen in möglichst wenig Salzsäure, giebt Ammoniak im Überschuss und sodann ein paar Kubikcentimeter Magnesiummischung zu, so liefert der zweimal gefällte Niederschlag mehr Magnesiumpyrophosphat als der einmal gefällte, wenn beim erstmaligen Fällen viel Ammoniummolybdat in Lösung war.

Alle diese Erscheinungen machen folgenden Grund für die Flüchtigkeit der Phosphorsäure höchst wahrscheinlich:

Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz fällt nicht alle Phosphorsäure als $MgNH_4PO_4$ (Dimagnesiumammoniumphosphat), sondern ein Teil derselben als $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ (Monomagnesiumammoniumphosphat) aus. Diese Verbindung zerfällt beim Glühen zunächst in Magnesiummetaphosphat, Ammoniak und Wasser:

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O,$$

und das Metaphosphat geht bei erhöhter Glut allmählich in Pyrophosphat über unter Verlust von Phosphorsäureanhydrid:



Es fällt ein um so größerer Teil der Phosphorsäure als $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ aus, je konzentrierter die Ammonsalzlösung ist, in der die Fällung geschieht. Der bisher herrschenden Anschauung entgegen muß man also bei der Molybdänmethode richtigere Resultate erhalten, wenn man das Volumen der ammoniakalischen Phosphorsäurelösung etwas größer wählt. Nähere Angaben hierüber, auch über den Einfluß des Magnesiumchloridüberschusses und der Konzentration des Ammoniaks hoffe ich in einiger Zeit machen zu können. Es soll dann auch versucht werden, die Verhältnisse klar zu legen bei der Modifikation der Molybdänmethode von ABESSEB, JANI und MÄRCKER und bei der Citratmethode.

Pommritz, im Juli 1892.

Über einige Rhodiumsalze.

Von

THEODOR WILM.

Vor längerer Zeit¹ habe ich über ein neues Doppelsalz von Rhodiumchlorid mit Chlorammonium berichtet, welches sich beim Verarbeiten der sogenannten gefällten Platinrückstände auf Rhodium nicht, wie zu erwarten stand, in einer der beiden längst bekannten von CLAUS als Doppelsalze erster und zweiter Reihe bezeichneten Formen ausschied ($\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$), sondern als schöne, in der Farbe dem sublimierten Chromchloride ähnliche, himbeerrote glänzende, sechsseitige Täfelchen krystallisierte. Bedingung der Bildung solcher Krystalle war die Gegenwart von viel Königswasser, neben einer genügenden Menge von Chlorammonium. Damals fand ich auch, daß sich dasselbe Salz noch einfacher durch längeres Digerieren der Lösung eines der Doppelsalze erster oder zweiter Reihe mit Königswasser oder Salpetersäure und etwas Chlorammonium gewinnen liefs.

Da ich dieses Salz schon viel früher bei Verarbeitungen von Platinrückständen beobachtet hatte, mir aber die Bedingungen der Bildung desselben wenig verschieden von jenen der Salze erster und zweiter Reihe erschienen, so hatte ich in der Voraussetzung, es mit einem ähnlich konstituierten neuen Doppelsalze (etwa der dritten Reihe) zu thun zu haben, die Bestimmung des Stickstoffs, leider nicht als solchen, nach DUMAS, durch Verbrennen mit Kupferoxyd, sondern wie bei der Analyse der Salze erster und zweiter Reihe, in der Form von Ammoniak (durch Kochen mit Alkalien) ausgeführt, und nach den Ergebnissen der Analysen die wenig wahrscheinliche Formel $\text{Rh}_2\text{Cl}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2\text{O}$ für das neue Salz aufgestellt. Eine solche Zusammensetzung erschien um so zweifelhafter, als einerseits die Existenz eines Rhodiumchlorürs Rh_2Cl_4 noch nicht festgesetzt ist, andererseits aber in dem neuen Salze eher eine höhere Chlorstufe des Metalls anzunehmen war, da es bei Gegenwart freien Chlors entstand. Mangel an Material und andere Umstände verhinderten mich aber an der Fortsetzung einer ausführlicheren Untersuchung.

¹ Ber. 16, 3033.

Einige Zeit darauf erschien in den *Bull. soc. chim.*, 50 664 eine gröfsere Arbeit über Rhodium von E. LEIDIÉ (recherche sur le rhodium). Unter verschiedenen Verbindungen hat LEIDIÉ auch die Doppelsalze von Rhodiumchlorid mit Chlorammonium untersucht, von denen ihm aber, nach eigener Aussage, nur das der ersten Reihe von der Zusammensetzung $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$ und den charakteristischen, ihm von allen früheren Beobachtern zu geschriebenen Formen und Eigenschaften darzustellen gelang. Auf fallenderweise aber behauptet LEIDIÉ bezüglich des Salzes der zweiten Reihe: $Rh_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 2H_2O$, dafs er es niemals haben erhalten können, und zieht daraus, sowie aus dem Umstand, dafs die von VAUQUELIN, CLAUS und mir stammenden Angaben¹ wenig miteinander übereinstimmen, den Schluss, die Genannten hätten nicht ein und dasselbe Salz, sondern ein Jeder von ihnen nur Gemenge in Händen gehabt. Gerade in dieser Form des Doppelsalzes der zweiten Reihe wird aber das Rhodium besonders leicht bei der bekannten Verarbeitung der Platinrückstände gewonnen, nachdem die betreffende saure Lösung durch Zusatz von Salpetersäure oxydirt darauf mit einem Überschufs von Salmiak versetzt, und so vor Iridium und Ruthenium nebst kleinen Mengen von Platin befreit worden ist. Zudem bildet sich jenes Salz ausnehmend leicht aus dem Doppelsalze erster Reihe, wie dies schon von CLAUS² nachgewiesen und von mir unzählige Male beobachtet worden ist,³ wenn die Lösung des Salzes erster Reihe eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird; der Farbenschlag in der rein himbeerroten Lösung, wie sie dem Salze erster Reihe eigentümlich ist, in einer deutlich braun- bis gelbroten Ton ist das sicherste Kennzeichen jenes Überganges und findet immer dann statt, wenn die betreffende Rhodiumsalzlösung keinen grossen Überschufs freier Salzsäure enthält und konzentriert wird; statt der auch von mir wiederholt (loc. cit.) beschriebenen schönen dunkelgranatroten rhombischen Säule des Salzes erster Reihe $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$, mit Abstumpfung der spitzen Kanten, scheidet sich dann das weniger deutlich krystallisierende Salz zweiter Reihe $Rh_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 2H_2O$ aus. Dieses bildet entweder dichte und harte Krystallkrusten, welche

¹ auch von BERZELIUS ist das Salz dargestellt und analysiert worden.

² CLAUS, *Beiträge z. Chemie d. Platinmetalle*. Dorpat 1874. 73.

³ TH. WILM, *Z. Chemie d. Pt-metalle*. Dissertation. St. Petersburg. Ber. 16, 3037 ff.

aus um so dunkleren, beinahe schwarzroten oktaëderähnlichen schiefen Pyramiden besteht (oft mit skalenoëderartigem Habitus), wenn die Lösung stärker eingeeengt wurde, oder es krystallisiert in schwer zu beschreibenden, an beiden Enden ausgebildeten, zum Teil flachen, schiefen Pyramiden, gemengt mit dicken kurzen Prismen, welche in kleineren Krystallen heller gefärbt sind, als die Säulen und Nadeln des Salzes erster Reihe, und stellt namentlich bei gestörter Krystallisation ein ziemlich helles rotbraunes Pulver vor. In dieser letzten Form der Ausscheidung läßt sich das Rhodiumsalz, wie ich schon früher¹ darauf hingewiesen habe, sehr leicht mit irgend einem unreinen Doppelsalze der Platinmetalle, oder einem Gemenge derselben, verwechseln; dazu bietet sich während der Verarbeitung von rhodiumreichen Platinrückständen nur zu oft Gelegenheit, wie z. B. selbst Platinsalmiak in genau ähnlichen krystallinischen Gebilden auftreten kann, wenn er mit Rhodium, Iridium und Ruthenium vermischt ist. Es kann auf diese Weise vorkommen, daß ein sehr beträchtlicher Teil vom Rhodium in obiger Form bei dem sogenannten Iridiumsalmiak bleibt, als welchen man bei geringerer Erfahrung in den oft so täuschenden und wechselnden Formen und Färbungen der Doppelsalze von Platinmetallen, jenen dunkelroten bis schwarzroten krystallinischen Niederschlag gewöhnlich zu bezeichnen pflegt, welcher sich aus dem Filtrat von Platinsalmiak nach gehöriger Konzentration beim Stehen ausscheidet.

Das Salz zweiter Reihe ist, wie schon CLAUS (loc. cit.) bemerkt, schwerer löslich, als das der ersten Reihe; genau so verhalten sich auch die entsprechenden zwei Doppelsalze erster und zweiter Reihe mit Chlorkalium, von denen ebenfalls nach CLAUS das erstere, wie oben vom Chlorammoniumdoppelsalze gesagt ist, beim Erwärmen seiner Lösung in das Salz der zweiten Seite übergeht; dabei soll dieselbe Farbenveränderung vor sich gehen, wie sie oben geschildert ist. Von diesen zwei den Salmiakdoppelsalzen der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach entsprechenden Doppelsalzen mit Chlorkalium, nämlich: $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, hat LEIDIÉ, trotzdem er genau den Angaben von CLAUS gefolgt ist, auch nur das Salz der zweiten Reihe und zwar ohne Krystallwassergehalt darstellen können, also umgekehrt, wie bei den Chlorammoniumdoppelsalzen.

¹ Ber. 16, 3038.

Endlich hat LEIDIÉ auch jenes eingangs erwähnte, von mir früh als Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{H}_2$ beschriebene neue Salz dargestellt und untersucht. Seine für die Verbindung gefundenen analytischen Daten stimmen sehr gut mit der Formel:



überein, nach welcher es als ein Tripelsalz angesehen werden muß und demnach von LEIDIÉ als Chloronitrat des Rhodiums und Ammonium (chloronitrate de rhodium et d'ammonium) benannt worden ist. Bei dem Verhalten des Salzes zu Wasser, auf welches ich später zurückkomme, stimmen LEIDIÉ'S Erfahrungen über Darstellungsweise, Krystallform und andere Eigenschaften vollkommen mit meinen früheren Beobachtungen überein. Bei Gelegenheit einer neuer Untersuchung über das Verhalten des Rhodiummetalls beim Oxydieren in Luft oder Sauerstoff habe ich neuerdings größere Mengen von den Doppelsalzen des Rhodiums mit Chlorammonium dargestellt und besonders jenes neue Salz nochmals untersucht, welches ich von nun an ebenfalls, schon der Kürze halber, als Chloronitrat bezeichnen werde. Alles, was ich bezüglich der Bildung und Eigenschaften dieses Salzes, sowie der schon früher bekannten Doppelsalze erster und zweiter Reihe in meiner oben zitierten Abhandlung mitgeteilt habe, kann ich nach zahlreichen neuen Erfahrungen bestätigen, wobei die älteren Präparate sich als vollkommen identisch mit den neueren herausstellten. Indem ich nun auch, wie es LEIDIÉ gethan, den Stickstoff im neuen Salze (dem Chloronitrat) nach der Methode von DUMAS bestimmte, erhielt ich Zahlen, welche das Chloronitrat von der Zusammensetzung: $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ verlangt, so daß natürlich an eine Aufrechterhaltung meiner früheren Formel nicht mehr gedacht werden kann.

Folgende Bemerkungen müssen den Ergebnissen der Analyse vorhergeschickt werden:

Das Atomgewicht des Rhodiums ist = 103 angenommen.

Die prozentischen Zahlen für Rhodium und Chlor geben das Mittel aus zehn respektive fünf gut übereinstimmenden Analysen.

Die Zahlen der Rubrik a) bezeichnen die in früheren Analysen gefundenen Mengen Stickstoff in der Form von NH_4 . Wie in der schon öfter zitierten Abhandlung (*Ber.* 16, 3041) angedeutet, geschahen die Ammoniakbestimmungen zum Teil durch direktes Destillieren der gewogenen Menge Salz mit Ätznatronlösung, oder durch bei der Reduktion im Wasserstoff gewonnenen Sublimats resp. dessen

in den vorgeschlagenen Kolben entstandenen Lösung; aus dem durch Glühen des gewonnenen Platinsalmiaks resultierenden Platin wurde die Menge von NH_4 berechnet.

Unter der Rubrik b) befinden sich die für das neuerdings dargestellte Präparat gefundenen entsprechenden Prozentzahlen für NH_4 . In allen Bestimmungen ist der Gehalt zu hoch ausgefallen, eine Thatsache, für welche ich vorläufig keine Erklärung finden konnte, da das Salz, wie die Zahlen in der dritten Rubrik unter c) für den nach DUMAS' Methode gefundenen Gesamtstickstoff beweisen, rein war. Die Ammoniakbestimmungen unter b) geschahen, wie zum Teil früher, durch Glühen der gewogenen Menge Substanz im Wasserstoffstrom, Auffangen des Sublimats in Wasser (loc. cit.), Fällung desselben mit Silbernitrat und nach erfolgtem Filtrieren vom AgCl — Befreien vom überschüssigen Silber durch Schwefelwasserstoff. Diese vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung wurde nach gehörigem Konzentriren mit chemisch reinem Ätznatron destilliert, wobei zum Unterschied von den früheren Analysen das übergehende Ammoniak in einem abgemessenen Volumen titrierter Salzsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren des Überschusses der Salzsäure bestimmt wurde. Da das Chloronitrat, wie später ausdrücklich nachgewiesen werden soll, thatsächlich salpetersaures Ammon enthält, so könnte unter gewissen Umständen, wie bei dem Glühen im Wasserstoffstrom, vielleicht unter dem Kontakteinflusse des metallischen Rhodiums, ein Teil der Zersetzungsprodukte des salpetersauren Ammons eine Reduktion zu Ammoniak erfahren, wodurch sich das Mehr an gefundenem Ammoniak erklären ließe, obgleich diese Ansicht noch der thatsächlichen Beweise entbehrt.

Endlich enthält die Rubrik c) die nach DUMAS' Methode gefundenen Stickstoffmengen in je einem Präparate alter und neuer Darstellung.

berechnet für	gefunden		
	a)	b)	c)
$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$			
Rh = 22,88%	23,21	—	—
Cl = 47,33%	47,83	—	—
$\text{NH}_4 = 16,00\%$	15,90%, 15,70%	17,57%, 17,20%	—
	16,50%	17,14%	
Gesamt-Stickstoff = 15,55%	—	—	15,59%
			15,80%

Das Metall bleibt in Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle des Chloronitrats von höchst poröser Beschaffenheit nach,

wie es die unter Erhitzung und Wasserbildung begleitete starke Wasserstoffabsorption zeigt, wenn über das kalte Metall ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet wird. Kommt dann das mit Wasserstoff beladene erkaltete Rhodium wieder mit Luft in Berührung, so erhitzt es sich abermals intensiv — oft unter Erglühen —, und es findet wieder eine reichliche Wasserbildung statt. In dieser Form oxydiert sich auch das Rhodium besonders leicht und schnell, wenn es im offenen Tiegel an der Luft erhitzt wird.

Dafs in diesem Chloronitrat des Rhodiums und Ammoniums wirklich ein dreifaches oder sog. Tripel-Salz vorliegt, für welches sich meines Wissens nach unter den bekannten Salzen der Platinmetalle vorläufig kein Analogon findet, beweist die direkte Synthese desselben aus den näheren Bestandteilen, wie es folgender einfache und interessante Versuch lehrt. Setzt man zu einem auf dem Objektgläschen befindlichen Tropfen dieser Lösung des Salzes erster Reihe ein Körnchen festen salpetersauren Ammons und betrachtet die eintretende Wirkung sogleich unter dem Mikroskop, so zeigt sich die hübsche Erscheinung, wie von dem ziemlich schnell zergehenden oder sich lösenden Korne aus eine Menge regelmäfsig ausgebildeter einzelner sechsseitiger Plättchen von rosaroter Farbe gleichsam heraus schwimmen und sich weiter in die Umgebung verbreiten, während zugleich zahlreiche kleine Bläschen auftreten, welche aber schnell verschwinden, ohne als solche an die Oberfläche des Tropfens zu steigen, wie es nur selten an einigen gröfseren Blasen zu beobachten ist. Zuletzt ist der ganze Tropfen von einem schillernden Krystallmagma aus jenen sechsseitigen Täfelchen angefüllt, und war die Menge von salpetersaurem Ammon genügend, so läfst sich kaum ein einziger Krystall anderer Form später erblicken. Erwärmt man aber bis zur Lösung der gebildeten Krystalle, so geht die Farbe in Braunrot über und es krystallisieren dann hauptsächlich dicke spitze Pyramiden nebst kurzen Prismen vom Salz der zweiten Reihe und nur hier und da wenig sechsseitige grofse Tafeln; säuert man mit Salzsäure an, erwärmt und läfst krystallisieren, so erscheinen wieder die Formen des Chloronitrats.

In dieser leichten Bildung des Chloronitrats, welches in einer Lösung von salpetersaurem Ammon schwerer löslich ist, als in Wasser, hat man ein gutes Mittel, aus Rhodiumlösungen das Rhodium ziemlich vollständig zu gewinnen. Da das Salz der ersten Reihe viel leichter durch salpetersaures Ammon in das Chloronitrat übergeht, als das der zweiten Reihe, so mufs man die Lösung, falls

diese hauptsächlich das letztere Salz enthält, vorher durch Kochen mit Salzsäure bei Gegenwart von wenig Chlorammonium in das Salz der ersten Reihe umwandeln; durch Zusatz von genügend festem salpetersauren Ammon zur kalten sauren Lösung und Stehenlassen krystallisiert dann in kurzer Zeit alles Chloronitrat aus. Auch aus sehr unreinen Rhodium enthaltenden Lösungen läßt sich auf diese Weise die bei weitem größte Menge an Rhodium in oft sehr großen Krystallen gewinnen.

Da das Chloronitrat von Wasser zersetzt wird, so darf man die Krystalle desselben nicht mit Wasser von der Mutterlauge befreien; man gießt letztere am besten so vollständig, als es möglich ist, ab und wäscht die abgetropfte Salzmasse entweder mit ziemlich starker Salpetersäure und zuletzt mit nicht zu verdünntem Alkohol, oder mit einer kalten konzentrierten Lösung von salpetersaurem Ammon und darauf mit Alkohol. An der Luft oder im Exiccator über Schwefelsäure getrocknet, verliert es kein Krystallwasser, selbst nicht bis gegen 150° .

Was das Verhalten des Chloronitrats zu Wasser angeht, so kann ich nicht mit den von LEIDIÉ darüber gemachten Angaben übereinstimmen, dagegen alles, was ich in dieser Beziehung in meiner früheren Arbeit (loc. cit. 3042) angeführt habe, durchaus bestätigen. Nach LEIDIÉ¹ soll sich dieses Salz bei der Behandlung mit Wasser zersetzen unter Bildung: vom Salz der ersten Reihe, welches sich durch Verdampfen seiner Lösung in Krystallen gewinnen lasse,² ferner von Rhodiumchlorid Rh_2Cl_6 , sowie endlich von verschiedenen gasförmigen nitrosen und gechlorten Produkten, analog solchen, wie sie bei der Reaktion von Königswasser auf Ammoniak oder Salmiak entstehen.³

Nach meinen Erfahrungen zersetzt sich das Chloronitrat durch Wasser einfach unter Bildung vom Salz $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$, ohne Auftreten von einem einzigen Gasbläschen, wenn die Lösung ganz neutral; ebenso wenig konnte ich die Bildung von Rhodiumchlorid nachweisen. Diese zersetzende Einwirkung des Wassers auf

¹ Bull. soc. chim. 50, 668.

² Durch Abdampfen einer Lösung dieses Salzes entsteht stets das Salz der zweiten Reihe.

³ et en différents produits gazeux qui se dégagent pendant la dissolution; ceux-ci sont constitués par des produits nitrés et chlorés analogues à ceux qui prennent naissance dans la réaction de l'eau régale sur l'ammoniaque ou le chlorhydrate d'ammoniaque.

das Chloronitrat, welche in der von mir früher (loc. cit.) schilderten Weise verläuft, beruht auf einer Massenwirkung, da umgekehrt aus einer neutralen und konzentrierten Lösung vom Salz der ersten Reihe auf Zusatz von salpetersaurem Ammonium wie Krystalle des Chloronitrats entstehen. Daher läßt sich auch die Salz durch Umkrystallisieren aus Wasser weder reinigen, noch wieder erhalten, da stets nur das Salz der ersten Reihe, meistens mit dem der zweiten Reihe gemengt, auskrystallisiert. Diese Eigentümlichkeit der beschriebenen Rhodiumdoppelsalze je nach Löslichkeit, Konzentration, Temperatur, Säuregehalt u. a. m. in Lösungen, bald in dieser, bald in jener Form oder als ein Gemisch aller drei Salze zur Ausscheidung zu gelangen, erschwert die Verarbeitung rhodiumhaltiger Lösungen, falls man die Gewinnung einer der betreffenden Salze in möglichst reinem Zustande anstrebt.

Denn erinnert man sich der Bedingungen, unter denen allgemein die Gewinnung oder Trennung der Platinmetalle in der Form von Doppelsalzen mit Chlorammonium vor sich geht, so wird man es der Regel mit einer mehr oder minder Königswasser enthaltend salzsauren Lösung zu thun haben. Denn da das Rhodium und Iridium in der Lösung, wie sie nach dem Aufschließen der Rückstände mit Chlornatrium und Chlor erhalten wurde, ursprünglich als Sesquichloride vorhanden und in dieser Form miteinander isomorphe Doppelsalze bilden, welche nicht zur Trennung beider Metalle geeignet sind, so wird bekanntlich die Lösung zuvor durch Zusatz von Salpetersäure oder Königswasser oxydiert, wodurch das Iridiums Sesquichlorid beim Erwärmen in eine höhere Chlorstufe IrCl_4 übergeht, in der es, wie das Platinchlorid, mit Salmiak den schwerer löslichen Iridiumsalmiak bildet, während das Rhodium Sesquichlorid unverändert bleibt.¹ Die Oxydation zu Iridiumchlorid IrCl_4 ist durch eine deutliche Braunfärbung der vorher reinen und gewesenen Flüssigkeit charakterisiert. War letztere nicht zu verdünnt, so scheidet sich der Iridiumsalmiak (vielleicht auch das Ruthenium) zum größten Teil nach dem Erkalten während der

¹ Doch scheint dieses in sehr konzentrierter Lösung bei viel Salpetersäure und höherer Temperatur ebenfalls eine noch unbekannte, vielleicht dem Platin resp. Iridiumsalmiak entsprechende schwer lösliche Verbindung einzugehen. Jedenfalls wird eine konzentrierte Rhodiumchlorid und Salmiak enthaltende Lösung durch Zusatz von viel starker Salpetersäure beim Erhitzen zersetzt indem sich ein schmutzig braunes Pulver von unbekannter Zusammensetzung ausscheidet.

Stehens als fein krystallinisches dunkles Pulver aus, welches rotbraun gefärbt, falls ihm, wie es häufig vorkommt und ich oben angedeutet, Rhodium als Salz der zweiten Reihe beigemischt ist, oder fast schwarz, je reiner es ist.

Aus der vom Iridiumsalmiak abfiltrierten, meist braunroten Flüssigkeit scheidet sich nun das Rhodium nach weiterem Konzentrieren als eines der drei genannten Salze aus und zwar, eine genügende Menge von Salmiak in der Lösung vorausgesetzt, je nach folgenden Umständen. Enthielt die Lösung nicht viel Königswasser und keinen grossen Überschuss von Salzsäure, so wird im allgemeinen nach dem Abdampfen und Erkalten zumeist das Salz der zweiten Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ in den obenbeschriebenen charakteristischen dunkelbraunroten krystallinischen Krusten oder als braunrotes helleres Pulver ausgeschieden. War von Anfang an ein grosser Überschuss von Salzsäure vorhanden, so wird nach dem Konzentrieren und namentlich, wenn dies anhaltend und unter zeitweiligem Zusatz von starker Salzsäure geschieht, die Farbe der Lösung aus Braunrot in rein Himbeerrot übergehen und während des Erkaltes fast nur Nadeln und Säulen des Salzes der ersten Reihe $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisieren. Enthielt die Lösung endlich genug Salzsäure und viel Königswasser, so schäumt sie stark während des Eindampfens, wodurch leicht ein Verlust durch Verspritzen entsteht, und hat diese Einwirkung des Königswassers bei Gegenwart von genügend Salmiak lange genug angehalten und ist die Farbe der Lösung rein himbeerrot bis violettrot geworden, so scheiden sich beim Erkalten glitzernde Schuppen resp. sechsseitige Tafeln des Chloronitrats aus. Unter allen Umständen thut man am besten, die Konzentration der Rhodiumlösung durch zeitweise Entnahme von Tropfen, deren krystallinische Ausscheidung man unter dem Mikroskop betrachtet, genau zu verfolgen; darin allein hat man das einzige untrügliche Kriterium dafür, welches von den drei Salzen entsteht oder zu erwarten ist, und was man zu thun hat, falls man das eine oder andere besonders erhalten will.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass man sehr häufig alle möglichen Krystalle unter dem Mikroskop vorfindet und in der Lösung ein Gemenge verschiedener Metallsalze anzunehmen geneigt sein wird, während die Lösung beinahe rein oder nur Rhodium allein enthalten kann, wie man sich wirklich an einer aus nachweisbar reinem Rhodiumsalz bereiteten Lösung überzeugen kann, je nachdem man die Versuche mit ihr unter Vorwalten einer der

drei eben geschilderten Bedingungen anstellt. In solchen Fällen wird man bei aufmerksamem Beobachten der Krystallisation ein Tropfen unter dem Mikroskop von den Rändern aus ein unendliches Gewirr verschiedener Krystalle sehen, welche hauptsächlich aus dem Salz der zweiten Reihe bestehen, hie und da durchsetzt von einer dunkleren Säule des Salzes erster Reihe; diesen gesellen sich aber sehr bald nach der Mitte des Tropfens hin große sechsseitige hellrote, durchsichtige Tafeln zu, welche aber nach einiger Zeit — oft auch sehr schnell — von Nadeln und Säulen des Salzes erster Reihe durchsetzt und verzehrt werden, so daß nach längerem Verweilen in dem flüssigen Rest des Tropfens allmählich fast alle Tafeln zerfressen werden, indem sich in ihrer Nähe in dem Masse, als jene schwinden, dicke, schön ausgebildete Säulen von Salz der ersten Reihe ausbilden. Dabei ist keine Gasentbindung zu bemerken. Übrigens habe ich diese interessante Umwandlung von einem Krystall in einen anderen von ganz verschiedener Form bereits in meiner früheren Abhandlung so genau wie möglich geschildert, so daß ich darauf verweisen kann.

Ich habe an dieser Stelle, selbst auf die Gefahr hin, Bekanntes zu wiederholen, eine eingehendere Beschreibung der bei der Ausscheidung der Rhodiumsalze einzuhaltenden Bedingungen neben anderen Einzelheiten gegeben, weil damit eine andere Beobachtung zusammenhängt, welche, noch bevor ich mich durch die Stickstoffbestimmung nach DUMAS und durch die direkte Synthese davon überzeugt hatte, daß jenes neue Rhodiumsalz wirklich ein Chloridnitrat sei, mich dazu bestimmte, so lange an der Meinung festzuhalten, jenes in sechsseitigen Tafeln krystallisierende Salz stelle wie die beiden anderen erster und zweiter Reihe, ebenfalls nur ein Doppelsalz von anderer Zusammensetzung vor. Ich meine nämlich die unzählige mal an verschiedenen Rhodiumlösungen, mögen sie nur dies Metall allein oder mit anderen Platinmetallen gemengt enthalten, beobachtete Thatsache des Auftretens von genau denselben sechsseitigen Platten und Tafeln in Fällen, wo in der Lösung absolut keine Spur von Salpetersäure oder Königswasser vorhanden war.

Auch diese Beobachtung läßt sich am besten entweder mit den reinen Salzen der ersten und zweiten Reihe unter dem Mikroskop machen, wenn man sie entweder in konzentrierter Lösung oder besser direkt in trockenem Zustande mit Salzsäure kurze Zeit auf dem Objektgläschen erwärmt und möglichst schnell unter d

Mikroskop bringt. Aber auch mit bloßem Auge erkennt man leicht die vorherrschende Bildung von glänzenden Schuppen und Tafeln, wenn man eine grössere Menge der die Rhodiumdoppelsalze, aber keine Spur Salpetersäure oder Königswasser enthaltenden Lösung längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure digeriert und damit konzentriert. Ein Tropfen erstarrt nach dem Erkalten unter dem Mikroskop oft zu einem fast homogenen Krystallmagma aus teils einzeln ausgebildeten, teils vielfach sich durchkreuzenden oder konzentrisch zu Gruppen verwachsenen durchsichtigen hellroten sechsseitigen Tafeln; doch dauert diese Erscheinung homogener Krystalle nicht lange, denn schon fast im Moment ihrer Ausscheidung mengen sich immer schneller oder langsamer Säulen des Salzes der ersten Reihe bei, deren Zahl bald dermaßen zunimmt, daß an ein Trennen der einzelnen Krystalle nicht zu denken ist. Es ist mir bis jetzt, trotz vielfach modifizierter Versuche, nicht gelungen, den Moment abzapassen, da nur sechseckige Tafeln auskrystallisierten; stets waren sie bereits mehr oder minder stark von den Nadeln und Säulen des anderen Salzes durchsetzt, in welche schliesslich fast alle Tafeln zerfallen oder ungewandelt werden. Diese Umwandlung ist offenbar abhängig von der Konzentration der Lösung, welche mit zunehmender Ausscheidung von Krystallen wässriger wird; Wasser aber zersetzt gerade, wie oben gezeigt ist, auch das Chloronitrat ganz in derselben Weise. Doch sind mir auch Fälle vorgekommen, in denen sich in einer grösseren Menge einer solchen Lösung, aus der sich jene sechsseitigen Tafeln anfangs in Massen ausschieden, um dann allmählich zum Salz der ersten Reihe zu werden, sich dennoch nach längerem Stehen, z. B. von ein paar Tagen, wobei die Flüssigkeit wohlbedeckt war, noch eine große Menge unveränderter sechsseitiger klarer Tafeln vorfanden.

Es ist demnach wahrscheinlich, daß beim schnellen Auskrystallisieren von Rhodiumsalz im ersten Moment überhaupt nur sechsseitige Tafeln entstehen, die aber, je nach der Beschaffenheit der Lösung oder Mutterlauge, sofort zu einem Haufen von Säulen zerfallen, wie man es sehr gut an den zumeist in der Richtung der drei Diagonalen des Sechsecks gruppierten und gekreuzten Krystallen des Salzes erster Reihe erkennt.

Das Auftreten dieser dem Chloronitrat absolut ähnlichen sechsseitigen Tafeln kann man sehr deutlich und unfehlbar beobachten, wenn man die Lösung rhodiumreicher Rückstände, wie sie nach dem Aufschliessen mit Chlornatrium und Chlor resultiert, ohne

vorher mit Salpetersäure zu oxydieren, also bei Abwesenheit jeder Spur Königswasser, nach der Ausscheidung des Überschusses von Chlornatrium durch rauchende kalte Salzsäure, mit Chlorammonium versetzt und konzentriert; stets beobachtet man unter dem Mikroskop jene klaren, oft großen sechsseitigen Tafeln, welche sich, wie es scheint, gerade in weniger reinen Lösungen oder solchen, die noch andere metallische Beimengungen nebst Salzen, wie Chlorammonium und Chlornatrium enthalten, zu größeren Individuen ausbilden und auch länger unverändert bleiben.

Offenbar ist dies Salz schon von CLAUDIUS beobachtet worden; er muß es aber als Salz der zweiten Reihe angesehen haben, da er bei der Beschreibung des letzteren (*Beitr.* 73) bemerkt, es krystallisiere in kurzen Prismen oder sechsseitigen Tafeln.

Da, wie ich oben bemerkt, diese vorübergehende Umwandlung in sechsseitige Tafeln auch mit den reinen Doppelsalzen der ersten und zweiten Reihe (bei letzterem namentlich gut auf Zusatz von wenig Salmiak) allein unter Einwirkung von Salzsäure vor sich geht, und weder hinsichtlich der Färbung, Krystallform noch der übrigen Eigenschaften zwischen diesen bei Abwesenheit von Salpetersäure resp. Königswasser entstandenen sechsseitigen Krystallen und denen des Chloronitrats auch der geringste Unterschied existiert, so habe ich anfangs geglaubt, auch jene längst bekannten Doppelsalze könnten einen Teil des Stickstoffs in anderer Form, als nur Chlorammonium enthalten. Ich habe zu dem Zwecke mit dem reinen, vorher analysierten Salz der zweiten Reihe eine Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS ausgeführt, nachdem zuvor in der vollständigen Analyse der Stickstoff als Ammoniak bestimmt worden war. Man sieht aber, daß, wie auch zu erwarten stand, die als NH_4 gefundene Menge, auf N berechnet, ziemlich gut mit dem Resultat der direkten Bestimmung nach DUMAS übereinstimmt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet nach der Formel	Gefunden	
$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$		
Rh = 30,80%	31,32%	31,36%
Cl = 53,06%	52,65%	—
N = 8,37%	—	8,32%
oder als NH_4 = 10,76%	10,70%	—

Da ferner beim Kochen der Lösung dieses Salzes zweiter Reihe mit Salzsäure bei Gegenwart von Salmiak das Salz der ersten Reihe entsteht, so ist es selbstverständlich, daß auch letzteres

den Stickstoff in keiner anderen Form, als Chlorammonium, enthalten kann.

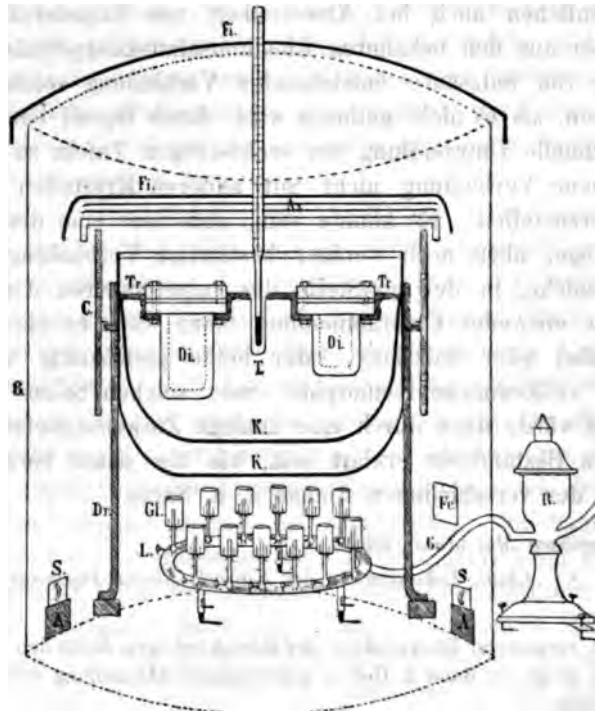
Demnach muß die Zusammensetzung jenes dem Chloronitrat absolut ähnlichen auch bei Abwesenheit von Salpetersäure oder Königswasser aus den bekannten Rhodiumsalmiakdoppelsalzen durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden Verbindung solange unbekannt bleiben, als es nicht gelingen wird, durch irgend einen Kunstgriff die schnelle Umwandlung der sechsseitigen Tafeln zu verhüten und die neue Verbindung nicht mit anderen Krystallen gemengt für sich darzustellen. Es könnte sein, daß hier eine dem Chloronitrat analoge, aber noch weniger beständige Verbindung vorliegt, etwa eine solche, in der an Stelle des salpetersauren Ammons im Chloronitrat entweder Chlorammonium (dann wäre es ein Salz der dritten Reihe) oder Salzsäure, oder beide gleichzeitig vorhanden sind. Die vollkommene Isomorphie eines solchen Salzes mit dem Chloronitrat würde dann durch eine analoge Zusammensetzungsweise der näheren Bestandteile erklärt sein, wie die damit vergleichbare Isomorphie der verschiedenen Alaune u. a. Salze.

St. Petersburg Mai (Juni) 1892.¹

Chem. Laboratorium der Kaiserl. Nicolai-Ingenieur-Akademie.

¹ Infolge verzögerter Rücksendung der Korrekturbogen durch den Herrn Verfasser konnte obige, in Band I, Heft 5 angekündigte Abhandlung erst in diesem Hefte erscheinen.

G. K.



Erklärung der Abbildung.

- Di* Die Digestoren. *K* Zwei ineinander gesenkte schmiedeeiserne Kessel.
Dr Dreifuß. *Tr* Trägerplatte. *T* Thermometerhülse.
L Lampe aus 18 Bunsenbrennern bestehend. (Sechs Brenner des inneren Kreises sind in der Zeichnung.)
Gl Glimmercylinder. *G* Gasleitungsrohr.
R Gasdruckregulator von JAMES STOTT. (Die von STOTT angegebene, die Rolle des Verschlusses spielende Quecksilbermenge erwies sich für den in Dorpat herrschenden Druck (20—40 mm) als viel zu gering und wurde deshalb nahezu vervierfacht (es wurde ganzes für den Regulator No. 2 ca. 1600 g Quecksilber verwandt), und erst dann ließ Wirkung kaum mehr zu wünschen übrig.)
B Blechmantel mit Filz umgeben.
Fe Glimmerfenster in demselben zur Beobachtung der Flammenhöhe.
A Für Luftzutritt sorgende Ausschnitte. *S* Schieber.
C Mit Infusorienerde gefüllter Blechcylinder. *A*: Asbestplatten. *Fi* Filzkappe.

Mineralchemische Studien.

Von

ST. J. THUGUTT in Dorpat.

Mit 1 Figur im Text.

I. Mitteilung.

In folgenden beschriebenen Versuche wurden in kupfernen, mit Platinversetzten Digestoren ausgeführt. Zwei Digestoren von je 180 ccm an eine Wandstärke von 25 mm, bei einer Lochtiefe von 125 mm und lichten Durchmesser; der dritte, 520 ccm fassende Digestor hat 19 mm, und 80 mm in entsprechenden Dimensionen. Der Verschluss wird durch einen dem Deckel und dem Rande des Gefäßes eingepaßten Dichtungseisenblech bewerkstelligt. Der 25 resp. 28 mm starke Deckel wird mittelst drei stählernen Mutterschrauben aufgedrückt.

Erwärmung der Kupfergefäße wurde nicht direkt, sondern in einem im Luftbad repräsentierenden Digestorium vorgenommen.

Einrichtung desselben veranschaulicht die nebenstehende Abbildung.

Zu 230° zu erhitzen, ist, bei der Anwendung von Blei als Verschlussmittel, möglich, indem oft, besonders beim Abkühlen, in dem sich zusammenziehenden Poren entstehen, durch welche der unter Druck stehende Inhalt leicht ausbleudet wird. Schon bei 260° leistet das erweichende Blei dem steigenden Dampfdrucke keinen Widerstand.

Um den einwirkenden Lösungen einen möglichst leichten Zutritt zu den festen Substanzen zu gewähren, wurden letztere auf mehreren in die hineingesenkten Platinetagen ausgebreitet.

In diesem Digestorium stand mir noch ein anderes, vier Gefäße von je 180 ccm haltendes, dank der zuvorkommenden Bereitwilligkeit des Herrn Direktors des Chemischen Instituts Professor Dr. C. SCHMIDT, zur Verfügung.

I. Die Sodalithgruppe.

In den nachstehenden Versuche war, möglichst verschiedene Salze mit dem Silikate Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 zu verbinden, um den Wege Aufschluß über die Rolle dieser Salze in den festen Sodalithen zu erlangen. Die Möglichkeit einer Addition von Natriumchlorid, Jodid, Carbonat, Sulfat, Chromat, Borat, Nitrat, und Sulfhydrat wurde zwar schon 1883 von LEMBERG¹ angegeben, zum Ausgangspunkte dienten aber sehr verschiedene Substanzen, wie die Feldspäthe, deren Vertreter und Hydrate, Kaolin

¹ *J. d. G. G.* (1883), 579 ff.

und amorphe, mit kieselsaurem Natron vermengte Thonerde; das erhaltene Material war eines direkten Vergleiches nicht fähig, und so mehr, als bei verschiedenen Versuchen verschiedene Temperaturen und verschiedene Konzentration angewandt wurde. Eine erneuerte Untersuchung der Sodalithreihe erschien schon aus diesem Grunde als geboten.

Als Ausgangspunkt diente mir bei allen Sodalithen der Kaolin die Temperatur schwankte um 200° herum, die Konzentration war nicht in allen Fällen konstant, schwankte jedoch nur unerheblich.

Es wird vielleicht nicht unzweckmäÙig sein, für alle in diesen Abschnitten zu besprechenden Silikate den Gruppennamen Sodalith beizubehalten und nur durch vorangesetzte Bezeichnungen der hinzuzugewonnenen Salze dieselben voneinander zu unterscheiden. Der Sodalith par excellence würde dann Chloridsodalith, seine Analoga Bromid- und Jodidsodalith heißen. Der Sulfatsodalith würde dem Nosean entsprechen, der Carbonatsodalith dem Cancrin u. s. w. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Silikat-, sowie die Salzbase immer Natrium ist. Wird letzteres durch eine andere Base ersetzt, so muß diese Änderung in einer entsprechenden Bezeichnung ihren Ausdruck finden: wir hätten z. B. einen Calcium-Carbonatsodalith, Kalium-Chloridsodalith u. dergl. Sind zwei verschiedene Basen vorhanden, so müssen beide ausgedrückt werden. Auf den ersten Blick mögen diese Namen etwas lang erscheinen, man bedenke aber, daß die organische Chemie sich noch längerer Ausdrücke bedient. Das Ideal einer chemischen Nomenklatur ist, ein jedes Individuum nach dessen chemischer Konstitution zu benennen. Nur wenn letztere unbekannt ist, wird zu irgend einem nichtssagenden Namen, als Notbehelf, gegriffen. In der Mineralogie ist der Übergang zur chemischen Nomenklatur ein lange empfundenes Bedürfnis; derselbe könnte jetzt an einer großen Zahl von Mineralen vollzogen werden, und zwar an Sulfiden, Oxyden, Haloidsalzen, Nitraten, Boraten, Carbonaten, Sulfaten und deren Doppelverbindungen, während die so wenig erforschten Silikate bei ihren alten Bezeichnungen vorläufig beharren müssen.

1. Natronnephelinhydrat. No. 1. Kaolin von Karlsbad, 188 von LEMBERG analysiert (l. c., pag. 577), einer erneuerten Analyse unterworfen, erwies sich als rein genug, besonders für diejenigen Versuche, wo konzentrierte alkalische Lösungen zur Anwendung gelangten.

No. 1a entspricht der Formel $\text{H}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

	No. 1	No. 1a
H_2O	13.93	13.94
SiO_2	46.07	46.50
Al_2O_3	37.94	39.56
CaO	0.27	
K_2O	0.80	
R^1	1.39	
	100.40	100

Da den Ausgangspunkt der ganzen Sodalithreihe das Silikat $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ bildet, so wurde zunächst dieses nach dem von LEMBERG² angegebenen Verfahren dargestellt. Es wurden 35 g Kaolin mit 16.8 g Natriumhydroxyd³ und 105 ccm Wasser 100 Stunden lang bei 213—220° erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt bestand zum größten Teil aus Krystallen, daneben aus Longuliten, Margariten und Globuliten und wenigen amorphen Flocken, die leicht durch Schlämmen getrennt werden konnten. Die größten, nur sehr vereinzelt vorkommenden Krystallsälchen waren 0.2458 mm lang, bei einer Breite von 0.0614 mm. Die Länge der die Hauptmasse bildenden Krystalle schwankte zwischen 0.0532 und 0.076 mm, die Breite zwischen 0.0171 und 0.0266 mm. Die Doppelbrechung war deutlich, doch nicht besonders stark ausgesprochen, Auslöschung — gerade, Krystallsystem rhombisch, die häufigste Formkombination: $\infty \bar{P} \infty, \infty \bar{P} \infty, m \bar{P} \infty$, daneben $\infty P, \infty \bar{P} \infty, P$; die Zwillinge- resp. Vierlingsbildung — gar nicht selten, wobei ∞P die Zwillingsebene bildete. In verdünnter Salzsäure lösten sich die Krystalle klar auf. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus No. 2.

	No. 2	No. 2a
H_2O	7.25	7.34
SiO_2	39.28	39.15
Al_2O_3	33.20	33.28
Na_2O	20.27	20.23
	100	100

Zur Analyse wurde hier, sowie in allen übrigen Fällen 1 g des lufttrockenen Materials verwandt. Diese Zahlen stimmen mit den von LEMBERG (l. c.) erhaltenen gut überein. In Bezug auf den Wassergehalt läßt sich auf Grund derselben jedoch keine befriedigende

¹ R bedeutet den in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen Rückstand.

² Z. d. d. G. G. (1887), 562.

³ Chlor- und Schwefelsäure frei. Die Beschickung des Digestors muß sehr rasch geschehen, da sonst die Kohlensäure der Luft die Bildung von Carbonat-sodalith veranlassen würde.

Formel ableiten. Erst bei einer anderen Gelegenheit (No. 4 erhaltene, bedeutend gröfsere und schön ausgebildete Krystalle ermöglichten eine endgültige Entscheidung. Die Wahl lag zwischen der Formel $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$, welche 7.34% Wasser verlangt, und der Formel $5(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$ mit 7.07% Wasser. Es zeigte sich, dafs die erstere Formel No. 2a die richtige ist. Der gefundene Wassergehalt stimmte mit dem berechneten \pm auf 0.01% genau überein. Ein Teil des Krystallwassers in No. 1 ist bedeutend lockerer gebunden, als der übrigbleibende Rest, was an ausgelesenem, besonders schönem Materiale festgestellt werden konnte. Nach 22stündigem Stehen im Exsiccator über konzentriert Schwefelsäure büfst das Silikat fast genau eine Molekül Krystallwasser ein: 1.50% sind gefunden, 1.47% werden verlangt. Nach weiteren 24 Stunden gehen noch 0.12% Wasser fort, worauf selbst nach längerem Stehen im Exsiccator, keine Veränderung mehr wahrgenommen wird. Die Krystalle verlieren dabei weder Glanz noch Durchsichtigkeit. Auf zwei Stunden dem Luftzutritt überlassen nehmen dieselben zwei Drittel des verlorenen Wassers wieder auf. Zwanzig Minuten bei 115° C. erwärmt, bleibt das, schon einer Molekül Wasser beraubte Silikat so gut wie unverändert, erst im Laufe von zwei Stunden bei 170—200° erhitzt, verliert es die zweite Molekül Wasser, nach weiteren neun Stunden bei 250—280° die dritte und vierte und über 300° die letzte Molekül. Beim Betupfen mit Wasser tritt bis auf 0.6% Wiederhydratation ein, doch ohne wahrnehmbare Erwärmung.

Mit CLARKES Hydronephelin¹ hat dieses Silikat nichts gemeinsames. Ob es nach dem Entwässern mit dem hexagonalen Natronephelin DÖLTERS² identisch ist, kann durch weitere Untersuchungen erst entschieden werden. Die Deutung desselben als Natronephelinhydrat erscheint gar nicht unwahrscheinlich. Die Verschiedenheit der Krystallform spricht noch nicht dagegen. Der Übergang von einer höheren zur niedrigeren Symmetrie, durch stattgefunden Wasseraufnahme allein, ist eine nicht so selten beobachtete Erscheinung.

Der wasserfreie Natronephelin wurde schon von GMELIN 1845 bei Gelegenheit der Ultramarindarstellung erhalten. Später erhielt denselben FOUQUÉ und LÉVY³ durch Zusammenschmelzen von

¹ *Amer. Journ. sc.* (1886), 31, 265. ² *Zeitschr. Kryst.* (1884), 9, 321.

³ *C. R.* 16. Dez. 1878 und *Synth. min. roch.* (1882), 156.

Kieselsäure, Thonerde und kohlensaurem Natron, dann P. G. SILBER¹ durch Erhitzen von Kaolin mit kohlensaurem Natron. Aus dem Verhalten gegenüber der gasförmigen Salzsäure und dem Silbernitrat folgerte SILBER, daß das Molekulargewicht des Natronnephelins verdreifacht werden muß. GORGEU² erhielt letzteren durch Glühen von Kaolin mit Kochsalz, doch war das Produkt amorph und ein wenig chlorhaltig.

2. Chloridsodalith. Derselbe wurde von LEMBERG³ auf sehr verschiedenem Wege erhalten: durch Zusammenschmelzen von Elaeolith mit Chlornatrium bei heller Rotglut; das Produkt war an Kieselsäure reicher als gewöhnlich, die Chlornatriummenge betrug 7.56%; durch Zusammenschmelzen von Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 mit Chlornatrium und von Hauyn mit Chlornatrium; im ersten Falle wurden 9.16% Natriumchlorid aufgenommen, im zweiten war der Prozeß nicht zu Ende geführt, doch konnten gut ausgebildete Sodalithwürfel wahrgenommen werden. Hydrochemisch stellte LEMBERG⁴ den Sodalith dar durch Behandlung von Kaolin, zu Glas geschmolzenem Orthoklas, Adular, Analcim, Leucit, Eudnophit, Elaeolith, Brevicit mit zwanzigprozentiger Natronlauge, die mit Chlornatrium gesättigt war. Der Natriumchloridgehalt der erhaltenen Produkte schwankte zwischen 10.22 und 11.32%, der Wassergehalt dagegen zwischen 3.60 und 0.94%, und zwar so, daß, je höher der Wassergehalt, desto geringer die hinzuaddierte Kochsalzmenge war. Ähnliche Reziprozität wurde auch beim Chloridsodalith von DITRÓ beobachtet, worüber unten. Bei der Behandlung von Aluminiumhydroxyd mit einfach kieselsaurem Natron und Kochsalzlösung erhielt LEMBERG neben einem Sodalith noch Analcim als Nebenprodukt; geschmolzener Elaeolith mit Chlornatriumlösung behandelt, ergab ein kieselsäurereicheres, stark wasserhaltiges (7.80% Wasser) Produkt, das 7.25% NaCl enthielt; schliesslich ein künstliches basisches Natronsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.86 : 1 : 2 : 4$) einer analogen Behandlung unterworfen, nahm 10.12% Chlornatrium auf, während der Wassergehalt auf 1.90% herabging. — Die von KOCH⁵ 1881 ausgeführten Versuche bestätigen die Möglichkeit einer Chlornatriumaddition zum Elaeolith: Elaeolith von DITRÓ mit Chlornatrium

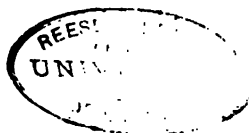
¹ *Berl. Ber.* (1881), 14, 941.

² *Ann. Chim. Phys.* (1887), [6], 10, 145.

³ *Z. d. d. G. G.* (1876), 601 ff.; (1883), 589 ff.

⁴ *Z. d. d. G. G.* (1883), 582 ff., 592; (1887), 596; (1885), 964.

⁵ *N. J. f. Min.* I. B. B. 152.



geschmolzen, nahm 1.963% Chlor auf; 0.338 g Elaeolith ein Ja mit Natriumchloridlösung behandelt, sollen 3.241% Chlor aufgenommen haben. Letztere Zahl erscheint etwas fraglich, falls ein Versuch bei Zimmertemperatur angestellt sein sollte; die zum Versuche genommene Elaeolithmenge war außerdem sehr gering, w den Fehler bei der Analyse nicht unerheblich vergrößern muß.¹ 1887 gelang es GORGEU,² aus vier Teilen Kaolin und drei Teil Chlornatrium bei Rotglut, unter gleichzeitiger Salzsäureentwicklung ein 1.5% NaCl führendes Silikat zu erhalten. Durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Chlornatrium und kohlenurem Natr auf Muskovit bei 500° erhielten 1890 C. und G. FRIEDEL³ gut erwickelte Würfel mit Rhombendodekaeder von Sodalith mit 10.49 Chlornatrium.

Werden je 40 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Chlornatrium mit 150 ccm Wasser 74 Stunden bei 211—213° erhitzt, so bildet sich ein aus Globuliten bestehendes, in verdünnter Salzsäure lösliches Produkt No. 3.

No. 3a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.

Es ist sehr möglich, daß durch wiederholte Behandlung von No. 3 mit einer passend konzentrierten Chlornatriumlösung ein gaswasserfreies Produkt erzielt werden kann.

Trotz vieler Bemühungen konnte ein ebenso chlorreicher Sodalith pyrochemisch nicht erhalten werden. Es wurden 6 g des erwässerten Natronnephelinhydrates No. 2 in 40 g schmelzendem Chlornatrium eingetragen⁴ und unter häufigem Umrühren vier Stunden lang bei Hellrotglut behandelt; nach dem Auswaschen des überschüssigen Chlornatriums mit heißem Wasser zeigte das zurückgebliebene Silikat einen Chlornatriumgehalt von 8.87%. Bei einem zweiten Versuche wurden 12 g desselben Natronnephelins einer eben solchen Behandlung unterworfen mit dem Unterschiede, daß die Abkühlung nicht plötzlich geschah, sondern die Flamme allmählich während einer halben Stunde immer kleiner und kleiner gemacht wurde. No. 4 giebt die Zusammensetzung des erhaltenen Produkts.

¹ Nach LEMBERG setzt sich der nicht geschmolzene Elaeolith auch bei hoher Temperatur mit Kochsalzlösung kaum um.

² *Ann. Chim. Phys.* [6], 10, 145.

³ *C. R. I.* 110, 1170.

⁴ Etwas schwefelsäurehaltig.

⁵ In kleinen Portionen, um Klumpenbildung zu verhindern.

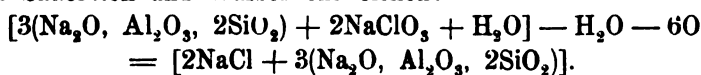
Die Hauptmasse von No. 4 war amorph; gut ausgebildete Würfel traten nur spärlich auf.

No. 4a entspricht der Formel: $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaCl}$.

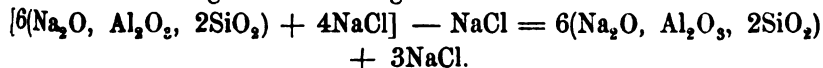
	No. 3	No. 3a	No. 4	No. 4a
H ₂ O	1.60	1.82	0.37	
SiO ₂	36.45	36.49	38.60	38.31
Al ₂ O ₃	31.40	31.01	31.95	32.57
Na ₂ O	19.41	18.85	19.48	19.80
NaCl	11.14	11.83	9.60	9.32
	100	100	100	100

Zur Chlorbestimmung wurde der Chloridsodalith in Flußsäure und Salpetersäure gelöst, auf 24 Stunden an einem kühlen Ort abgestellt (bei Zimmertemperatur könnte sich ein kleiner Teil Salzsäure verflüchtigen), die ausgeschiedenen Kieselfluoride im Platintrichter durch ein in Flußsäure gewaschenes Filter abfiltriert, mit Silbernitrat gefällt und mit dem Niederschlage, wie üblich, verfahren.

Der chlorreichere Chloridsodalith wird erhalten, indem man den Chlorat- resp. Perchloratsodalith¹ bei Rotglut vorsichtig erhitzt, wobei Sauerstoff und Wasser entweichen:



In der Natur kommen beide Chloridsodalithmodifikationen No. 3a und No. 4a vor. Aus obigen Versuchen darf keineswegs geschlossen werden, daß die eine Modifikation hydratogenen, die andere pyrogenen Ursprungs sei, um so mehr, als es sich erwiesen hat,² daß das Silikat No. 3 bloß metamer mit manchen natürlichen Sodalithen ist. — Soll zwischen 3a und 4a eine genetische Beziehung bestehen, indem z. B. der chlorärmere Sodalith 4a von dem chlorreicheren³ 3a durch Abspaltung von Chlornatrium entstanden gedacht wird, so muß das Molekulargewicht beider vergrößert (von 3a verdoppelt, von 4a dreifacht) werden. Den Vorgang der Kochsalzabspaltung veranschaulicht dann die folgende Gleichung:



3. Bromidsodalith. GORGEU⁴ stellte denselben dar durch Schmelzen von Kaolin mit Natriumbromid, wobei 2 bis 4% des letzteren vom Silikate zurückgehalten wurden.

¹ Siehe unten Abschnitt 6 und 9.

² Siehe unten.

³ Den Wassergehalt außer acht lassend.

⁴ *Ann. Chim. Phys.* (1887), [6], 10, 145.

Erhitzt man nun je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Bromnatrium mit 30 ccm Wasser 75 Stunden bei 185—195°, so erhält man ein amorphes, in verdünnter Salzsäure bis auf einige unzersetzte bleibende Kaolinflocken klar lösliches Produkt No. 5, dem vereinzelt doppelbrechende Körner beigemischt sind.

Zur Brombestimmung wurde No. 5 in Flusssäure und Salpetersäure gelöst und nach der Entfernung der ausgeschiedenen Kieselfluoride mit Silbernitrat gefällt.

	No. 5	No. 5a.
H ₂ O	2.14	1.76
SiO ₂	33.74	35.14
Al ₂ O ₃	29.29	29.86
Na ₂ O	18.39	18.16
NaBr	16.71	15.08
	<u>100.27</u>	<u>100</u>

Das erhaltene Produkt No. 5 ist bromnatriumreicher, als die Formel No. 5a: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 3\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Entweder hat sich von vornherein in No. 5 ein Gemenge von einem bromreicheren und bromärmeren Sodalith gebildet, oder aber es hat sich zunächst ein bromnatriumreicheres Produkt gebildet, das beim Auswaschen einen Teil des Bromnatriums abgibt. Nach den Versuchen von GORGEU über Jodidsodalith (l. c.) zu urteilen, erscheint letzteres mehr wahrscheinlich.

4. Jodidsodalith. Der Jodidsodalith wurde von LEMBERG¹ erhalten durch Einwirkung dreißigprozentiger, mit Jodnatrium gesättigter Natronlauge auf Analcim bei einer Temperatur von 100°. Der Wassergehalt betrug 1.87%, die Jodnatriummenge 21.83%. — GORGEU² ging von Kaolin aus und behandelte denselben mit 20⁴ Teilen Jodnatrium eine halbe Stunde bei dunkler Rotglut. Das Produkt war krystallinisch, leicht durch Wasser und weniger leicht durch Alkohol zersetzbar. Beim Waschen mit Alkohol enthielten die Krystalle 23% Jodnatrium, bei der Anwendung von Wasser nur 19%.

Es wurden nun je 5 g Kaolin und Jodkalium mit 7 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser 75 Stunden lang bei 185—195° erhitzt, man erhielt ein amorphes Produkt No. 6, das in verdünnter Salzsäure sich ohne Rückstand auflöst. Zur Jodbestimmung wurde No. 6 in Schwefelsäure gelöst und mit Silbersulfat gefällt. Der Wassergehalt wurde aus dem Glühverluste bestimmt, doch geht dabei

¹ Z. d. d. G. G. (1883), 582. ² l. c.

etwas Jodwasserstoff verloren, indem $2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HJ} + \text{Na}_2\text{O}$ giebt.

	No. 6	No. 6a
H ₂ O	2.41	2.44
SiO ₂	32.04	32.61
Al ₂ O ₃	27.82	27.72
Na ₂ O	18.14	16.85
NaJ	20.17	20.38
	<hr/>	<hr/>
	100.58	100

No. 6a entspricht der Formel: $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$.

5. Einwirkung alkalischer Fluornatriumlösung auf Kaolin. Werden je 6 g Fluornatrium, Natriumhydroxyd¹ und Kaolin mit 30 ccm Wasser 75 Stunden bei 185—195° erhitzt, so erhält man neben spärlichen, an Natronnephelinhydrat erinnernden Kryställchen ein amorphes, in Salzsäure unter Aufbrausen sich lösendes Produkt No. 7, in dem nur Spuren Fluor nachweisbar sind. Die Fluorbestimmung wurde nach der sehr empfindlichen Methode von TAMMANN² ausgeführt. Die Kohlensäure wurde im GEISSLERSchen Apparate, das Wasser direkt durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Die Analyse No. 7 bezieht sich auf ein Gemenge von einem wasserreicheren Natronnephelinhydrat³ und einem Carbonatsodalith.

	No. 7	No. 8
H ₂ O	11.77	7.45
SiO ₂	34.62	39.04
Al ₂ O ₃	29.78	33.31
Na ₂ O	17.74	20.20
Na ₂ CO ₃	6.55	
F	0.15	
	<hr/>	<hr/>
	100.61	100

Der Versuch, den Fluoridsodalith in einer verdünnteren Lösung zu erhalten, ist ebenfalls erfolglos geblieben. Es wurden je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Fluornatrium mit 150 ccm Wasser 144 Stunden lang bei 213 bis 219° erhitzt.

¹ Die Natronlauge hatte etwas Kohlensäure aus der Luft angezogen, wodurch eine Carbonatsodalithbildung veranlaßt wurde.

² FRES. *Zeitschr. anal. Chem.* (1885), 328. Ich bin Herrn Dozenten Dr. TAMMANN für die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Bestimmung zu lebhaftem Dank verpflichtet.

³ LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1883), 579.

Das Produkt No. 8 bestand aus schönen, mit bloßem Auge schon erkennbaren rhombischen Krystallen von Natronnephelinhydrat. Die Länge derselben betrug 0.13 mm, die Breite 0.045 mm; die tafelförmigen Zwillinge hatten 0.09 mm im Durchmesser. Die Formkombination blieb dieselbe wie früher (vergl. No. 2). Es wurde nicht weiter untersucht, ob bei der Ausbildung dieser verhältnismäßig großen Krystalle ein höherer Verdünnungsgrad der einwirkenden Lösung, oder die Gegenwart von Fluornatrium, oder ob beide Faktoren zusammen mitthätig gewesen sind. Nach der Analogie mit anderen, später zu besprechenden Versuchen zu schließen, ist letzteres am meisten wahrscheinlich.

Wenn wir bedenken, daß Fluor überhaupt eine Ausnahmestellung unter den Haloiden einnimmt, so kann uns das Ausbleiben der Fluoridsodalithbildung nicht mehr befremden.

6. Chloratsodalith. Der Chloratsodalith No. 9 wurde erhalten durch 55stündiges Erhitzen von je 6 g Kaolin, Natriumchlorat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser bei einer Temperatur von 200—205°.

	No. 9	No. 9a
H ₂ O	1.44	0.84
SiO ₂	33.35	33.53
Al ₂ O ₃	28.45	28.49
Na ₂ O	17.22	17.32
NaClO ₃	19.38	19.82
	<u>99.84</u>	<u>100</u>

Globulitisch ausgebildet, löste sich derselbe in warmer verdünnter Salzsäure unter Chlorentwicklung klar auf; war Jodkalium zugegen, so trat Jodausscheidung ein.

No. 9a entspricht der Formel $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

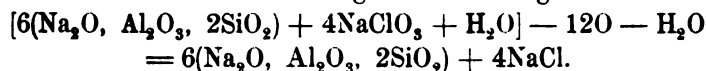
Der reine Chloratsodalith ist möglicherweise ganz wasserfrei. Der geringe Wassergehalt von No. 9 erklärt sich einmal dadurch, daß bisweilen nicht alles Krystallwasser im Natronnephelinhydrat durch Natriumchlorat ersetzt wurde, andererseits aber durch die Hygroskopizität des amorphen Produktes. Auf eine dritte Möglichkeit hat schon LEMBERG¹ bei einer anderen Gelegenheit hingewiesen, worauf ich hier nur verweisen kann.

Die Chlorsäure wurde nach dem BUNSENSCHEN Verfahren bestimmt, indem No. 9 im Glasballon mit Salzsäure gekocht, das frei

¹ Z. d. d. G. G. (1885), 1008.

werdende Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen und letztere mit arsenigsaurem Natron titriert wurde. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt durch Glühen des Chloratsodaliths in einem von trockener Luft durchstrichenen Verbrennungsrohre. Die entweichenden Wasserdämpfe wurden in einer vorgelegten gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen.

Im Platinrohr bei Rotglut erhitzt, ging No. 9 unter Sauerstoffabgabe in Chloridsodalith über, dem nur Spuren Chlornatrium durch heißes Wasser entzogen werden konnten, während in der mit Salpetersäure versetzten flusssäuren Lösung auf Zusatz von Silbernitrat ein beträchtlicher Clorsilberniederschlag entstand. Die Menge des Chlors betrug 5.99%, was 18% Natriumchlorat entspricht, während dem 8.36% betragenden Sauerstoffverluste 18.52% NaClO₃ entsprechen. In Wirklichkeit sind aber mehr NaClO₃ im Chloratsodalith enthalten. Es ist nämlich schwer den Zeitpunkt zu treffen, wo sämtlicher Sauerstoff abgegeben wird, andererseits wird bei derselben Temperatur, bei der noch Sauerstoffabgabe stattfindet, schon etwas Chlornatrium abgespalten. Den Übergang von Chlorat- in Chloridsodalith veranschaulicht folgende Gleichung:



7. Mesobromatsodalith. Je 5 g Kaolin, Natriumbromat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 200—201° erhitzt, ergaben das in Form kleiner Kügelchen auftretende Silikat No. 10.

No. 10a entspricht der Formel: 6(Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂) + NaBrO₃, Na₂O + 4H₂O.

	No. 10	No. 10a
H ₂ O	4.20	3.62
SiO ₂	35.55	36.20
Al ₂ O ₃	30.50	30.77
Na ₂ O	19.23	18.70
NaBrO ₃	7.55	7.59
Na ₂ O	3.10	3.12
	<u>100.13</u>	<u>100</u>

Bei einigen Körnchen waren polygonale Unrisse erkennbar. Doppelbrechung fehlte. In verdünnter Salzsäure löste sich das Silikat klar auf, die Lösung färbte beim Erwärmen Jodkaliumstärkekleister blau.

Der Rotglut ausgesetzt, verlor es neben dem Krystallwasser, welches, im Chlorcalciumrohr aufgefangen, direkt bestimmt wurde,

noch 2.4% Sauerstoff, was einem Natriumbromatgehalte von 7.5% entspricht. Dafs aller Sauerstoff auf diese Weise ausgetrieben wurde konnte daraus geschlossen werden, dafs eine entnommene Probe, Salzsäure versetzt, Jodkaliumstärkekleister unverändert liefs. Versuche, den mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzten Bromsodalith direkt mit arseniger Säure zu titrieren, schlugen fehl, ind wahrscheinlich ein Teil arseniger Säure durch die in der Lösung vorhandene Thonerde in Anspruch genommen wurde. Auf diese erhaltenen Zahlen führten auf 8.94% Natriumbromat — einen erschienen zu hohen Wert. Die Titration mit schwefliger Säure v unglückte, und für weitere Versuche reichte das Material nicht a

Das rotgeglühte Silikat No. 10 besteht wahrscheinlich aus ein Gemenge von Bromidsodalith und Natriumoxyd; nach der Behandlung mit heifsem Wasser wird ein Übergang von Bromnatrium in letztere nicht konstatiert, während ein Zusatz von kaltem Wasser sehr genügt, um eine alkalische Reaktion bemerkbar zu machen; heifses Wasser verstärkt letztere sehr bedeutend. Trotzdem ist die Möglichkeit einer chemischen Bindung des Natriumoxydes an Natronnephelin in einem Oxyhydratsodalith in diesem Falle keineswegs ausgeschlossen.

Wird das ursprüngliche Produkt No. 10 mit Wasser befeuchtet so ist keine alkalische Reaktion wahrnehmbar; dieselbe tritt als sofort ein, wenn man No. 10 mit Wasser kocht.

Nach allem ist nicht unwahrscheinlich, dafs im No. 10 ein Mesobromatsodalith

$6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{NaBrO}_3, \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Drückt man das mesobromsaure Natrium durch die Formel $3\text{Na}_2\text{O}, \text{Br}_2\text{O}_5$ aus, so mufs das Molekulargewicht des entsprechend Sodalithes verdoppelt werden. Es sei hervorgehoben, dafs das mesobromsaure Natrium für sich bis jetzt nicht bekannt ist.

8. Dimesojodatsodalith. Der Dimesojodatsodalith No. 11 wird in Form kleiner Kügelchen erhalten, wenn man je 5 g Kaolin, Natriumjodat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 200—201° erhitzt.

	No. 11	No. 11a
H ₂ O	5.80	5.18
SiO ₂	34.20	34.50
Al ₂ O ₃	28.90	29.32
Na ₂ O	17.63	17.83
Na ₂ J ₄ O ₆	11.81	11.39
Na ₂ O	1.85	1.78
	<u>100.19</u>	<u>100</u>

Bei einigen Körnchen waren polygonale Umriss schwach angedeutet. Eine Doppelbrechung war bei denselben nicht zu bemerken. In verdünnter Salzsäure löste sich No. 11 unter Jodabscheidung auf. In der Rotglühhitze gab es nicht allen im Natriumjodat enthaltenen Sauerstoff ab.

Die Jodsäure wurde nach der von RAMMELSBURG¹ angegebenen Methode bestimmt: Der Sodalith No. 11 wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Jodkalium versetzt und mit schwefliger Säure titriert. Das Krystallwasser wurde direkt durch Auffangen im Chlorcalciumrohre bestimmt.

No. 11a entspricht der Formel: $10(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Zu erwähnen ist, daß bis jetzt für sich nur Meso- und Dimeso-hyperjodate bekannt sind, während Dimesojodate noch nicht erhalten wurden.

9. Perchloratsodalith. Je 6 g Kaolin und überchlorsauren Kalis mit 10 g Natriumhydroxyd und 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, ergaben ein aus kleinen Kugeln bestehendes Produkt No. 12.

No. 12a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

	No. 12	No. 12a
H ₂ O	1.75	1.62
SiO ₂	32.50	32.31
Al ₂ O ₃	27.85	27.47
Na ₂ O	17.14	16.70
K ₂ O	0.36	
NaClO ₄	20.56	21.90
	<u>100.16</u>	<u>100</u>

Ein sehr kleiner Teil desselben zeigte unregelmäßige polygonale Umriss. In sonstigen Eigenschaften stimmte es mit dem Chloratsodalith vollkommen überein; ebenso wie letzterer ging No. 12, der Rotglühhitze ausgesetzt, in den Chloridsodalith über. — Das Wasser wurde direkt bestimmt, der Sauerstoff aus der Differenz: Gesamtglühverlust minus Wasser, zu 10.65% berechnet. Dieser Sauerstoffmenge entsprechen 20.36% Natriumperchlorat, während der im rotgeglühten Sodalithe No. 12 bestimmten Chlormenge 20.56% NaClO₄ korrespondieren.

¹ Pogg. Ann. 185, 493.

Die Analyse weist einen sehr geringen Kaligehalt auf. Ähnliches konnte schon bei Jodidsodalith konstatiert werden, welches ebenfalls ein Kalisalz zum Ausgangspunkte diente. In anderen Fällen, so im Sulfatsodalith machte sich die geringste Kaligegegenwart schon stark geltend.

10. Carbonatsodalith. In der Natur unter dem Namen *Caracanit* oder *Davyn* bekannt, wurde derselbe zuerst von *GUSTAV ROHM* im *Elaeolithsyenit* von *MILASK* entdeckt und als selbständige Spezies aufgestellt. — Der natürliche Carbonatsodalith führt meist gleichzeitig Kalk und Natron; eine ganz natronfreie Varietät wurde von *LEMBERG*¹ 1876 analysiert. — Da die Kohlensäure-, sowie die Kieselsäuremenge gewissen Schwankungen unterliegt, so wurde später der Carbonatsodalith für ein Gemenge von *Calcit* und *Nephelin* gehalten bis schliesslich *LEMBERG* seine Individualität auf experimentelle Wege feststellte. *LEMBERG*² zeigte, dass die Carbonatsodalithe bei der Behandlung mit kalter verdünnter Salzsäure keine Kohlensäure entwickeln, während der kohlensaure Kalk unter denselben Bedingungen leicht gelöst wird; auch bedürfen die ersteren einer viel grösseren Hitze, um sich der Kohlensäure zu entledigen, als der *Calcit*. Die Existenzfähigkeit des Carbonatsodaliths wurde endgültig aufser Zweifel gesetzt, als es *LEMBERG* gelang, denselben synthetisch zu erhalten. Die Möglichkeit, Alkalicarbonate mit Silikaten zu verbinden, wurde von *LEMBERG*³ schon 1876 dargethan. Später wurden Carbonatsodalithe erhalten durch Einwirkung von Natriumcarbonat und Natronlauge, oder Natriumcarbonatlösung allein bei 200°, und auch bei 100° auf *Kaolin*, *Analcim*, *Leucit*, zu Glas geschmolzenen *Orthoklas*, *Elaeolith*, *Kalinenephelin*, aus *Skapolith* dargestellten *Analcim*, *Prehnit*, *Natronscölecit*, geschmolzenen *Natrolith*, *Natronthomsonit*, künstlich *Sodalith*, *Natronnephelinhydrat*, basischen *Natronnephelinhydrat*, *Zoisit*, *Paragonit* und ein Gemenge aus Thonerdehydrat und kieselsaurem Natron.⁴ Die Individualität des Carbonatsodaliths verteidigte auch *H. RAUFF*,⁵ indem er sich einerseits auf die Konstanz der chemischen Zusammensetzung verschiedener natürlicher Carbonatsodalithe, dann aber auf physikalische und krystallographische

¹ *Z. d. d. G. G.* (1876), 582. ² l. c.

³ *Z. d. d. G. G.* (1876), 580.

⁴ *LEMBERG*, *Z. d. d. G. G.* (1883), 583 ff., 593, 607; (1885), 962; (1886), 563, 572, 583, 599; (1888), 651, 655.

⁵ *Zeitschr. Kryst.* (1878), 2, 456—468.

Eigenschaften derselben stützte. RAUFF findet auch, daß die Kohlensäure und das Wasser im Cancrinit erst in stärkster anhaltender Glühhitze vollständig ausgetrieben werden, ferner weist er darauf hin, daß ein mit Essigsäure übergossener Cancrinitdünnschliff gleichmäÙig in allen Teilen Kohlensäure entwickelt.

Die künstlich von LEMBERG erhaltenen Carbonatsodalithe können in zwei Gruppen gesondert werden: die einen, in denen das Verhältnis von Thonerde zur Kieselsäure = 1 : 2 ist, die anderen mit mehr Kieselsäure; der Gehalt an letzteren wechselt in sehr weiten Grenzen; nicht weniger schwankend bleibt auch die Natriumcarbonatmenge. Nur die ersteren normalen Carbonatsodalithe können deshalb einer vergleichenden Untersuchung unterworfen werden. In nachstehender Tabelle sind nur die Natriumcarbonat- und die Wassermengen eingetragen, indem der Natronnephelingeht in allen Fällen derselbe bleibt.

Z. d. d.	1887	1887	1883	1885	1887	1887	1887	1883	1883
G. G.	No.36	No.35b	No.6h	No. 4	No.35c	No.36b	No.8a	No. 5	No.5b
H ₂ O	6.09	6.69	7.01	7.09	7.95	7.99	8.49	8.68	9.40
Na ₂ CO ₃	9.36	8.94	7.81	7.71	8.00	8.17	8.60	7.13	6.96

Mit alleiniger Ausnahme von No. 8, No. 35c und No. 36b (die beiden letzteren sind so gut wie identisch) weisen die angeführten Zahlen folgende Regelmäßigkeit auf: mit steigendem Wassergehalte nimmt die Natriumcarbonatmenge ab, und umgekehrt: nimmt der Natriumcarbonatgehalt zu, so sinkt die entsprechende Wassermenge.

Am nächsten der Formel A: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ steht No. 6h und No. 4, der Formel B: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ nähert sich No. 36 am meisten, ohne jedoch die Maximalgrenze zu erreichen.

	A	B
H ₂ O	6.75	5.34
SiO ₂	35.04	35.57
Al ₂ O ₃	30.63	30.24
Na ₂ O	18.62	18.38
Na ₂ CO ₃	7.96	10.47
	100	100

Weiter unten wird gezeigt, daß man den Carbonatsodalith auch auf dem Umwege erhalten kann, nämlich durch einfaches Erhitzen des Formiat-, Acetat-, resp. Oxalatsodaliths bei der Rotglut.

11. Sulfit-sodalith. 2 g mit schwefliger Säure übersättigt Natriumhydroxyds (in wässriger Lösung) mit 6 g Kaolin, 7 g Natriumhydroxyd und 50 ccm Wasser 78 Stunden lang bei 205.—21 erhitzt, ergaben das Produkt No. 13.¹

	No. 13	No. 13a
H ₂ O	7.00	6.85
SiO ₂	35.20	34.20
Al ₂ O ₃	29.40	29.14
Na ₂ O	17.68	17.81
Na ₂ SO ₃	11.79	12.00
	<u>101.07</u>	<u>100</u>

No. 13a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$.

No. 13 bestand aus lauter Globuliten von 0.001 bis 0.0014 m im Durchmesser und war in warmer verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure klar löslich.

Behufs der Analyse wurde das Sulfit in folgender Weise : Sulfat oxydiert: überschüssiges chlorsaures Kali mit Salzsäure in Bechergläse auf dem Dampfbade erwärmt, bis die Lösung genügend mit Chlor gesättigt erschien, was an ihrer Gelbfärbung, sowie an penetranten Chlorgeruche leicht zu erkennen war, dann abgekühlt der Sulfit-sodalith hineingetragen, lose mit einem Uhrgläse bedeckt und bis zur Trockne eingeengt. (Das Becherglas muß hoch genug sein, indem beim Eindampfen starkes Spritzen eintritt.) Dann wurde Wasser und etwas Salzsäure zugesetzt, die Kieselsäure nach 24 Stunden abfiltriert, die Schwefelsäure mit Chlorbarium niederschlagen, überschüssiger Baryt durch Schwefelsäure gefällt und in Filtrate die Thonerde und das Natron bestimmt. Der Bariumsulfatniederschlag wurde noch einmal mit Salzsäure digeriert, filtriert, getrocknet, gegläht und gewogen. Das Wasser wurde direkt durch Auffangen im Chlorcalciumrohre bestimmt.

12. Selenit-sodalith. 6 g Kaolin, 8 g Natriumhydroxyd, 4 g seleniger Säure und 50 ccm Wasser 78 Stunden bei 205.—210 erhitzt, ergaben ein meist aus Globuliten bestehendes Produkt No. 14a dem wenige gröfsere Kugeln, spärliche Nadelchen und unregelmäßig polygonal begrenzte Körner beigemischt waren.

No. 14a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{Na}_2\text{Se} + 5\text{H}_2\text{O}$.

¹ Die einwirkende Lösung war von Schwefelsäure und von Kohlensäure ganz frei.

	No. 14	No. 14a
H ₂ O	7.28	7.54
SiO ₂	33.76	33.50
Al ₂ O ₃	28.63	28.47
Na ₂ O	17.40	17.30
Na ₂ SeO ₃	13.09	13.19
	<u>100.16</u>	<u>100</u>

No. 14 löste sich in mit Jodkalium versetzter Salzsäure unter starker Jod- und Jodselenabscheidung auf. — Das Wasser wurde direkt bestimmt, obgleich, wie Parallelversuche zeigten, eine Glühverlustbestimmung vollständig ausreichen würde, indem der Selenit-sodalith selbst längere Zeit der Rotglut ausgesetzt werden kann, ohne daß sich die selenige Säure zur Selensäure oxydiert. — Die selenige Säure wurde indirekt aus dem Natriumüberschuß bestimmt, unter der Voraussetzung, daß das in No. 14 enthaltene Silikat ein Natronnephelin ist. Versuche, das Selen aus der mit Flußsäure versetzten salzsauren Lösung durch schweflige Säure niederzuschlagen, wurden unterbrochen, weil die Reduktion viel zu langsam und zu unvollständig erfolgte. Möglicherweise würde hier die hydroschweflige Säure bessere Dienste leisten, ähnlich, wie sich dieselbe für die Tellurreduktion bedeutend wirksamer erwies, als die schweflige Säure.¹ Zur Alkalibestimmung wurde die kieselsäure- und thonerdefreie Lösung mit schwefligsaurem Ammon und Salzsäure versetzt, wobei das Selen, bei schwacher Erwärmung, frei von Schwefel abgeschieden wurde.

13. Sulfatsodalith. Der wasserfreie Sulfatsodalith ist in der Natur unter dem Namen Nosean bekannt; der Kalknatronsulfatsodalith wird als Hauyn bezeichnet, während dessen Hydrat Ittnerit heißt.² Was die künstliche Bildung dieser Stoffe betrifft, so hat schon LEMBERG³ 1876 die Möglichkeit einer Natronsulfataddition zum Anorthit, Granat und Nephelin, unter gleichzeitigem Austausch von Kalk resp. Kali gegen Natron, bei der Rotglühhitze dargethan; 1883 stellte derselbe⁴ den Sulfatsodalithhydrat synthetisch dar durch Erhitzen von Kaolin, Analcim, Leucit, zu Glas geschmolzenem Orthoklas, natürlichem Orthoklas, Sanidin, Brevicit, Albit und Labrador

¹ DONATH. Über die Bestimmung und Trennung des Tellurs. *Zeitschr. anal. Chem.* (1891, 30, 482.

² LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* 1883, 581; 1885, 964, 967, 971.

³ *Z. d. d. G. G.* 1876, 607.

⁴ *Z. d. d. G. G.* 1883, 579 ff., 589 ff., 592; 1885, 963 ff.; 1887, 599.

mit Natronlauge, die mit Natriumsulfat gesättigt war, bei 100° resp bei 200°; ferner durch Schmelzen von Natronnephelin, Elaeolith künstlichem und natürlichem Sodalith mit Natriumsulfat bei Hell rotglut; auch durch Erhitzen von Aluminiumhydrat mit einfach kieselsaurem Natron und Natriumsulfat bei 180°, wobei viel Analcin als Nebenprodukt erhalten wurde; endlich 1885 und 1887 durch Digestion von Kalinephelin, Anorthit, Kalkcancrinit, Elaeolith, Natron nephelinhydrat mit 15prozentiger Natriumsulfatlösung bei 200—210°. In nachstehender Tabelle sind die Natriumsulfat- und die Wassermengen der von LEMBERG erhaltenen Produkte, in Prozenten ausgedrückt, zusammengestellt.

Z. d. d. G. G.	1883								1885	1887	
	No.3	No.3a	No.3b	No.3c	No.3d	No.3e	No.3f	No.3g	No.5	No.36a	No.36
H ₂ O	5.70	5.35	5.89	6.25	5.88	5.23	5.02	4.90	5.27	4.85	5.69
Na ₂ SO ₄	11.82	12.65	11.80	11.21	9.33	10.09	13.22	12.63	11.46	13.86	12.44

Es ergibt sich nun, daß nur die natriumsulfatreichsten Sulfat sodalithe: No. 36a, No. 3f, No. 3a, No. 36d, (No. 3 g ausgenommen) eine Reziprozität zwischen dem Salz- und dem Wassergehalte aufweisen, und zwar in Bezug auf das Natriumsulfat in absteigender Reihenfolge, während bei den übrigen keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist. Letztere Thatsache findet vielleicht ihre Erklärung einmal darin, daß zur Darstellung dieser Produkte verschiedene Silikate zum Ausgangspunkte gewählt wurden, dann aber, daß die in Rede stehenden Sodalithe ein Gemenge mehrerer Individuen sind.

Bei DÖLTER¹ erfahre ich, daß auch C. und G. FRIEDEL² Sulfat sodalithe erhielten, und zwar ebenfalls mit wechselndem Natriumsulfatgehalte, doch war mir leider die betreffende Originalarbeit nicht zugänglich.

Um der Frage, was eigentlich die Bildung der natriumsulfatreicheren Sodalithe begünstigt, näher zu treten, wurden folgende Versuche ausgeführt:

No. 15. Es wurden je 6 g Kaolin, wasserfreies Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 55 ccm Wasser 55 Stunden bei 200—205

¹ DÖLTER. *Chem. Min.* (1890), 256. ² *Bull. soc. min.* (1890).

erhitzt. Das Produkt war amorph und in warmer verdünnter Salzsäure klar löslich.

No. 16. Derselbe Versuch unter sonst gleichen Umständen wiederholt, nur dafs statt 6 je 3 g Kaolin, Natriumsulfat und Natriumhydroxyd auf dieselbe Wassermenge genommen wurden. Das Produkt war amorph.

No. 17. Es wurden je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 12 g wasserfreien Natriumsulfats und 45 ccm Wasser 54 Stunden bei 207—208° erhitzt. Das Produkt bestand aus lauter kleinen Kugeln und unregelmäßigen, nicht doppelt brechenden Körnern.

No. 17a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

No. 18. Es wurden je 40 g Kaolin, wasserfreies Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 150 ccm Wasser 74 Stunden bei 211—213° erhitzt. Das Produkt bestand aus lauter Globuliten und Longuliten.

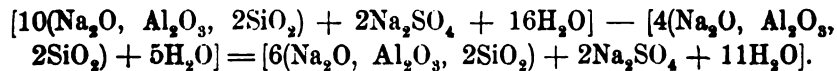
No. 18a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

No. 19. Schliesslich wurden je 3 g derselben Stoffe mit 330 ccm Wasser 77 Stunden bei 186° bis 196° erhitzt. Das Produkt bestand neben 3.95% unverändert gebliebenen Kaolins meist aus 0.0095 mm grossen Kugeln, ferner aus doppelt brechenden Nadeln. Die Trennung derselben gelang durch Schlämmen nur sehr unvollständig. Eine Anreicherung von Schwefelsäure war bei dem kugeligen Produkte doch bemerkbar, wie aus der Analyse No. 20 zu ersehen ist.

No. 19a und No. 20a. Die Analysen No. 19 und No. 20 nach Abzug von Kaolin.

No. 19b entspricht der Formel: $5(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Offenbar liegt hier ein Gemenge von kugelig ausgebildetem Sulfatsodalith und krystallinischem Natronnephelinhydrat vor. Anders wäre die Anreicherung von Natriumsulfat in No. 20a nach der teilweisen Entfernung des krystallinischen Produktes kaum verständlich. Verdoppelt man nun die Formel No. 19b und zieht von derselben die Natronnephelinhydratformel ab, so bleibt in der That der bekannte Sulfatsodalith nach:



Im Exsiccator giebt No. 19 2,05% Wasser an Schwefelsäure ab.

	No. 15	No. 16	No. 17	No. 17a
H ₂ O	5.05	5.00	4.75	5.15
SiO ₂	34.15	34.10	35.05	34.35
Al ₂ O ₃	29.60	29.10	29.35	29.20
Na ₂ O	18.29	18.11	18.18	17.75
Na ₂ SO ₄	13.35	12.87	13.23	13.55
	100.44	99.18	100.56	100
	No. 18	No. 18a	No. 19	No. 19a
H ₂ O	5.10	5.33	8.70	9.08
SiO ₂	35.30	35.56	33.30	34.75
Al ₂ O ₃	30.22	30.22	28.30	29.53
Na ₂ O	18.51	18.37	17.10	17.84
Na ₂ SO ₄	11.06	10.52	8.43	8.80
Kaolin			3.95	
	100.19	100	99.78	100
	No. 19b	No. 20	No. 20a	
H ₂ O	8.44	7.97	8.74	
SiO ₂	35.17	31.65	34.71	
Al ₂ O ₃	29.90	26.86	29.45	
Na ₂ O	18.17	16.36	17.94	
Na ₂ SO ₄	8.32	8.33	9.16	
Kaolin		8.02		
	100	99.19	100	

Die obigen Versuche beweisen uns jedenfalls, daß der Konzentrationsgrad der einwirkenden Lösung in hohem Maße das Endprodukt beeinflussen kann. In konzentrierten Lösungen bilden sich salzärmere Sodalithe, in verdünnten salzreichere. Es ist ferner nicht einerlei, ob man die Konzentration durch Natriumsulfat oder durch Natriumhydroxyd verstärkt. Bei 5.5%iger und bei 11%iger Natronlauge (No. 16 und No. 15) sind die Produkte salzreicher und entsprechen der Formel No. 17a, bei 20%iger¹ sind dieselben salzärmer und bilden schon den Übergang zu No. 18, wo 27%ige Natronlauge in Anwendung gebracht und das salzärmste Produkt erzielt wurde. Verstärkt man nun die Konzentration bei gleichbleibender Natriumhydroxydmenge durch Natriumsulfatsubstanz allein, so bildet sich der salzreichere Sodalith No. 17, identisch mit No. 15 und No. 16. Der Bildung zahlreicherer Sodalithe scheint somit der grose Natriumhydroxydgehalt der einwirkenden Lösung am meisten entgegenzuwirken. Es unterliegt keinem Zweifel, daß hier auch die Temperatur, Gegenwart fremder Stoffe u. s. w. ihren Einfluss

¹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 579.

geltend machen werden, und müßte die Bedeutung jedes dieser Faktoren für das Endprodukt, *ceteris paribus*, besonders studiert werden.

14. Chromatsodalith. Durch Behandlung von Analcim auf dem Dampfbade mit 30%iger und mit chromsaurem Kali gesättigter Natronlauge erhielt LEMBERG¹ einen basischen Natronchromatsodalith, der gleichzeitig kalihaltig war.

Bei meinen Versuchen wurde Natriumchromat, Kaolin und Natriumhydroxyd zu je 6 g mit 20 ccm Wasser 72 Stunden bei 176—206° erhitzt und ein amorphes, hellgelb gefärbtes Produkt No. 21 erhalten. Nach 40stündigem Stehen im Exsiccator verlor dasselbe 0,35% Wasser, nach weiteren 49 Stunden blieb es unverändert.

Der Versuch wurde in einer weniger konzentrierten Lösung wiederholt: je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 5 g chlor- und schwefelsäurefreiem Natriumchromat² und 50 ccm Wasser bei 190—200° 79 Stunden lang erhitzt, ergaben ein ebenfalls amorphes Silikat No. 22, das im Exsiccator 0,75% Wasser verlor und in warmer verdünnter Salzsäure klar löslich war.

	No. 21	No. 22	No. 22a
H ₂ O	6.30	6.70	6.49
SiO ₂	34.13	34.57	34.58
Al ₂ O ₃	30.05	29.45	29.39
Na ₂ O	18.62	17.65	17.86
Na ₂ CrO ₄	11.18	12.04	11.68
	<u>100.28</u>	<u>100.41</u>	<u>100</u>

Zur Analyse wurde 1 g Chromatsodalith unter Zusatz von etwas Alkohol in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, wie üblich die Kieselsäure getrennt und im Filtrat das Chromoxyd und die Thonerde mit Ammoniak gefällt; der getrocknete, geglühte und gewogene Niederschlag von Chromoxyd und Thonerde im Silbertiegel mit Natriumhydroxyd und Natronsalpeter geschmolzen, mit Wasser aufgenommen, die Thonerde durch Salmiak gefällt, das Natriumchromat im Filtrate von neuem reduziert und als Chromoxyd gewogen. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz.

No. 22a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

¹ Z. d. d. G. G. (1883), 582.

² Dasselbe verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Doz. Dr. TAMMANN

In Übereinstimmung mit dem Sulfatsodalith hat sich auch hier in der verdünnteren Lösung etwas mehr Salz hinzuaddiert, als in der konzentrierteren.

15. Selenatsodalith. Durch Erhitzen von je 5 g Kaolin Natriumhydroxyd und Natriumselenat mit 50 ccm Wasser während 104 Stunden bei 192—210° wurde das in sehr feinen Nadeln kristallisierende Produkt No. 23 erhalten. Dasselbe löste sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung klar auf; bei Gegenwart von Jodkalium fiel das im überschüssigen Ammoniak lösliche Jodselen J_4Se heraus. Die Selensäure wurde indirekt aus dem Natriumüberschuss bestimmt unter der Voraussetzung, daß das in No. 23 enthaltene Silikat ein Natronnephelin ist. Der direkten Bestimmung, bei Gegenwart von Kieselsäure und von Thonerde, setzen sich folgende Schwierigkeiten entgegen: erstens läßt sich das in salzsaurer Lösung entstehende Chlor, solange die Lösung verdünnt ist, nur unvollständig austreiben; engt man dieselbe ein, so gelatiniert wieder die Kieselsäure. Setzt man Flußsäure hinzu, so darf die Lösung ebenfalls nicht konzentriert werden, weil sonst Kieselfluoraluminium und Kieselfluornatrium zur Abscheidung gelangen. Als Reduktionsmittel ist schwefligsaures Ammonium nicht geeignet, indem Kieselfluor ammonium herausfällt; wird mit Schwefligsäureanhydrid gesättigtes Wasser benutzt, so tritt in der Kälte fast gar keine Reduktion ein die Lösung wird außerdem sehr verdünnt; erwärmt man letztere auf dem Dampfbade, so entweicht das Schwefligsäureanhydrid sehr bald ohne eine merkliche Wirkung ausgeübt zu haben. Möglicherweise erweist sich die hydroschweflige Säure als ein wirksameres Reduktionsmittel für selenige Säure.

	No. 23	No. 23a
H_2O	5.36	5.15
SiO_2	34.30	34.36
Al_2O_3	29.30	29.21
Na_2O	17.81	17.75
Na_2SeO_4	13.20	13.53
	99.97	100

Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, obgleich eine Glühverlustbestimmung vollkommen ausreichen würde, nach angestellten Parallelversuchen verliert der Selenatsodalith bei Rotglut keinen Sauerstoff. Nach der Abscheidung der Kieselsäure und der Thonerde wurde behufs Alkalibestimmung die selenige Säure¹ entfernt

¹ Durch schwefligsaures Ammonium und Salzsäure zu Selen reduziert.

Die Kieselsäure und besonders die Thonerde waren stark mit seleniger Säure verunreinigt; offenbar bildet die Thonerde mit der letzteren basische Salze, weshalb das Auswaschen derselben nur sehr unvollständig gelingt. Durch starkes Glühen auf dem Gebläse konnte das Selenigsäureanhydrid ausgetrieben werden.

No. 23a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Der unter denselben Bedingungen dargestellte Sulfatsodalith war verhältnismäßig salzreicher.

16. Molybdatsodalith. 6 g Kaolin, 6 g Natriumhydroxyd, 15 g $3\text{Na}_2\text{O}$, 7MoO_3 mit 45 ccm Wasser 78 Stunden bei $195\text{--}215^\circ$ erhitzt, ergaben das amorphe, in Salzsäure klar lösliche Produkt No. 24.

	No. 24	No. 24a
H_2O	9.35	8.96
SiO_2	34.50	34.14
Al_2O_3	29.30	29.02
Na_2O	17.48	17.64
Na_2MoO_4	9.90	10.24
	<u>100.53</u>	<u>100</u>

No. 24a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Bei Zinngegenwart färbte sich die salzsaure Lösung von No. 24 blau, mit Rhodankalium rot, mit Schwefelwasserstoff fiel braunes Molybdänsulfid heraus. — Zur Analyse wurde 1 g Molybdatsodalith mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Kieselsäure war molybdänsäurehaltig, wurde deshalb in Flußsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, geglüht und die Molybdänsäure gewogen. Die Hauptmasse der Molybdänsäure war in der Lösung mit der Thonerde und dem Alkali zurückgeblieben und wurde hieraus durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff als Molybdänsulfid abgeschieden; da ein Teil der Molybdänsäure bei diesem Vorgange zu einem blauen, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Molybdänoxyde reduziert wird, so ist es geboten, die Lösung zuerst zur Trockne einzudampfen und nun die regenerierte Molybdänsäure mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das abgeschiedene Molybdänsulfid wurde im Porzellantiegel mit Salpetersäure oxydiert und als Molybdänsäure gewogen. Die Analyse wird bedeutend vereinfacht, wenn man von der direkten Kieselsäurebestimmung Abstand nimmt und von vornherein das Silikat in Flußsäure löst, durch Abrauchen mit

Schwefelsäure die Kieselfluoride zersetzt und den mit Salzsäure angenommenen Rückstand mit Schwefelwasserstoff fällt.

17. Wolframiatsodalith. No. 25		No. 25 a
H ₂ O	8.40	8.36
SiO ₂	34.35	34.29
Al ₂ O ₃	29.30	29.14
Na ₂ O	17.87	17.72
Na ₂ WO ₄	10.64	10.49
	100.56	100

Durch Erhitzen von 6 g Kaolin, 6 g Natriumhydroxyd, Natriumwolframat und 51 ccm Wasser während 79 Stunden 190—200° erhalten. — Das wolframsaure Natrium enthielt Spuren von Kalium und Chlor. — Der so dargestellte Wolframiatsodalith No. 25 war amorph, in Salzsäure löslich unter Abscheidung weißer beim Kochen gelb werdender Wolframsäureflocken, die auf Zusatz von Weinsäure wieder verschwanden. Mit Zinn und Salzsäure trat die bekannte Blaufärbung ein. Zur Analyse wurde No. 25 mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedene Kieselsäure enthielt 2.2% Wolframsäure eingeschlossen; die Trennung beider wurde mit Fluorwasser- säure vorgenommen. Mit der Thonerde waren 3.2% Wolframsäure mitgerissen; zur Trennung wurde die Thonerde mit saurem schwefelsaurem Natron aufgeschlossen, mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen; die Wolframsäure blieb ungelöst zurück. Das Alkali schließlich hat 3% Wolframsäure zurückgehalten; durch Eindampfen mit Salzsäure und Wiederaufnehmen mit Wasser konnte die Wolframsäure vom Natriumchlorid getrennt werden. Die Prozedur vereinfacht sich, wenn man den Sodalith direkt mit Flußsäure aufschlieft: nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Wiederaufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser blieb 7,6% Wolframsäure ungelöst zurück; an Natrium waren nur 0.7% gebunden, in Summa 8.30%, während die salzsaure Lösung 8.40% Wolframsäure ergab.

No. 25 a entspricht der Formel: $8(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$.

Ist No. 25 kein Gemenge, so repräsentiert dasselbe im Augenblick den salzärmsten Sodalith.

18. Arsenitsodalith. 6 g Kaolin, 6.5 g Arsenigsäureanhydrid und 12 g Natriumhydroxyd mit 45 ccm Wasser 54 Stunden lang 207—208° erhitzt, ergaben ein meist aus Globuliten, dann a

auch aus 0,020—0,025 mm großen Kugeln und polygonalen Körnern bestehendes Produkt No. 26.

	No. 26	No. 26 a
H ₂ O	5.44	5.06
SiO ₂	32.75	33.74
Al ₂ O ₃	28.95	28.68
Na ₂ O	16.32	17.43
Na ₄ As ₂ O ₅	16.52	15.09
	99.98	100

Zur Bestimmung der arsenigen Säure wurde dasselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff gasförmig eingeleitet, das abgeschiedene Schwefelarsen abfiltriert, mit Königswasser oxydiert und als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und gewogen.

No. 26 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten ist nicht befriedigend, was daran liegen mag, daß No. 26 ein Gemenge mehrerer Stoffe ist.

19. Nitratsodalith.	No. 27	No. 27 a
H ₂ O	2.62	2.58
SiO ₂	34.00	34.32
Al ₂ O ₃	28.37	29.17
Na ₂ O	17.24	17.73
NaNO ₃	17.77	16.20
	100	100

Derselbe wurde von LEMBERG¹ durch einmonatliches Erhitzen von Analcim mit Natronlauge von 30 %, die mit Natriumnitrat gesättigt war, erhalten und enthielt 8.19 % Wasser und 8.47 % NaNO₃.

Ein doppelt soviel Natriumnitrat führender Sodalith No. 27 wurde erzielt bei der Behandlung von je 5 g Kaolin, Natriumnitrat und Natriumhydroxyd mit 15 ccm Wasser während 75 Stunden bei 185—195°. Derselbe bestand aus kleinen Körnern, löste sich in verdünnten Säuren beim Erwärmen klar auf, gab mit konzentrierter Schwefelsäure und Brucin eine rote Färbung, mit Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure den bekannten braunen Ring. — Beim

¹ Z. d. d. G. G. (1883), 584.

Glühen trat Zersetzung unter Säureabgabe ein, so dafs eine direkte Wasserbestimmung nicht ausführbar war. Die Salpetersäure wurde aus dem Natronüberschusse berechnet unter der Voraussetzung, dafs das im Nitratsodalith enthaltene Silikat ein Natronnephelin ist. Möglich ist nun, dafs ein kleiner Teil Natriumoxyd in Form von Hydroxydsodalith dem Nitratsodalith No. 27 beigelegt war, dann würde die Natriumnitratmenge im letzteren geringer ausfallen, dafür wäre seine Übereinstimmung mit No. 27a gröfser.

No. 27 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 4\text{NaN}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Versuche, den Nitratsodalith durch Einwirkung von schmelzender salpetersaurer Natron auf Kalinephelin zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Nach fünfständigem Erhitzen konnte in dem erlangten Produkte selbst mit den empfindlichsten Reagentien keine Salpetersäure nachgewiesen werden.

Möglicherweise spielt der Nitratsodalith in der Ackerkrume eine gewisse Rolle. Es ist das diejenige Form, in welcher Nitrat im Boden fixiert und so von dem Auswaschen geschützt werden könnten.

Die Ansicht von FRESSENIUS,¹ dafs alle im Boden vorhandene Salpetersäure und salpetrige Säure in dem Wasserauszuge der Erde sich einfänden müsse, wäre dann nicht mehr zutreffend.

Durch die Annahme eines Nitratsodalithes erklärt sich vielleicht die für FRANK² räthselhafte Thatsache, dafs Quarzstücke, die, mit kaltem Wasser gewaschen, solange noch etwas an letzteres abgegeben wurde, bei jedesmaliger Behandlung mit heifsem Wasser Salpetersäurereaktion zeigten.

20. Phosphatsodalith. In der Natur für sich bis jetzt nicht beobachtet, wohl aber als Beimengung zum Chloridsodalith bekannt. Auch in der Ackerkrume ist derselbe wohl zu erwarten.

Künstlich stellte LEMBERG⁴ den Phosphatsodalith dar durch Erhitzen von Eudnophit mit Natronlauge von 30%, die mit Na_3PO_4 gesättigt war. Der Phosphorsäuregehalt betrug 2.69%, das Krystalwasser 12.15%.

¹ *Anl. zur quant. chem. Analyse* (1887), 2, 679.

² *Landwirtschaftliche Jahrb.* (1888), 17, 420.

³ BERGEMANN, *Pogg. Ann.*, 84, 492.

⁴ *Z. d. d. G. G.* (1883), 585.

Ein ebenfalls amorphes, in Salzsäure klar lösliches, aber wasserärmeres Produkt No. 28 wird erhalten durch 75stündiges Erhitzen von je 5 g Kaolin, Natriumhydroxyd und sekundärem Natriumorthophosphat mit 15 ccm Wasser bei 185—195.^o Zur Analyse wurde 1 g desselben in Salzsäure gelöst, nach der Abscheidung der Kieselsäure¹ die Thonerde und die Phosphorsäure zusammen mit essigsäurem Ammoniak gefällt, der geglühte und gewogene Niederschlag mit Natriumhydroxyd aufgeschlossen, mit Salpetersäure aufgenommen und mit molybdänsäurem Ammoniak die Phosphorsäure abgeschieden. Eine andere Portion desselben Sodoliths wurde direkt in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsäurem Ammoniak gefällt. Es wurden so 3,68% Phosphorsäure gefunden.

No. 28 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{PO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Ein salzreicheres, ebenfalls amorphes Produkt No. 29 wurde erhalten, indem 6 g Kaolin, 8 g sekundären Natriumorthophosphats und 8 g Natriumhydroxyd mit 47 ccm Wasser 54 Stunden lang bei 207—208^o erhitzt wurden. Es sind dabei 1.17 % Kaolin unverändert geblieben. Die Analyse No. 29 bezieht sich auf den kaolinfreien Phosphatsodalith.

	No. 28	No. 28 a	No. 29	No. 29 a
H ₂ O	8.41	7.98	6.42	5.96
SiO ₂	35.27	35.47	34.06	34.06
Al ₂ O ₃	29.10	30.24	29.63	28.95
Na ₂ O	18.75	18.33	17.87	17.59
Na ₃ PO ₄	8.47	8.08		
Na ₂ HPO ₄			12.02	13.44
	100	100	100	100

No. 29 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Eine Änderung der Konzentration beeinflusst das Produkt immer in demselben Sinne: in der verdünnteren Lösung entsteht, ceteris paribus, der salzreichere Sodalith.

21. Vanadinatsodalith. Durch Erhitzen von je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriummetavanadat mit 30 ccm Wasser während 75 Stunden bei 185—195^o wurde ein amorphes, in Salzsäure unter Chlorentwicklung lösliches Produkt No. 30 erhalten.

¹ Die Kieselsäure hält einen kleinen Teil Phosphorsäure stets zurück. Vgl. auch FRESÉNUS' *Quant. Anal.*, (1875), 1, 649.

No. 30 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$.

	No. 30	No. 30 a
H_2O	6.07	5.90
SiO_2	33.59	33.71
Al_2O_3	28.40	28.65
Na_2O	16.97	17.41
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$	14.30	14.53
	99.33	100

In Ermangelung einer besseren Methode wurde zur Analyse folgendes Verfahren eingeschlagen¹: es wurde 1 g Vanadinatsodalith in Salpetersäure gelöst und nach der Abscheidung der Kieselsäure die Thonerde zusammen mit der Vanadinsäure durch Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag in Königswasser gelöst, zu Trockne verdampft, von neuem mit Salpetersäure aufgenommen, Ammoniumphosphat versetzt und die abgeschiedene phosphorsaure Thonerde filtriert; zum Filtrate wurde nun Schwefelammonium der Kälte zugesetzt, anfangs kalt filtriert, dann heiß das abgeschiedene Schwefelvanadium ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydiert, geglüht und schliesslich als Vanadinsäure gewogen. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt.

22. Arseniatsodalith. Es wurden je 5 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumarseniat mit 15 ccm Wasser 75 Stunden lang bei 185—195° erhitzt. Das Produkt No.31 bestand zum Teil aus Globuliten, zum Teil aus max. 0.002 bis 0.005 mm großen Kugeln und einigen polygonal begrenzten Körnchen; 0.004—0.021 mm lange und 0.0015 bis 0.003 mm breite Nadelchen waren nur sehr spärlich beigemischt. Die Globulite wurden von den größeren Kugeln durch Schlämmen geschieden und getrennt analysiert, doch war die Zusammensetzung beider nahezu gleich. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, doch zeigte das im Chlorcalciumrohr aufgefangene Wasser eine saure Reaktion. Bei der Arsensäurebestimmung wurde ebenso wie beim Arsenitsodalith verfahren.

No. 31 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

In einer verdünnteren Lösung wurde der wasserärmere Arseniatsodalith erhalten. Es wurden nämlich 6 g Kaolin, 8 g Arsensäure

¹ BETTENDORFF. Über den Ardennit und über eine Methode zur Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd. *Pogg. Ann.*, 160, 126.

und 12 g Natriumhydroxyd mit 45 ccm Wasser 54 Stunden bei 207 bis 208° erhitzt und neben 2.7 % unzersetzt gebliebenen Kaolins ein in feinen, 0.0209 mm langen und 0.0019 mm breiten, gerade auslöschenden Nadeln krystallisierender Sodalith No. 32 erlangt.

	No. 31	No. 31 a	No. 32	No. 32 a
H ₂ O	8.58	8.60	6.38	6.18
SiO ₂	33.59	34.42	35.38	35.33
Al ₂ O ₃	28.71	29.26	29.80	30.03
Na ₂ O	17.81	17.77	18.12	18.25
Na ₂ AsO ₄	10.07	9.95	10.08	10.21
R ¹	0.66			
	99.42	100	99.76	100

No. 32 a entspricht der Formel: $6(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{AsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Eine größere Verdünnung der einwirkenden Lösung begünstigt einmal die Krystallbildung, andererseits bedingt sie die Entstehung wasserärmerer Produkte.

23. Hyposulfitsodalith. Es wurden je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumhyposulfit mit 50 ccm Wasser 53 Stunden lang erhitzt und ein aus sehr kleinen Kugeln bestehendes Produkt No. 33 erhalten.

Im feuchten Zustande meeresgrün gefärbt, sah dasselbe nach dem Trocknen ganz weiß aus; in Salzsäure löste es sich unter Schwefelabscheidung und Schwefligsäureentwicklung auf; unter einer Kalkschicht im Platinschiffchen erhitzt, wurde es meeresgrün; bei Luftzutritt erhitzt, färbte es sich anfangs gelb, dann grün, dann hellblau, wobei gleichzeitig etwas Schwefelwasserstoff, Schwefel und alles Wasser entwichen. Die blaugefärbte Portion entwickelte, mit Salzsäure versetzt, Schwefelwasserstoff. Wahrscheinlich geht der Hyposulfitsodalith beim längeren Glühen an der Luft in Bisulfid- und Sulfatsodalith über.

Zur Feststellung des Gehaltes an Natriumhyposulfit wurde in einer Portion der Gesamtschwefel bestimmt, indem No. 33 mit KOH und KNO₃ aufgeschlossen wurde, in der anderen Portion wurde der durch Salzsäure abgeschiedene Schwefel einer ebensolchen Behandlung unterworfen. Im ersten Falle wurden 5,08 % Schwefel gefunden, im zweiten 2,02 %, während theoretisch sich genau die Hälfte des ersten Wertes hätte ergeben sollen. Leider war das

¹ Rückstand in Salzsäure unlöslich.

Material ausgegangen, so daß eine weitere Analyse zur Aufklärung dieses Widerspruches unterbleiben mußte.

Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt, indem der I sulfitsodalith, mit einer dicken Schicht von frisch ausgeglühtem Calciumoxyd bedeckt, der Hitze ausgesetzt wurde; das übergelassene Wasser wurde im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

	No. 33	No. 33 a
H ₂ O	4.45	4.01
SiO ₂	35.02	35.61
Al ₂ O ₃	30.46	30.27
Na ₂ O	18.27	18.39
Na ₂ S ₂ O ₃	12.54	11.72
	<hr/>	<hr/>
	100.74	100

No. 33 a entspricht der Formel: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$.

24. Sulfid-, Sulfhydrat- und Bisulfidsodalith. In der Natur kommen wahrscheinlich alle drei Sodalitharten vor, wobei Sulfid- und Sulfhydratsodalith weiß, der Bisulfidsodalith blau gefärbt ist; letzterem verdanken auch die natürlichen Chlorid- und Sulfatsodalithe ihre blaue Färbung. Künstlich wurden diese Stoffe synthetisch als auch hydrochemisch erhalten. Die synthetisch dargestellten sind unter dem Namen der Ultramarine bekannt geworden zuerst von GMELIN,¹ GUIMET und dem Direktor der Meißner Fabrik, KÖTTIG,² beinahe gleichzeitig erzielt, und zwar durch Erhitzen von aus Kieselerde, Thonerdehydrat und Natronlauge erhaltenem Natriumaluminiumsilikat mit Soda und Schwefel oder Kaolin, Soda, Schwefel und Kohle. Alle synthetisch dargestellten Ultramarine sind sehr hygroskopisch, sie nehmen bis 5% Wasser an der Luft auf; wahrscheinlich gehört letzteres zur Konstitution der Ultramarine und ist als Krystallwasser aufzufassen. — Synthetisch wurde das weiße Ultramarin auf nassem Wege von LEMBERG erhalten, und zwar durch Behandeln von Analcim auf dem Dampfbade mit einer wässrigen Natriumhydroxyd- und Natriumsulfidlösung, dann von Kaolin mit Natriumsulfid- und mit unterschwefeliger Natron stark verunreinigter Natriumbisulfidlösung. Auf

¹ *Pogg. Ann.* (1828) 14, 363.

² J. HEINTZE, Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins. *Journ. pr.* (1891), 151, 98.

³ Bis jetzt wurde nur basisches Wasser als Konstitutionswasser bezeichnet, das Krystallwasser dagegen als unwesentlich angesehen, was nicht richtig ist.

⁴ *Z. d. d. G. G.* (1883), 585, 595.

Luft rotgeglüht, färbten sich die so erhaltenen Produkte gelb, grün, dann blau. Der Wassergehalt ging über 10% hinaus, der Schwefelgehalt schwankte zwischen 4 und 5%.

Die Ansichten über die Konstitution des natürlichen, sowie künstlichen Ultramarins gingen lange Zeit auseinander. Bald ward Schwefeleisen, bald Schwefeleisen mit Natriumsulfid, bald unterschweifligsaures Natron neben Natriumsulfid und -Sulfat,¹ bald Schwefel, bald S_4O_3 , bald Schwefelaluminium als färbendes Prinzip angenommen. In allerletzter Zeit schrieb FR. KNAPP² einer schwarzen Schwefelmodifikation das Färbevermögen zu. Dafs Natriumpolysulfid neben dem Natronnephelin zum Wesen des Ultramarins gehöre, wurde schon von BREUNLIN³ ausgesprochen. Auch wies BREUNLIN darauf hin, dafs eine bedeutende Ähnlichkeit des im Ultramarin enthaltenen Silikates mit dem der Hauyngruppe nicht zu verkennen ist. BREUNLINS richtige Ansicht geriet jedoch in Vergessenheit, bis sie von HEUMANN⁴ ans Tageslicht gezogen und auf Grund sehr interessanter Experimente endgültig bewiesen wurde. HEUMANN stellte fest, dafs das verschiedenen Fabriken entnommene Ultramarinblau immer dieselbe Zusammensetzung hat,⁵ dafs es frei von unterschweifligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron ist, dafs es ferner, mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung behandelt, nur zwei Drittel Natrium gegen Silber tauscht, ebenso wie das aus Natriumultramarin dargestellte Silberultramarin bei der Behandlung mit Chlornatrium- oder Natriumhydroxydlösung nur zwei Drittel Silber durch Natrium ersetzen läfst, während gerade der dem Silberbisulfid entsprechende Silberrest unverändert zurückbleibt. Das blaue Ultramarin drückt endlich HEUMANN durch die Formel $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2S_2$, das weisse dagegen durch $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2S$ aus. Die Vermutung HEUMANN'S (L. A., Bd. 203, pag. 205), dafs verschiedene Farbennüancierung der Ultramarine durch die Gegenwart gefärbter Sulfit- und Hyposulfitsodalithe be-

¹ Die diesbezügliche Litteratur findet man bei STÖLZEL L. A. (1856) 97, 35 und bei HEUMANN. L. A. (1880), 203, 174 zusammengestellt und kritisch beleuchtet.

² *Journ. pr. Chem.* (1891), 151, 305 vgl. auch daselbst (2) 32, 375; (2) 34, 328; (2) 38, 48.

³ *Lieb. Ann.* (1856) 97, 295.

⁴ L. A. (1879), 199, 253, (1880), 201, 262.

⁵ Neulichst wurde auch die Individualität des grünen Ultramarins von SZILASI, (L. A. (1889), 251, 97, verteidigt.

0.001—0.008 mm breite Krystallnadeln beigemengt waren. In warmer Salzsäure lösten sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung auf. Wie weiter unten gezeigt werden soll, läßt sich ihre Zusammensetzung durch die Formel Na_2S , $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausdrücken.

Bei Gelegenheit eines mißlungenen Versuches, — Ultramarin auf nassem Wege zu erhalten — (es wurden in glasierten Porzellangefäßen je 6 g Natronnephelinhydrat [No. 2] und Natriumbisulfid mit 50 ccm Wasser 76 Stunden bei 200—218° erhitzt), bildeten sich neben amorpher Masse und spärlichen feinen Nadeln, die leicht durch Schlämmen getrennt werden konnten, sehr scharf ausgebildete 0.0798 mm große Ikositetraeder von Analcim No. 35.

No. 35 a entspricht der Formel Na_2O , Al_2O_3 , $4\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Da weder die amorphe Masse, noch die feinen Nadeln auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoffentwicklung zeigten, wurde von der Ausführung einer chemischen Analyse derselben Abstand genommen.

	No. 35	No. 35 a	No 36.
H ₂ O	8.25	8.17	4.40
SiO ₂	54.31	54.54	35.55
Al ₂ O ₃	23.25	23.20	29.95
Na ₂ O	14.19	14.09	17.94
Na			3.83
S			5.33
	100	100	97.00

Nachstehende Versuche wurden in in den Digestor eingesenkten Platintiegeln vorgenommen. Je 6 g Natronnephelinhydrat (No. 2) und Natriumbisulfid mit 32 ccm Wasser 147 Stunden bei 207—208° erhitzt,¹ ergaben ein amorphes aschgraues Produkt No. 36.

Zur Schwefelbestimmung wurde eine Portion desselben mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat aufgeschlossen und der Schwefel als Bariumsulfat gewogen. Das Wasser wurde direkt bestimmt unter Anwendung der a. a. O. beschriebenen Kautelen. Es hat sich nur ein kleiner Teil Schwefel in Form von Natriumbisulfid hinzugefügt, die Hauptmasse war als unterschwefligsaures und zum Teil vielleicht als schwefelsaures Natron vorhanden, doch wurde die Menge der letzteren nicht weiter bestimmt. Wie ersichtlich, weichen

¹ Infolge eines Unfalls sank am dritten Versuchstage die Temperatur für kurze Zeit auf 165° und stieg darauf auf 230°.

die Zahlenergebnisse der Analysen No. 36 und No. 33 a (Hyposulfit-sodalith) wenig voneinander ab.

Die Unmöglichkeit, das blaue Ultramarin auf nassem Wege darzustellen, erklärt sich dadurch, daß das Natriumbisulfid selbst in einer konzentrierten wässrigen Lösung in unterschwefligsaures und schwefelsaures Natrium zerfällt;² um so mehr wird dieses in einer verdünnten Lösung der Fall sein. Man müßte nächstens diesen Versuch entweder in alkoholischer Lösung, oder aber bei Gegenwart von reduzierend wirkenden Substanzen wiederholen. Sind vielleicht letztere bei der Bildung des in inniger Vermengung mit dem kohlen-sauren Kalke und mit dem Eisenbisulfide (Pyrite) vorkommenden, also aller Wahrscheinlichkeit nach hydrogenen Natriumbisulfidsodaliths (Lasurits) thätig gewesen? Die Rolle des Reduktionsmittels konnte z. B. das in natürlichen Gewässern zirkulierende saure Eisenoxydulcarbonat übernehmen. Es wäre aber noch ein anderer kausaler Zusammenhang zwischen dem Pyrit und dem mit letzteren paragenetisch verbundenen Lasurit denkbar: der Pyrit liefert mit Natriumcarbonat resp. mit Natriumhydroxyd das Natriumbisulfid, letzteres könnte sich nun in statu nascendi mit dem Nephelin resp. Kaolin zu dem Natriumbisulfidsodalith vereinigen.

Es sind hier noch zwei Versuche mitzuteilen, wo ein Spuren Natriumbisulfid-haltiger und demnach schon hellblau gefärbter Sodalith auf nassem Wege erzielt werden konnte.

Es wurden je 6 g schwach eisenhaltigen Kaolins, Natriumhydroxyds und Natriumbisulfids mit 60 ccm Wasser 97 Stunden bei 197,5—199° erhitzt und ein amorphes, graublaueres Produkt No. 37 erhalten,³ dem wenige Nadeln von Natriumeisensulfid beigemischt waren. An der Luft rotgeglüht, färbte sich dasselbe rosa, dann blau. Beim 2 Minuten dauernden Reiben im Achatmörser wurde die Farbe grün, beim fortgesetzten Reiben änderte sich die letztere nicht, nur wurde eine Schwefelwasserstoffentwicklung merklich. Drückt man das Pulver im Stahlmörser zusammen, so sieht das kompakte Stück nun tiefer blau gefärbt aus, mit einem Stich ins Graue.

² Der im Digestor eingeschlossene Sauerstoff ist bei der Oxydation des Natriumbisulfids kaum von Belang, wie ich mich aus einem in Stickstoffatmosphäre ausgeführten Parallelversuche überzeugen konnte; ebensowenig übt die Temperatur einen Einfluß aus: LEMBERG (l. c.) operierte bei 100° und erhielt ebenfalls eine nicht gefärbte Verbindung.

³ Die Schwefelbestimmung verunglückte.

Als derselbe Versuch No. 37 noch einmal wiederholt wurde, mit der Abänderung, daß das Natriumbisulfid mit 3.6 g Schwefel aufserdem gesättigt wurde, so hat sich ein sehr schwach blau gefärbtes Produkt No. 38 gebildet.¹

	No. 37	No. 38
H ₂ O	5.00	5.25
SiO ₂	34.48	35.60
Al ₂ O ₃	29.73	29.60
Na ₂ O	23.42	23.03
S	,	,

In Salzsäure war dasselbe ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löslich; beim Rotglühen trat die Blaufärbung schärfer hervor, während beim Reiben im Achatmörser keine Veränderung zu bemerken war.

Versuche, unter ähnlichen Bedingungen den Ferrocyanid-, Sulfo cyanid- und den Manganatsodalith zu erhalten, führten nicht zum Ziele, indem die betreffenden Salze in alkalischer Lösung leicht zer setzt werden.

25. Organosilikate: Formiatsodalith. Werden je 10g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 12,6 HCOONa + H₂O und 60 ccm Wasser 96 Stunden bei 183—191° erhitzt, so bilden sich neben spärlichen Margariten Globulite eines zum Teil mit Carbonatsodalith² vermengten Formiatsodaliths No. 39. In Lösung gehen hierbei 0.042 g Kieselsäure neben 0.008 g Thonerde.

	No. 39	No. 39 a	No. 39 b	No. 39 c	No. 39 d
H ₂ O	3.28	1.84	1.44	1.98	1.79
SiO ₂	35.69	9.82	25.87	35.57	35.78
Al ₂ O ₃	30.43	8.35	22.08	30.35	30.42
Na ₂ O	18.50	5.08	13.42	18.45	18.49
Na ₂ CO ₃	2.17	2.17	—	—	—
HCOONa	9.93	—	9.93	13.65	13.52
	100	27.26	72.74	100	100

No. 39 a. Den 2.17% Na₂CO₃ entsprechender Carbonatsodalith 4(Na₂O . Al₂O₃ . 2SiO₂) + Na₂CO₃ + 5H₂O.

No. 39 b. Der carbonatsodalithfreie Formiatsodalith.

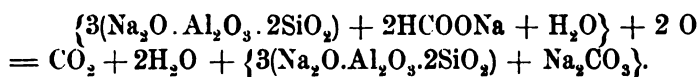
No. 39 c. Derselbe pro 100 berechnet.

¹ Die Schwefelbestimmung verunglückte.

² Derselbe wurde anfangs: St. J. TRUGUT, *Mineralchem. Stud.*, Dorpat, 1891, pag. 59, übersehen.

No. 39 d entspricht der Formel $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Das Produkt No. 39, mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis eine alkalische Reaktion nicht mehr zu erkennen war, zeigte folgendes Verhalten: mit Salzsäure zersetzt, reduzierte es sofort alkalische Kaliumpermanganatlösung zu grünem Manganat; beim Kochen mit wenig Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure bildete sich grünes Chromoxyd; mit salpetersäurefreiem Goldchlorid war dagegen keine Reduktion zu bemerken, selbst beim längeren Kochen. Wird der in Salzsäure klar lösliche Formiatsodalith schwach rotgeglüht, so geht er in einen Carbonatsodalith über, dessen Natriumcarbonat durch das Wasser nicht ausgewaschen wird, nach folgender Vorgangsweise:



Da nun einerseits die Oxydation nie eine vollständige ist, andererseits der Carbonatsodalith schon bei der Rotglühhitze einen Teil seiner Kohlensäure verliert, so fallen die Werte für die letztere immer zu niedrig aus. So wurden nach 3 Minuten dauerndem Behandeln des Sodaliths No. 39 in einem bedeckten Platintiegel bei schwacher Rotglut 3,26 % Kohlensäure gefunden,¹ nach $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen in einer offenen Alkalischale nur 3,14 %. Zieht man davon 0,90 % CO_2 , die dem ursprünglich beigemengten Carbonatsodalith angehören, ab, so bleiben im ersten Fall nur 2,36 % CO_2 für den neugebildeten Carbonatsodalith nach.

Der Gesamtnatrongehalt wurde in No. 39 zu 24,23 % gefunden. Der Thonerde des Natronnephelins entsprechen 18,50 % Na_2O , der Kohlensäure des präformierten Carbonates 1,27 %. Aus dem 4,46 % betragenden Natronüberschusse berechnen sich 5,47 % Ameisensäureanhydrid, denen 3,25 % Kohlensäure des bei Rotglut entstehenden Carbonatsodalithes entsprechen würden; gefunden wurden 2,36 %.

¹ Die Kohlensäure wurde in allen Fällen direkt bestimmt, indem das Silikat mit Salzsäure im GEISSLERSCHEN Apparat zersetzt und die zuvor getrocknete Kohlensäure in einen LIEBIGSCHEN Kaliapparat nach Art der Elementaranalyse aspiriert wurde.

Die Ameisensäure mit Hilfe von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zu Kohlensäure zu oxydieren, gelingt nur sehr unvollständig.

Als derselbe Versuch No. 37 noch einmal wiederholt wurde, mürde der Abänderung, dafs das Natriumbisulfid mit 3.6 g Schwefel auf dem gesättigt wurde, so hat sich ein sehr schwach blau gefärbtes Produkt No. 38 gebildet.¹

	No. 37	No. 38
H ₂ O	5.00	5.25
SiO ₂	34.48	35.60
Al ₂ O ₃	29.73	29.60
Na ₂ O	23.42	23.03
S	,	,

In Salzsäure war dasselbe ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löslich; beim Rotglühen trat die Blaufärbung schärfer hervor, während beim Reiben im Achatmörser keine Veränderung zu bemerken war.

Versuche, unter ähnlichen Bedingungen den Ferrocyanid-, Sulfoferrocyanid- und den Manganatsodalith zu erhalten, führten nicht zum Ziele, indem die betreffenden Salze in alkalischer Lösung leicht zerersetzt werden.

25. Organosilikate: Formiatsodalith. Werden je 10 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 12,6 HCOONa + H₂O und 60 ccm Wasser 96 Stunden bei 183—191° erhitzt, so bilden sich neben spärlichen Margariten Globulite eines zum Teil mit Carbonatsodalith² vermengten Formiatsodaliths No. 39. In Lösung gehen hierbei 0.042 g Kieselsäure neben 0.008 g Thonerde.

	No. 39	No. 39 a	No. 39 b	No. 39 c	No. 39 d
H ₂ O	3.28	1.84	1.44	1.98	1.79
SiO ₂	35.69	9.82	25.87	35.57	35.78
Al ₂ O ₃	30.43	8.35	22.08	30.35	30.42
Na ₂ O	18.50	5.08	13.42	18.45	18.49
Na ₂ CO ₃	2.17	2.17	—	—	—
HCOONa	9.93	—	9.93	13.65	13.52
	100	27.26	72.74	100	100

No. 39 a. Den 2.17% Na₂CO₃ entsprechender Carbonatsodalith: $4(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

No. 39 b. Der carbonatsodalithfreie Formiatsodalith.

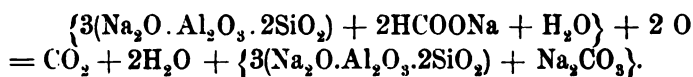
No. 39 c. Derselbe pro 100 berechnet.

¹ Die Schwefelbestimmung verunglückte.

² Derselbe wurde anfangs: St. J. TROTT, *Mineralchem. Stud.*, Dorpat 1891, pag. 59, übersehen.

No. 39 d entspricht der Formel $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Das Produkt No. 39, mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis eine alkalische Reaktion nicht mehr zu erkennen war, zeigte folgendes Verhalten: mit Salzsäure zersetzt, reduzierte es sofort alkalische Kaliumpermanganatlösung zu grünem Manganat; beim Kochen mit wenig Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure bildete sich grünes Chromoxyd; mit salpetersäurefreiem Goldchlorid war dagegen keine Reduktion zu bemerken, selbst beim längeren Kochen. Wird der in Salzsäure klar lösliche Formiatsodalith schwach rotgeglüht, so geht er in einen Carbonatsodalith über, dessen Natriumcarbonat durch das Wasser nicht ausgewaschen wird, nach folgender Vorgangsweise:



Da nun einerseits die Oxydation nie eine vollständige ist, andererseits der Carbonatsodalith schon bei der Rotglühhitze einen Teil seiner Kohlensäure verliert, so fallen die Werte für die letztere immer zu niedrig aus. So wurden nach 3 Minuten dauerndem Behandeln des Sodaliths No. 39 in einem bedeckten Platintiegel bei schwacher Rotglut 3,26 % Kohlensäure gefunden,¹ nach $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen in einer offenen Alkalischale nur 3,14 %. Zieht man davon 0,90 % CO_2 , die dem ursprünglich beigemengten Carbonatsodalith angehören, ab, so bleiben im ersten Fall nur 2,36 % CO_2 für den neugebildeten Carbonatsodalith nach.

Der Gesamtatrongehalt wurde in No. 39 zu 24,23 % gefunden. Der Thonerde des Natronnephelins entsprechen 18,50 % Na_2O , der Kohlensäure des präformierten Carbonates 1,27 %. Aus dem 4,46 % betragenden Natronüberschusse berechnen sich 5,47 % Ameisensäureanhydrid, denen 3,25 % Kohlensäure des bei Rotglut entstehenden Carbonatsodalithes entsprechen würden; gefunden wurden 2,36 %.

¹ Die Kohlensäure wurde in allen Fällen direkt bestimmt, indem das Silikat mit Salzsäure im GEISSLERSCHEN Apparat zersetzt und die zuvor getrocknete Kohlensäure in einen LIEBIGSCHEN Kaliapparat nach Art der Elementaranalyse aspiriert wurde.

Die Ameisensäure mit Hilfe von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zu Kohlensäure zu oxydieren, gelingt nur sehr unvollständig.

Zieht man vom Gesamtglühverluste (9.65 %) des Ameisensäureanhydrid (5.47 %) und die Kohlensäure des beigemengten Carbonatsodalithes (0.90 %) ab, so bleiben 3.28 % für das Krystallwasser nach. Der Wasserstoff des Ameisensäureanhydrids müßte bei Rotglühhitze und freiem Luftzutritt 1.30 % Wasser ergeben. Die Gesamtwassermenge berechnet sich auf diese Weise zu 4.58 %. Eine direkte Bestimmung ergab 4.26 % Wasser. Die Übereinstimmung ist somit erträglich gut.

In einer verdünnteren Lösung scheint die Bildung des Formiat-sodaliths nicht mehr zu erfolgen. Es wurden je 18 g Kaolin, Natriumhydroxyd und ameisen-saures Natron mit 150 ccm Wasser 95 Stunden bei 186—191° erhitzt. Das Produkt bestand zum größten Teil aus Globuliten von Carbonatsodalith, daneben aus 3 g schönen großen Natronnephelinhydratkrystallen. In verdünnter Lösung verliert also das ameisen-saure Natron die Fähigkeit, sich mit Natronnephelin zu verbinden, es begünstigt dafür die Krystallisation des letzteren.

Es trat ebenfalls keine Addition von Natriumformiat ein, als 8 g Natronnephelinhydrat mit 30 g $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$, 4 g Natriumhydroxyd und 150 ccm Wasser 96 Stunden bei 189—193° erhitzt wurden. In Lösung gingen 0.0255 g Kieselsäure und 0.035 g Thonerde. In beiden Fällen blieb die Ameisensäure in der Lösung unzersetzt nach.

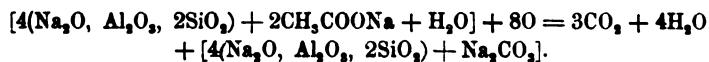
26. Acetatsodalith. Es wurden je 24 g Kaolin, Natriumhydroxyd und essig-saures Natron¹ mit 120 ccm Wasser 55 Stunden bei 180—215° erhitzt und neben wenigen größeren Kugeln, polygonalen Körnern und Nadeln ein meist aus Globuliten, von 0.0019 mm im Durchmesser, bestehendes, in verdünnter Salzsäure klar, ohne Aufbrausen sich lösendes Produkt No. 40 erhalten. Die Gegenwart von Essigsäure wurde in demselben durch die Kakodyl- und die Äthylacetatprobe dargethan.

	No. 40	No. 40 a
H_2O	1.78	1.36
SiO_2	35.40	36.42
Al_2O_3	30.60	30.96
Na_2O	18.83	18.82
CH_3COONa	13.46	12.44
	<u>100.07</u>	<u>100</u>

¹ Dasselbe war schwefelsäurefrei und enthielt nur Spuren Chlor.

No. 40 a entspricht der Formel $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$.

In der Rotglühhitze entweicht hauptsächlich das Wasser und das Aceton, in Summa 6.50 %, und es hinterbleibt ein Carbonat-sodalith¹:



Aus dem Kohlensäuregehalte des letzteren berechnet, erhält man 7.88 % Essigsäureanhydrid, während dem Natronüberschusse 8.37 % entsprechen. Der so berechnete Wert für Natriumacetat ist etwas höher, als derjenige in No. 40 a, und, nach der Analogie mit früheren Versuchen zu schließen, ist es gar nicht unwahrscheinlich, daß in einer verdünnteren Lösung ein salzreicheres Produkt sich erzielen ließe, entsprechend der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CH}_3\text{COONa}$.

Im Exsiccator giebt No. 40 0.13 % Wasser an Schwefelsäure ab, welches wohl als Feuchtigkeitswasser angesehen werden kann. Zieht man letzteres, sowie das Essigsäureanhydrid vom Gesamtglühverluste (10.28 %) ab, so bleiben 1.78 % für das Krystallwasser nach.

Versuche, das essigsäure Natron mit dem Natronnephelin auf trockenem Wege zu verbinden, schlugen fehl, weil das essigsäure Natron leicht zersetzt wird, sobald man es über dessen Schmelzpunkt erhitzt.

Bei ca. 200° ließen sich nur die beiden niedersten Glieder der Fettsäurereihe in Form von Natronsalzen mit dem Natronnephelin zu entsprechenden Sodalithen vereinigen. Die Natronsalze der höheren Glieder, sowie der Benzoesäure traten nicht in Verbindung mit dem Natronnephelin ein, begünstigten aber zumeist, allein durch ihre Gegenwart, die Krystallisation desselben.

So bildeten sich beim 78 stündigen Erhitzen von je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und propionsaurem Natron² mit 50 ccm Wasser bei 200—220° zur Hälfte prachtvoll ausgebildete, seidengänzende, bis

¹ Aus demselben läßt sich durch Wasser kein kohlensaures Natron auslaugen. Die Kohlensäure geht erst in der Weißglühhitze fort; dieselbe wurde in dem GRISSENSCHEN Apparate zu 3.40 % bestimmt, während der Formel 40a 3.32 % entsprechen.

² Dieses, sowie alle folgenden organischen Salze wurden durch Neutralisation der entsprechenden Säure (KAHLBAUM) mit Natriumhydroxyd erhalten.

0.461 mm lange und 0.098 mm breite Krystalsäulchen¹ und tafelförmige Vierlinge von 0.3379 mm im Querschnitt, von Natronnephelinhydrat No. 41, zur Hälfte winzige Nadeln und Globulite von demselben Natronnephelinhydrat und von Carbonatsodalith. Da eine mechanische Trennung unmöglich war, so wurde das Gemenge bei der Stoffe (No. 42) der Analyse unterworfen.

Als derselbe Versuch in einer stärker verdünnten Lösung (mit 160 ccm Wasser) bei 207—209° und einer Einwirkungsdauer von 147 Stunden wiederholt wurde, waren die gebildeten Natronnephelinhydratkrystalle No. 43 nicht mehr so groß: die Maximallänge derselben betrug 0.025 mm bei einer Maximalbreite von 0.0152 mm. Die Flächenkombination ist sonst dieselbe geblieben.

	No. 41	No. 42	No. 43
H ₂ O	7.35	9.35	7.40
SiO ₂	38.93	36.41	38.50
Al ₂ O ₃	33.40	31.65	33.60
Na ₂ O	20.32	19.10	20.56
Na ₂ CO ₃		3.49	
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100.06</u>

Je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und normalbuttersaures Natron mit 50 ccm Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, ergaben das Natronnephelinhydrat No. 44. Die Maximallänge der Säulchen betrug nunmehr 0,344 mm, bei einer Breite von 0.0983 mm. — Kurze (0.019 mm lange und 0.0114 mm breite) Säulchen walteten meist vor. Die Buttersäure scheint sich zum Teil zersetzt zu haben, indem die andere Hälfte des Produktes neben etwas Nephelin fast nur aus Carbonatsodalith No. 45 bestand.

	No. 44	No. 45	No. 45 a
H ₂ O	7.20	9.77	9.21
SiO ₂	39.00	36.65	35.09
Al ₂ O ₃	33.76	29.97	29.82
Na ₂ O	20.22	18.23	18.13
Na ₂ CO ₃		6.21	7.75
	<u>100.18</u>	<u>100.83</u>	<u>100</u>

¹ Mit dem GROTHSchen Geniometer konnte nur der Winkel zwischen $\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$ gemessen werden und wurde fast genau zu 90° gefunden. Die übrigen Flächen waren selbst für leidlich erkennbare Reflexbilder zu klein. Die Messung hat Herr P. ARNDT, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institute, gütigst ausgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen lebhaften Dank ausspreche.

No. 45 a entspricht der Formel $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Das selbe Experiment bei 190–200° und einer Versuchsdauer von 24 Stunden noch einmal wiederholt wurde, trat nur geringe Natsodalithbildung ein; die Hauptmasse des Produktes bestand aus achtvollen Natronnephelinkrystallen No. 46, die den in No. 45 erhaltenen in keiner Beziehung nachstanden; der geringere, aus feinen Nadeln bestehende Teil zeigte die Zusammensetzung

von No. 47. Hier die längere Versuchsdauer oder die niedrigere Temperatur die Ausbildung größerer Krystalle von Einfluß gewesen ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. Jedenfalls sind bei diesen Versuchen diese zwei Faktoren nicht außer acht zu lassen.

Bei je 6 g Kaolin, Natriumhydroxyd und isovaleriansaures Natron in 100 ccm Wasser 78 Stunden bei 195 bis 215° erhitzt wurden, so entstanden neben unregelmäßigen, 0.004 mm großen Körnern auch 0.003 mm großen Globuliten winzige (0.0038 mm lange und 0.002 mm breite) Nadeln von Natriumnephelinhydrat und von Natsodalith. Analysiert wurde das Gemenge No. 48¹.

	No. 46	No. 47	No. 48	No. 49
H ₂ O	7.35	11.55	10.11	10.21
SiO ₂	39.00	36.50	36.34	34.35
Al ₂ O ₃	32.95	31.07	30.70	29.00
Na ₂ O	20.41	18.86	18.66	17.60
Na ₂ CO ₃		2.41	4.19	8.88
	99.71	100.39	100	100.04

Das isovaleriansaure Natron fördert die Krystallisation von Natriumnephelinhydrat unter diesen Bedingungen nicht.

Beim Erhitzen von je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 100 ccm isovaleriansauren Natrons und 50 ccm Wasser während 55 Stunden bei 195–205° bildeten sich zur Hälfte schöne, 0.0247 mm lange und 0.0152 mm breite Krystallsäulchen von Natronnephelinhydrat in 6% Wasser, zur Hälfte winzige Nadeln und Globulite von Natsodalith No. 49.

Die Krystallisation von Kalinephelin, sowie von Carbonatsodalith wird durch die Gegenwart organischer fettsaurer Salze irgend in welchem Maße besonders begünstigt.

Die mechanische Trennung der einzelnen Bestandteile war nicht aus-

Je 6 g Kaolin, Kaliumhydroxyd und buttersaures Kali mit 55 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 200—218° erhitzt, ergaben neben feinen Nadeln und Globuliten meist 0.009 mm lange und 0.0057 mm breite hexagonale Säulchen von Kalinephelin No. 50. Bei der Flächenkombination: ∞P , ∞P waltete einmal ∞P , das andere Mal ∞P vor.

No. 50 a entspricht der Formel $K_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$.

Je 6 g Kaolin und Natriumhydroxyd mit 4 g buttersaures Natron, 2 g Natriumcarbonat und 50 ccm Wasser bei 200—220° 78 Stunden lang erhitzt, ergaben den meist in Form von Globuliten, daneben auch wenigen 0.0114 mm langen und 0,00038 mm breiten Nadeln ausgebildeten Carbonatsodalith No. 51.

	No. 50	No. 50 a	No. 51
H ₂ O	0.93	—	7.65
SiO ₂	37.27	37.98	34.91
Al ₂ O ₃	32.18	32.27	30.00
K ₂ O	29.62	29.75	—
Na ₂ O			18.33
Na ₂ CO ₃			9.11
	100	100	100

27. Oxalatsodalith. Je 24 g Kaolin, Natriumhydroxyd und Natriumoxalat mit 120 ccm Wasser 95 Stunden bei 186—191° erhitzt, ergaben neben wenig Carbonatsodalith den in Form von Globuliten ausgebildeten Oxalatsodalith No. 52.

	No. 52	No. 52 a
H ₂ O	8.16	7.84
SiO ₂	35.30	34.83
Al ₂ O ₃	29.70	29.61
Na ₂ O	17.50	18.00
Na ₂ C ₂ O ₄	8.82	9.72
Na ₂ CO ₃	0.56	—
	100.04	100

No. 52 a entspricht der Formel $4(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2) + Na_2C_2O_4 + 6H_2O$.

Die Kohlensäure des Carbonatsodaliths wurde direkt bestimmt nach dem beim Formiatsodalith eingeschlagenen Verfahren. Der Gehalt an Oxalsäureanhydrid wurde aus der Kohlensäuremenge berechnet, welche das Produkt No. 52 beim Zersetzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd im GEISLERSchen Apparate entwickelt hatte. Der Wassergehalt wurde direkt bestimmt. Der Gesamtglühverlust bei Weifsglut wurde zu 13.49 % gefunden, womit die Summe

n H_2O , C_2O_3 und $\text{CO}_2 = 8.16 + 4.74 + 0.33 = 13.23\%$ genügend übereinstimmt.

Um die Oxalsäure qualitativ nachzuweisen, empfiehlt sich, den Oxalatsodalith mit Essigsäure zu versetzen, wobei Kieselsäure und ein Teil Thonerde zur Abscheidung gelangen; der Rest der Thonerde wird mit Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Chlorcalcium gesetzt. Salzsäure ist weniger geeignet, weil beim Eindampfen der sauren Lösung behufs der Kieselsäureabscheidung ein nicht unerheblicher Teil Oxalsäure zersetzt resp. verflüchtigt wird. In Rotglühhitze geht der Oxalatsodalith in Carbonatsodalith über.

Die Existenz der Organosilikate ist auch in der Natur zu erweisen. Bekanntlich treten in Torfmooren, Sümpfen und Morästen organische Säuren auf. In der Mineralquelle zu Brückenau in Bayern wies SCHEEER¹ Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure nach. Das Sinnberger Wasser enthält pro Liter, neben anderen von Ameisensaurem Natron, 0.0012 g Natriumbutyrat, -propionat und -acetat. Später fand auch FRESSENIUS² in der Mineralquelle zu Weilbach Ameisensäure und Propionsäure. Treffen nun diese Gewässer mit Thonerde und kiesel-saurem Natron zusammen, sind alle Bedingungen zur Bildung der eben beschriebenen Organosilikate gegeben. Daß auch Oxalsäure in manchen natürlichen wässern nicht fehlen wird, kann man aus der Existenz der natürlichen Eisen- und Calciumoxalate schließen. Vermutlich wird die Grotte eine Fundgrube sehr verschiedenartiger Sodalithe sein. Der Nachweis derselben in dem Boden ist in erster Reihe von der weiteren Entwicklung der mikrochemischen Analyse abhängig.

(Fortsetzung folgt.)

Mineralogisches Institut der k. Universität Dorpat.

¹ *L. A.* (1856), **99**, 257—286.

² *Journ. pr. Chem.* (1857), **70**, 1—33.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Studien zur Energetik, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 561 bis 578.)

Die eingehenden Erörterungen über die Zurückführung der gesamten Physik und Chemie auf Mechanik können nicht im Auszuge gebracht werden.

Hofmann.

Chemische Fernwirkung, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chemie* 9, 54 bis 552.)

Bildet man einen Bügel aus Zink und Platin und senkt dessen beide Arme in einiger Entfernung voneinander in eine Kaliumsulfatlösung so ein, daß die Flüssigkeitsanteile, welche die beiden Arme umgeben, durch eine Scheidewand von porösem Material getrennt sind, so löst sich das Zink auf, wenn man die Flüssigkeit am Platin ansäuert. Ebenso lösen sich Gold und Silber in neutralen Salzlösungen auf, wenn man auf das sie berührende Platin die üblichen Lösungsmittel dieser Metalle einwirken läßt, nicht aber, wenn man umgekehrt das Lösungsmittel der in Berührung mit dem zu lösenden Metall stehenden Flüssigkeit zugesetzt. Auf Grund der Theorie der freien Zonen von ARRHENIUS giebt Verfasser eine einleuchtende Erklärung dieser Erscheinungen.

Hofmann.

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen, von ARTHUR A. NOYES. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 603—632.)

Die Untersuchung wurde angestellt mit der Absicht, zu zeigen, daß Löslichkeitsversuche eine neue und genaue Methode liefern, um die Dissoziation der Salze zu bestimmen, und mit dem speziellen Zweck, diese Methode anzuwenden, um Kenntnis in Bezug auf die Dissoziation der Chloride der verschiedenen Elemente zu erlangen.

Hofmann.

Erwiderung auf einen von Herrn ARRHENIUS erhobenen Einwand, von MAX PLANCK. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 636—637.)

Verfasser erklärt den von ARRHENIUS (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 330) gegen seinen, für die RAOULT-VANT' HOFF'schen Dampfspannungs- und Gefrierpunktgesetze gegebenen Beweis erhobenen Einwand für nicht stichhaltig.

Hofmann.

Zur Thermochemie des Hydrazins und des Hydroxylamins, von JULIUS THOMSEN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 633—635.)

Verfasser weist nach, daß der von ihm für die Bildungswärme des Hydroxylamins durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung gefundene Wert mit dem neuerdings von BERTHELOT erhaltenen übereinstimmt, wodurch der von ROSEN BACH (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 253) gegen diese Methode erhobene Einwand entkräftet wird. Daß Herr BACH mittelst derselben zu einem unrichtigen Wert für die Bildungswärme des Hydrazins gelangte, liegt nach dem Verfasser in einer mangelhaften Untersuchung des chemischen Prozesses bei der Oxydation von Hydrazin durch Silbernitrat.

Hofmann.

Über die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution, von A. HANDL und R. PRIBRAM. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 529—540.)

Über die Farbe der Ionen, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 579 bis 602.)

Da nach der Dissoziationstheorie in einer sehr verdünnten Salzlösung die ursprüngliche Verbindung in ihre Ionen dissoziiert ist, so wird, falls nur eines der letzteren gefärbt ist, das Absorptionsspektrum einer so verdünnten Lösung das gleiche bleiben, wenn das nichtgefärbte Ion durch ein anderes ersetzt wird. An den verschiedenen Salzen der Übermangansäure, der Fluorescinderivate und vieler anderer Farbstoffe von saurem und basischem Charakter wird dies experimentell nachgewiesen.

Hofmann.

Über Lösung und Pseudolösung, von H. PICTON und S. E. LINDER. (*Journ. chem. soc.* 61, 148.)

Es wurde gefunden, 1. dafs die kolloidalen Lösungen von Merkurisulfid und Arsentrisulfid aus noch unter dem Mikroskop erkennbaren Teilchen bestehen; 2. dafs alle kolloidalen Sulfidlösungen, sowie kolloidales Ferri-, Chromi-, Aluminium-Hydroxyd und hydratische Kieselsäure im Zustand von gelösten Aggregaten sich befinden, welche durch optische oder andere Mittel erkennbar gemacht werden können; 3. dafs der Zustand der kolloidalen Molybdän- und Kieselsäure (bei Gegenwart von Salzsäure) eine viel feinere Verteilung als den der Aggregate aufweist und folglich durch die gewöhnlichen Methoden nicht mehr entdeckt werden kann; 4. dafs die Lösungen von Ferrihydroxyd in Ferrichlorid (krystallisiert als $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeCl}_3$) genügend grofse Molekular-Aggregate enthalten, welche leicht durch optische oder andere Methoden zu erkennen sind; 5. dafs dialysierte Kieselsäure, ähnlich dem Antimonsulfid, fortschreitende molekulare Kondensation erleidet; 6. dafs bei gewissen kolloidalen Lösungen die gelöste Substanz als ein unverändertes Ganzes von den Polen des elektrischen Stromes abgestofsen wird. Obiges als Ergänzung zu Referat *dies. Zeitschr.* 1, 326. F. W. Schmidt.

Über mehrbasische Säuren, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 9, 553 bis 562.)

Wie der Verfasser schon früher gezeigt hat, unterliegen die zweibasischen Säuren der Dissoziation in ihre Ionen stufenweise, indem, wenn H_2R eine solche Säure bezeichnet, der Zerfall sich zunächst nach dem Schema $\text{H}^+ + \text{HR}^-$ vollzieht. Ist die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms bis mindestens zur Hälfte erfolgt, so beginnt bei einigen Säuren die zweite Stufe der Dissoziation nach dem Schema: $\text{HR}^- = \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$, während bei anderen Säuren dies erst stattfindet, nachdem die Dissoziation nach dem ersten Schema bis auf 70 und 80% getrieben wurde. Dieses verschiedene Verhalten erklärt der Verfasser daraus, dafs nach Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms das nunmehr negativ geladene Ion noch eine zweite negative Ladung aufnehmen mufs, um auch das zweite Wasserstoffatom als positiv geladenes Ion entlassen zu können. Je näher sich dann am zweiwertigen Ion beide Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird das zweite Wasserstoffatom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt.

Hofmann.

Die Dissoziation von flüssigem Stickstoffdioxyd, von W. OSTWALD. (*Journ. chem. soc.* 61, 242.)

Auf Grund der Versuche von CUNDALL (*Trans.* 59, 1076), welcher mit Lösungen von Stickstoffdioxyd in Chloroform arbeitete, bespricht OSTWALD die Thatsache, daß Stickstoffdioxyd nach dem gleichen Gesetz sowohl in verdünnter Lösung als im Gaszustande dissoziiert, daß aber im letzteren Fall die Dissoziation bedeutend rascher fortschreitet.

F. W. Schmidt.

Temperaturbestimmung der Dämpfe siedenden Salzlösungen, von JOJI SAKURAI. (*Journ. chem. soc.* 62, 495—508.)

Verfasser findet als Ergebnis zahlreicher, sorgfältig angestellter, Versuche, bei denen vor allem die Abkühlung des angewendeten Apparates durch die Außenluft zu verhindern war, daß die Dämpfe siedender Salzlösungen genau dieselbe Temperatur haben wie die Lösungen selbst.

Rosenheim.

Über die Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe und über die Konstanten des statischen Punktes der Kohlensäure, von E. H. AMAGAT. (*Compt. rend.* 114, 1322—1326.)

Fortsetzung der ersten Mitteilung. (*Compt. rend.* 114, 1093.)

Rich. Meyer.

Über die Fortpflanzung der Wärme in Krystallen, von ED. JANNEZEL. (*Compt. rend.* 114, 1352—1355.)

Verfasser hat das von ihm ausgesprochene Gesetz (vergl. *Ann. Chim. Phys.*, Mai 1873), daß die thermischen Axen den Flächen der leichtesten Spaltbarkeit parallel sind, an zahlreichen krystallisierten Mineralen des quadratischen und hexagonalen Systems bestätigt gefunden.

Rich. Meyer.

Anorganische Chemie.

Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff, von M. A. ADAMS. (*Journ. chem. soc.* 61, 310.)

Die Methode läßt sich nur schwer im Auszuge wiedergeben, da zur Beschreibung derselben die Abbildung des zu den Versuchen benutzten Apparates notwendig ist. Im Prinzip richtet ADAMS sein Hauptaugenmerk darauf, daß eine Einwirkung der umgebenden Atmosphäre (oder auch anderer Gase) auf das zu untersuchende Wasser von vornherein, sowie während des Versuches vollkommen ausgeschlossen erscheint.

F. W. Schmidt.

Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelblumen, von A. COLEFAX (*Journ. chem. soc.* 61, 199.)

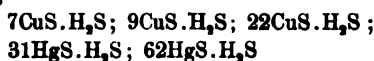
Selbst im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur reagiert schweflige Säure mit Schwefelblumen. Bei höherer Temperatur wird die Reaktion beschleunigt und es bilden sich neben Thioschwefelsäure (?) Trithion- oder Tetrathionsäure, während Pentathionsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

F. W. Schmidt.

Über einige Metall-Hydrosulfide, von S. E. LINDER und H. PRORON (*Journ. chem. soc.* 61, 114.)

In Ergänzung zu *dieser Zeitschrift* 1, 329, Referat, ist hervorzuheben: 1. Die meisten der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle sind befähigt, Hydrosulfide zu bilden; 2. letztere sind manchmal wohl definierte Verbindungen von

ziemlicher Beständigkeit, obgleich sie hohes Molekulargewicht besitzen; 3. die Einwirkung von Säuren scheint in der Regel einen Verlust des Hydrosulfide an Schwefelwasserstoff herbeizuführen (?) und so die Bildung von Verbindungen mit immer höherem Molekulargewicht zu verursachen; 4. durch Auflösen der gefällten Sulfide in Schwefelwasserstoffwasser (!) oder anderen Mitteln werden oft Lösungen dieser Hydrosulfide gebildet, welche selbst nach monatelangem Stehen keine Neigung, einen Niederschlag ausfallen zu lassen, zeigen; 5. würden Körper von der Zusammensetzung



erhalten; 6. Wismut scheint kein Hydrosulfid bilden zu können.

F. W. Schmidt.

Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Metalle und Metalloxyde, von P. SABATIER und J. B. SENDRENS (*Compt. rend.* 114, 1429—1432.)

Die Edelmetalle werden durch NO_2 gar nicht, Quecksilber und Aluminium nur sehr wenig angegriffen, in welcher Form man sie auch anwendet, wogegen die im Wasserstoffstrom reduzierten Metalle: Ni, Co, Fe, Cu bei Temperaturen unter 500° oxydiert werden. Palladiumwasserstoff bildet H_2O und NH_3 , ohne dafs das Metall dabei oxydiert wird. Die niederen Oxyde von Mn, W, U, Mo, Ti, Cu und V werden mit Ausnahme des Kupferoxyduls in höhere Oxyde übergeführt.

Rich. Meyer.

Über einige Eigenschaften der Metalle der alkalischen Erden, von M. L. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 366—373.)

Durch Erhitzen der auf elektrolytischem Wege dargestellten Amalgame von Baryum, Strontium und Calcium im Vacuum erhält der Verfasser ca. 25 procentige Legierungen, an denen er die Eigenschaften dieser Metalle studiert. Von denselben sind hervorzuheben die folgenden:

In einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, bilden sich die Körper N_2Ba_3 , N_2Sr_3 , N_2Ca_3 . Dieselben zersetzen sich mit Wasser energisch nach folgender Gleichung: $\text{N}_2\text{Ba}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ba}(\text{HO})_2 + 2\text{NH}_3$. Mit Kohle erhitzt, liefern sie die Verbindungen C_2Ba , C_2Sr , C_2Ca , welche mit Wasser in Acetylen und Hydroxyd zerfallen. Erhitzt man endlich N_2Ba_3 mit Kohle, so bildet sich etwas Cyanbaryum.

Hofmann.

Über die basischen Zinknitrate, von J. RIBAN. (*Compt. rend.* 114, 1357 bis 1358.)

Beim Kochen von verdünnter Salpetersäure mit einem Überschufs von metallischem Zink bilden sich neben amorphem, basischem Salz die beiden in Nadeln bezw. Blättern krystallisierenden basischen Nitrate: $6\text{ZnO}\cdot\text{N}_2\text{O}_5\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $6\text{ZnO}\cdot\text{N}_2\text{O}_5\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Rich. Meyer.

Über die Permolybdate, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 114, 1358—1361.)

Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Molybdate (vergl. *Compt. rend.* 112, 720) hat zur Darstellung folgender neuer Permolybdate geführt: Natriumpermolybdat $\text{NaMoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ gelbe, prismatische, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, welche bei 80° im Krystallwasser schmelzen und gegen 200° Sauerstoff abgeben. Magnesiumpermolybdat: $\text{MgMo}_2\text{O}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$, Baryumpermolybdat $\text{BaMo}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ mikroskopische, gelbe, optisch aktive Oktaeder. Die Salze der Schwermetalle (Cu, Ag, Hg) haben entsprechende Zusammensetzung und

wurden erhalten durch doppelte Umsetzung der Metallnitate mit Ammoniumpermolybdat.

Rich. Meyer.

Über die Bindung des Jods durch Stärke, von G. ROUVIER. (*Compt. rend.* 114, 1366—1367.)

Zu überschüssiger Stärkelösung wurde ein bestimmtes Volum titrierter Jodlösung und eine gesättigte Chlorammoniumlösung zugegeben. In der niedergeschlagenen salmiakhaltigen Jodstärke wurde nach wiederholtem Dekantieren der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung, Auffangen der Kohlensäure in Ammoniak und Fällen mit Chlorbaryum bestimmt. Daraus berechnete sich im Mittel aus fünf gut übereinstimmenden Analysen der Jodgehalt zu 8,8%. Die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8 J$ fordert 8,92% J. In Übereinstimmung hiermit hatte früher MYLÉN (Ber. 20, 693) bei Anwendung eines Jodüberschusses die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_8 J_2 = (C_6H_{10}O_5)_8 J_2$ erhalten.

Rich. Meyer.

Über krystallisierte, wasserfreie Nickel- und Kobaltfluoride, von C. ПОЧЕНКО (*Compt. rend.* 114, 1426—1429.)

Im Sinne der Gleichung:



erhält man das amorphe Doppelfluorür, welches durch Erhitzen in Fluorammonium und amorphes Metallfluorid gespalten wird. Letzteres wird dann durch Erhitzen in einem Strome wasserfreier Flußsäure in den krystallisierten Zustand übergeführt.

Das Nickelfluorid krystallisiert in grünen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser und wird von Mineralsäuren nicht angegriffen; an der Luft erhitzt, giebt es Nickeloxyd; Wasserdampf zersetzt es unter Bildung von krystallisiertem Oxid. Das Kobaltfluorid ist im Gegensatz zu dem des Nickels sehr schwer flüchtig krystallisiert in kleinen verästelten roten Prismen und verhält sich im übrigen wie das Nickelfluorid.

Rich. Meyer.

Bücherschau.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie, von G. KRÜSS. XII u. 104 Seiten. Verlag von Leopold Voss.

Während über verschiedene spezielle Methoden der Analyse (Gasanalyse, Spektralanalyse, Elektrolyse) besondere Fachwerke existieren, fehlt es an einem Leitfaden, welcher die physikalisch-chemischen Methoden für die Bedürfnisse der Chemiker behandelt. Der Herr Verfasser beschreibt nun in dem vorliegenden Buche die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper, die Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der spezifischen Wärme, ferner die quantitative Spektralanalyse, Kolorimetrie und Polarisationanalyse. Sämtliche Kapitel sind in möglichster Kürze außerordentlich klar und sachlich behandelt, so daß das Buch zum Selbststudium und zu den praktischen Arbeiten im Laboratorium vorzüglich geeignet ist. Das Buch wird jedem Chemiker, welcher sich mit allen Zweigen der analytischen Chemie vertraut machen will unentbehrlich sein.

A. Classen.

Mineralchemische Studien.

Von

ST. J. THUGUTT in Dorpat.

I. Die Sodalithgruppe.

(Fortsetzung.)

28. Kalisodalithe. Nach LEMBERG¹ verhalten sich Kalium und Natrium durchaus ungleichartig. Diese Ungleichartigkeit findet unter anderem darin ihren Ausdruck, daß die Natronverbindungen sich mit verschiedenen Salzen zu Doppelverbindungen vereinigen, während die entsprechenden Kaliverbindungen dieses in der Regel nicht thun. So sind Natronsodalithe mit sehr verschiedenen Salzen darstellbar, während Kalisodalithe unbekannt sind, den Kaliumchlorid-sodalith ausgenommen. Vergeblich waren alle Bemühungen LEMBERGS², den Kali-sulfat-, sulfid-, carbonat-, silikat- und -hydratsodalith zu erhalten. Ähnlich ging es GEMELIN³ und vielen anderen Forschern bei dem Versuche, das Kaliultramarin nach dem für das Natronultramarin angewandten Verfahren zu erhalten. Später wurde zwar der Kaliumbisulfidsodalith erhalten, aber auf dem Umwege⁴, und deshalb ist die Möglichkeit einer indirekten Bildung der übrigen Kalisodalithe jedenfalls nicht ausgeschlossen.

In folgendem wurden auch andere Kalisalze in Bezug auf ihre Fähigkeit, sich mit dem Kalinephelin zu verbinden, einer Prüfung unterzogen.

Je 6 g Elaeolith von Miask No. 53⁵, arsensaures Kali und Kaliumhydroxyd mit 50 ccm Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben den, meist aus unregelmäßigen doppelt brechenden Körnern, daneben aus spärlichen hexagonalen Täfelchen bestehenden Kalinephelin No. 54, dem etwas Natronarseniatsodalith beigemengt war.

14 g Natriumwolframat mit je 7 g Kaolin und Kaliumhydroxyd und 47 ccm Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben,

¹ *Z. d. d. G. G.*, (1876) 568, 595—598; (1883) 573, 588, 598, 607, 613, 617; (1885) 965—966, 981, 998, 999; (1887) 570; (1888) 628.

² *Z. d. d. G. G.*, (1883) 587—590, 594 ff., 607.

³ *Pogg. Ann.*, (1828) 14, 363.

⁴ HEUMANN. L. A. (1880) 201, 262.

⁵ Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG; vergl. auch dessen Analyse 1876. *Z. d. d. G. G.*, 549, No. 3 f.

neben spärlichen Säulchen, hauptsächlich gut ausgebildete, 0,0442 mm grofse, hexagonale Tafelchen von Kalinephelin No. deren Prismenwinkel zu 120° unter Mikroskop gemessen werden konnte. Der Natronwolframiatsodalith bildete eine nur sehr un geordnete Beimengung.

	No. 53	No. 54	No. 55	No. 56
H ₂ O	1.31	0.40	2.25	0.55
SiO ₂	43.82	37.95	36.50	37.90
Al ₂ O ₃	33.47	32.10	30.55	32.75
CaO	0.27			
K ₂ O	5.55	26.79	20.72	23.87
Na ₂ O	16.13	2.08	6.52	4.04
WO ₃			2.15	
As ₂ O ₃		0.42		
CrO ₃				0,53
	100.55	99.74	98.69	99.64

12 g Kaliumhydroxyd, dem etwas NaOH beigemischt war, je 6 g Kaolin und Kaliumbichromat und 45 ccm Wasser 55 Stunden bei 209—210° erhitzt, ergaben, neben den das Licht stark doppelt brechenden hexagonalen Säulchen, gut ausgebildete, 0,0418 mm große hexagonale Tafeln von Kalinephelin, deren Prismenwinkel zu 120° bestimmt werden konnte. Diese Krystalle waren durch den Spuren beigemischten Natronchromatsodalith hellgelb gefärbt. Zusammensetzung des Gemenges ergibt No. 56.

Bei Gegenwart von propionsaurem Kali entsteht ebenfalls der Kalinephelin.

Direkt sind somit reine Kalisodalithe nicht darstellbar. Auch auf dem Umwege. So hat, abgesehen von dem von HEUMANN direkt erhaltenen Kaliumbisulfidsodalith, schon 1876 LEMBERG¹ Natronsodalith von Vesuv in Kalisodalith, später auch den Kalium-Natronnitterit in den Kalk-Kaliumnitterit, den Natronoseanhydrat Kaliumoseanhydrat übergeführt. Der Ersatz war aber nicht vollständig, indem alle diese Verbindungen noch viel Natron enthielten. Möglicherweise gehören letztere Verbindungen in die Kategorie gemischten, gleichzeitig Kali und Natron führenden Sodalithe, welche bei gewissen Salzen auch direkt darstellbar sind.

Werden z. B. je 6 g künstlicher Kalinephelin², Natriumsulfat und Natriumhydroxyd mit 50 ccm Wasser, oder 6 g Kaolin, 6 g Kal

¹ Z. d. d. G. G., (1876) 550; (1877) 502; (1883) 589; (1885) 968.

² Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professors LEMBERG.

sulfat und 10 g Natriumhydroxyd mit derselben Menge Wasser 53 Stunden bei 220° erhitzt, so entsteht im ersten Falle ein aus Kugeln und unregelmäßigen Körnern, neben spärlichen hexagonalen Täfelchen, bestehendes Produkt No. 57, im zweiten das aus lauter kleinen Kugeln bestehende Produkt No. 58. Beide sind, trotz verschiedener Menge und Konzentration der einwirkenden Kalisalzlösungen, beinahe gleich zusammengesetzt.

Das Verhältnis vom Silikat zu hinzuaddiertem Salze ist = 3 : 1, ist also das grösste, welches überhaupt bei hydrochemisch dargestellten Natronsulfatsodalithen beobachtet wird. Das Verhältnis von Thonerde zum Alkali ist etwas grösser als 1 : 1, eine schon mehrmals von LEMBERG¹ festgestellte Erscheinung, besonders bei Kalisilikaten, die durch sekundäre Wirkung des heissen Wassers immer etwas Kali abspalten.

	No. 57	No. 58	No. 59	No. 60
H ₂ O	4.50	4.45	8.78	3.81
SiO ₂	34.30	34.00	32.25	36.70
Al ₂ O ₃	29.40	29.51	27.42	30.97
K ₂ O	6.35	7.23	14.61	19.03
Na ₂ O	17.24	17.43	7.03	7.24
SO ₃	7.42	7.31		
P ₂ O ₅				2.50
Na ₂ MoO ₄			9.91	
	99.21	99.93	100	100.25

Es lassen sich auch dem Sulfat- entsprechende, Molybdat und Phosphat führende Kalinatronsodalithe darstellen. So entsteht beim 55stündigem Erhitzen von 7 g Kaolin, 7 g Kaliumhydroxyd, 14.4 g molybdänsaurem Natron mit 40 ccm Wasser bei 209—210°, neben 33.49 pCt. unzersetzt bleibendem Kaolin, ein aus Sphaerolithkugeln bestehender Sodalith No. 59. Zwischen gekreuzten Nicols weisen diese Sphaerolithe ein schwarzes Kreuz auf.

Werden 8g Kaolin, 9.3 Kaliumhydroxyd, 20.1 g Na₂HPO₄ + 12 aq. mit 25 ccm Wasser 56 Stunden bei 190—193° erhitzt, so bilden sich meistens hexagonale Täfelchen, deren Prismenwinkel zu 120° bestimmt werden konnte, daneben feine Nadeln, Kugeln, Globulite, Margarite und Longulite. No. 60 giebt die Zusammensetzung des Gemenges an. Ein Teil des Kalis ist entschieden als Kalinephelin vorhanden, worauf schon die hexagonalen Blättchen hinweisen; der

¹ Z. d. d. G. G., (1887), 565, 571, u. a. a. O.

andere Teil muß an der Phosphatsodalithbildung teilgenommen haben, indem die Natronmenge allein dazu nicht ausreichend ist.

29. Lithionnephelin. Die Annahme, daß das Lithium und das Natrium gleichwertig sind und einander ohne weiteres vertreten können, ist ebenso unstatthaft wie die Annahme der Gleichwertigkeit von Kalium und von Natrium. Wird der Kalinephelin mit Natriumchlorid resp. Natriumkarbonatlösung behandelt, so geht derselbe in Chlorid- resp. Carbonatsodalith über. Anders bei der Einwirkung der entsprechenden Lithionsalze. Es wird zwar das Kalium durch Lithium ersetzt, eine Lithionsodalithbildung findet aber nicht statt.

6 g hydrochemisch dargestellten Kalinephelin, 5 g Lithiumchlorid und 4 g Lithiumcarbonat mit 50 ccm Wasser 102 Stunden bei 195 bis 200° erhitzt, ergaben das amorphe Produkt No. 61, welches durch heißes Wasser von beigemengtem Lithiumcarbonat getrennt, sich ganz chlor- und kohlenstofffrei erwies.

No. 61a entspricht der Formel: $\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, also einem Lithionnephelinhydrat. Zur Analyse wurde derselbe mit Salzsäure zersetzt, indem die Trennung von der Thonerde durch schwefelsaure Lösung nur sehr unvollständig erfolgt. Das Lithium wurde nachher als Sulfat gewogen.

In der Natur kommt der Lithionnephelin wasserfrei, und zwar als hexagonaler s. g. Eukryptit vor.

	No. 61	No. 61a
H ₂ O	12.84	12.50
SiO ₂	41.12	41.67
Al ₂ O ₃	35.70	35.42
Li ₂ O	10.79	10.41
	100.45	100

Analog den Kaliumverbindungen lassen sich wohl auf dem Umwege Lithionsodalithe erzielen. So hat HEUMANN¹ den blauen Lithionbisulfidsodalith durch Schmelzen von Silberultramarin mit Lithiumjodid erhalten.

Aus der Thatsache, daß das Silikat BaO, Al₂O₃, 2SiO₂ geringe Neigung hat, sich mit Baryumchlorid zu verbinden, ebenso, wie Kalinephelin mit Chlorkalium, also daß das Baryum eine größere Ähnlichkeit mit Kalium, als mit Natrium zeigt, vermutete LEMBERG, daß Kalium und Baryum häufiger in natürlichen Silikaten vorkommen.

¹ *Lieb. Ann.*, 201, 262. * *Z. d. d. G. G.*, (1888) 628.

werden, als Natrium und Baryum, und fand seine Vermutung an mehreren, Kalium und Baryum gleichzeitig führenden Mineralen bestätigt. Aus einem ähnlichen Grunde wäre vielleicht ein häufigeres Zusammenvorkommen von Lithium und Kalium im Gegensatze zu Lithium und Natrium in Silikaten zu erwarten. In der That kommt das Lithium neben Kalium im Lepidolith, Zinnwaldit, Kryophyllit, Polylithionit, Rabenglimmer¹ und Spodumen vor, wobei das Natrium entweder gar nicht oder nur in geringen Mengen daneben auftritt. BUNSEN und KIRCHHOFF² wiesen in Orthoklasen von Baveno und vom Odenwald, in Glimmern von Altenberg und Penig Lithion spektroskopisch nach. Die natronfreien Biotite von Schüttenhofen, Geyer, Eibenstock (s. g. Protolithionite) führen bis über 3 pCt. Lithion.³ Dieselben sind zugleich sehr kalireich (8.5—10 pCt. K_2O). Auch die natronfreien Muscovite von Schüttenhofen, von Branchville, von Bengalen und von Goshen (die beiden letzten mit Spuren von Natron)⁴ sind lithionhaltig, während die natronreichen frei davon sind. Lithionhaltig ist ferner der kalireiche Killinit von Killiney Hill, von Chesterfield und von Branchville, dann der Roscoelith von El Dorado County in Kalifornien.⁵ Wie zu erwarten, weist der natronreiche Paragonit keinen Lithiongehalt auf. Eine Ausnahme bildet allerdings der gleichzeitig Natrium und Lithium führende Petalit, dann der Turmalin.⁶ Die Zusammensetzung des letzteren ist jedoch sehr kompliziert, so daß die paragenetischen Verhältnisse der einzelnen Elemente nicht mehr deutlich hervortreten können.

Die 8 bis 9 pCt. Li_2O führenden und meist kalifreien Triphylite und Lithiophylite enthalten nach neueren Analysen⁷ nur Spuren Natron, eben so Amblygonite⁸ von Hebron, Paris, Maine, Branchville, Montebras, während drei Analysen der Amblygonite von Penig, Montebras und Auburn einen Natrongehalt von 0.99—3.48 pCt. aufweisen.

30. Mangan- und andere Metallsodalithe. Mangansodalithe scheinen wohl in der Natur vorzukommen. BETTENDORFF und VON LASAULX (*Pogg. Ann.* [1873], 149, 250) faßten den Ardennit

¹ HINTZE. *Handbuch der Mineralogie* (1891), 597, 591.

² *Pogg. Ann.* (1860), 110, 161. ³ HINTZE, 581.

⁴ HINTZE, 634 ff. ⁵ HINTZE, 641, 645.

⁶ HINTZE, 364 ff.; RAMMELSBERG. *Berl. Akad.* (1891), 49 ff.

⁷ RAMMELSBERG. *Mineralchem.* (1886), 236.

⁸ RAMMELSBERG. *Mineralchem.* (1886), 4.

als Verbindung von $5(R_2O_3, SiO_2, RO, SiO_2) + 3RO, V_2O_5 + 5H_2O$, wo $RO = MnO$, neben wenig CuO, MgO, CaO , und $R_2O_3 = Al_2O_3$ neben etwas Fe_2O_3 .

Versuche, ein Manganchlorid — resp. Sulfatsodalith auf nassem Wege aus Natronnephelinhydrat (No. 2) zu erhalten, führten nicht zum Ziele.

4 g Natronnephelinhydrat mit 15 g Manganchlorid und 45 ccm Wasser 53 Stunden bei $190-210^\circ$, oder 6 g desselben Nephelins mit 24 g Mangansulfat und 35 ccm Wasser 56 Stunden bei 190 bis 193° erhitzt, ergaben in beiden Fällen das amorphe, hellfleischrot gefärbte, in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure lösliche, Mangannephelinhydrat No. 62 und No. 63. Die Thonerde wurde wiederholt mit essigsaurem Ammon gefällt, das Mangan mit kohlensaurem Natron abgeschieden und als Mn_3O_4 gewogen.

	No. 62	No. 63	No. 63a
H_2O	16.95	16.10	15.56
SiO_2	34.20	34.50	34.59
Al_2O_3	28.90	29.55	29.39
MnO	20.42	19.85	20.46
	100.47	100	100

No. 63a entspricht der Formel: $MnO, Al_2O_3, 2SiO_2 + 3H_2O$. Eine Vereinigung von Mangansalzen mit No. 63 findet nicht statt.

Vielleicht gelingt es, den Ardennit synthetisch, durch Behandlung des Natriumvanadinat- oder Natriumarseniatsodaliths mit Mangansalzlösungen, also auf dem Umwege zu erhalten.

Silber-, Blei-, Zinnbisulfidsodalithe wurden von HEUMANN¹ und von SZILASI² aus dem entsprechenden Natronsodalith durch Einwirkung von Metallsalzen erhalten. Bei SZILASI findet man auch Litteraturangaben über ältere diesbezügliche Versuche.

31. Strontiannephelin. Werden 5.5 g hydrochemisch dargestellten Sodaliths³ mit 15 g Strontiumchlorid und 43 ccm Wasser 102 Stunden bei $195-200^\circ$ erhitzt, so bildet sich ein Produkt, das nur Spuren Chlor, aber merkliche Mengen Natron enthielt. Die Strontianlösung wurde deshalb erneuert und die Digestion 97 Stunden bei $190-210^\circ$ fortgesetzt. Es war nun alles Natron (und Chlor)

¹ *Lieb. Ann.*, 199, 253. ² *Lieb. Ann.* (1889), 251, 97.

³ Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG. Vergl. die Analyse desselben *Z. d. d. G. G.* (1887), No. 36.

isgetreten. Das Produkt No. 64 bestand aus 0.0228 mm großen hexagonalen Tafeln, daneben winzigen, das Licht doppelt brechenden runden und unregelmäßigen Körnern. Dasselbe wurde mit Flußsäure zersetzt, mit Schwefelsäure abgeraucht, das Strontiumsulfat mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und im Filtrat die Erde gefällt.

	No. 64	No. 64a
H ₂ O	1.72	1.36
SiO ₂	36.31	36.39
Al ₂ O ₃	30.15	30.93
SrO	31.82	31.32
	100	100

No. 64a entspricht der Formel: $4(\text{SrO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O}$.

Vielleicht ist der ganz reine hexagonale Strontian-nephelin wasserfrei. Seine geringe Neigung, sich mit Strontiumsalzen zu sodalithartigen Verbindungen zu vereinigen, tritt deutlich hervor.

Dafs auch das Magnesiumnephelinhydrat geringe Neigung hat, sich mit Magnesiumsalzen zu vereinigen, wurde schon von LEMBERG¹ 388 gezeigt.

Anders verhält sich das Kalksilikat: $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2$: Nephelin, mit Chlorcalcium geschmolzen, nimmt etwas von letzterem auf, dasselbe thut der Leucit; der Noseanhydrat, mit Chlorcalciumlösung behandelt, tauscht das Natrium gegen Calcium aus, die Schwefelsäure wird dabei nicht abgespalten (der betreffende Versuch wurde jedoch nicht zu Ende geführt); Kalinephelin und natürlicher Nephelin, einer gleichen Behandlung unterworfen, gehen in einen Calciumchloridsodalith über. Auch die Existenz der kalkführenden Nepheline und Cancrinite, besonders des von LEMBERG² analysierten Nephelins, spricht deutlich für die Verwandtschaft des Kalknephelins zu den Kalksalzen.

32. Metamerien innerhalb der Sodalithreihe. Da die künstlich erhaltenen Sodalithe sich mit den natürlichen, sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch in ihrer äußeren Ausbildung, vollkommen übereinstimmend erwiesen — ich erinnere hier an die von LEMBERG⁴ erhaltenen Rhombendodekaeder und Würfel von Chloridsodalith — war die Annahme berechtigt, dafs beide Stoffe

¹ Z. d. d. G. G. (1888), 625.

² LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1876), 604, 612; (1883) 581; (1885) 964 (38) 626.

³ (1876) 582. ⁴ Z. d. d. G. G. (1883), 582, 591.

identisch sind. Diese Annahme konnte beinahe zur Gewissheit werden, als es sich zeigte, daß verschiedene natürliche, sowie künstliche Sodalithe, mit 30prozentiger kohlensaurer Kalilösung behandelt, dasselbe Umbildungsprodukt, den Kalinephelin, ergaben.¹ Und doch sind diese Sodalithe bloß metamer, weil sie, mit Chlorcalciumlösung behandelt, verschiedene Produkte geben.

No. 65. Der aus basischem Natronnephelinhydrat und Chlor-natrium hydrochemisch erhaltene Sodalith No. 36c (*Z. d. d. G. G.* [1887], 599)² mit 15prozentiger Chlorcalciumlösung 367 Stunden bei 180—210° behandelt.³ Nach 199 stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung erneuert. Das Produkt⁴ war amorph.

No. 65a entspricht der Formel: $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$.

	No. 65	No. 65a
H ₂ O	11.50	11.67
SiO ₂	34.92	35.02
Al ₂ O ₃	30.80	29.77
CaO	18.84	19.97
Na ₂ O	1.51	
Cl	4.64	4.61
	<u>102.21</u>	<u>101.04</u>
O = Cl ₂	1.05	1.04
	101.16	100

Nach völligem Natriumersatze ist ein Drittel des Chlorgehalts vom Sodalith abgespalten. Darf man vielleicht die Vermutung aussprechen, daß ein Drittel Chlornatrium in diesem Sodalithe eine besondere Rolle spielt, daß es lockerer mit dem Natronnephelin als die übrigen zwei Drittel, verbunden ist? Die landläufige Sodalithformel: $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl}$ müßte dann mindestens verdreifacht werden. Übrigens bleibt auch der Übergang zum Calciumchloridsodalith: $9(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 2\text{CaCl}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ anders nicht verständlich.

Der Sodalith von Ditró einer ähnlichen Behandlung unterworfen, ergab ein chlorfreies Produkt, dessen Wassergehalt jedoch unsicher

¹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 986—968.

² Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.

³ In allen hier mitgeteilten Versuchen wurde auf circa 4 g Sodalith 15 g CaCl₂, 6H₂O und 43 ccm Wasser genommen.

⁴ Alle hier erhaltenen Kalksilikate lösen sich in Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure auf.

ieb, da der Bleiverschluss des Digestors versagte und das Silikat m Teil eintrocknete. Erneuerte Versuche sind im Gange und rden in nächster Zeit mitgeteilt.

No. 66. Der pyrochemisch erhaltene Sodalith No. 4 mit prozentiger Chlorcalciumlösung 182 Stunden bei 192—220° be- ndelt. Nach 104stündigem Erhitzen wurde die einwirkende Lösung neuert. Das Produkt bestand meist aus feinen, 0.001 mm langen d 0.0004 mm breiten Nadeln.

No. 66a entspricht der Formel: $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$.

	No. 66	No. 66a
H ₂ O	3.93	4.13
SiO ₂	40.85	41.37
Al ₂ O ₃	35.14	35.19
CaO	18.29	19.31
Na ₂ O	0.91	
NaCl	0.87	
	<hr/>	<hr/>
	99.99	100

Durch Rotglühhitze wird an der Konstitution der künstlichen dalithe wenig geändert.

No. 67. Der hydrochemisch erhaltene Sodalith No. 3 mit prozentiger Chlorcalciumlösung 101 Stunden bei 204—214° behandelt.

No. 68. Derselbe Sodalith zuerst eine Stunde und zwanzig inuten rotgeglüht, wobei nur das Wasser entwich, und dann einer eichen Behandlung unterworfen.

In beiden Fällen bestand das Produkt aus Globuliten, denen ärliche winzige Nadeln beigemischt waren.

	No. 67	No. 68
H ₂ O	9.50	10.00
SiO ₂	35.90	35.45
Al ₂ O ₃	30.22	30.40
CaO	14.20	14.65
Na ₂ O	3.41	2.62
NaCl	7.14	6.95
	<hr/>	<hr/>
	100.37	100.07

Da der Sodalit von DITRÓ sich bei der Behandlung mit Chlor- lciumlösung dem künstlichen pyrogenen Chloridsodalith analog rhält, so ist vielleicht, falls ersterer wirklich pyrogenen Ursprungs , in der Behandlung mit Chlorcalcium ein Mittel gegeben, pyro- ne von hydrogenen natürlichen Chloridsodalithen zu unterscheiden. en, wahrscheinlich auf nassem Wege sekundär entstandenen

Chloridsodalith hat BRÖGGER¹ in den in der Nähe von Brevik vorkommenden Syenitpegmatitgängen beobachtet. Derselbe bildet nierenförmige, konzentrisch schalige, dichte Massen, während der primäre krystallinisch ist. Geht ersterer, mit Chlorcalciumlösung behandelt, in Calciumchloridsodalith über, so hätte man chemische Kennzeichen einer neptunischen Entstehung gewonnen.

Nicht weniger interessant ist das Verhalten der Sulfatsodalithe zu derselben Chlorcalciumlösung. 6 g Sulfatsodalith von der Zusammensetzung: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ mit 15 g CaCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ und 43 ccm Wasser 199 Stunden bei $190\text{--}210^\circ$ erhitzt, wobei nach Verlauf von 102 Stunden die 15prozentige Chlorcalciumlösung erneuert wurde, ergaben das amorphe, chlorfreie Produkt No. 69.

	No. 69	No. 69a	No. 70	No. 70a
H_2O	10.50	10.30	6.30	6.37
SiO_2	34.02	34.33	38.20	38.24
Al_2O_3	28.60	29.18	32.90	32.51
CaO	15.51	16.03	16.50	17.85
Na_2O			1.06	
CaSO_4	0.70			
Na_2SO_4	10.56	10.16	5.33	5.03
	99.89	100	100.29	100

No. 69a entspricht der Formel: $4(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

4 g des Sulfatsodaliths No. 17, von der Zusammensetzung $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, mit ebensoviel Chlorcalciumlösung 104 Stunden bei $192\text{--}210^\circ$ erhitzt, ergaben ein aus feinen, doppelt brechenden, 0.001 mm langen und 0.0002 mm breiten Nadeln bestehendes Produkt No. 70. Der daneben ausgeschiedene Anhydrit wurde durch wiederholte Behandlung mit Chlornatriumlösung auf dem Dampfbade entfernt.

No. 70a entspricht der Formel: $9(\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Die beiden anscheinend so nahe stehenden Sulfatsodalithe ergeben somit total verschiedene Substitutionsprodukte. Der Hauyn von Niedermendig, mit 25prozentiger Chlorcalciumlösung behandelt, geht nach LEMBERG² in Calciumchloridsodalith über.

¹ *Zeitschr. Kryst.* (1890), **16**, 187.

² *Z. d. d. G. G.* (1888), 626.

33. Schlufsbetrachtungen. Die Ansichten über die Konstitution der Sodalithe¹ gehen sehr auseinander, und es ist das Chloratom, dem so verschiedene Stellung in der Sodalithmolekel angewiesen wird. Die einen Forscher, und das ist namentlich die ältere Anschauung, binden dasselbe an das Natrium und deuten den Sodalith als eine Doppelverbindung von Chlornatrium mit dem basischen Silikate Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 , die anderen wollen wiederum das Chlor mit Aluminium vereinigt sehen. Ersteres wurde schon von BEZELIUS angenommen, dann von GMELIN, KOBELL, BERGMANN² und RAMMELSBURG³, experimentelle Stützen dieser Ansicht wurden erst von LEMBERG⁴ geliefert. CLARKE⁵ dagegen versucht, die Formel $\text{Na}_5\text{Al}_4\text{Cl}(\text{SiO}_4)_4$ wahrscheinlich zu machen, die Formel $\text{Na}_4(\text{Al}, \text{Cl})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ verteidigen BÄCKSTRÖM und BRÖGGER.⁷ CLARKE betont die nahen genetischen Beziehungen zwischen Cancrinit, Sodalith und Hydronephelin und leitet dieselben, auf LEMBERGS Versuche sich berufend, vom Nephelin oder Elaeolith ab; den ca. 5 pCt. betragenden Kaligehalt des letzteren hält CLARKE für unwesentlich und deutet hiernach den Nephelin als $\text{Na}_8\text{Al}_8(\text{SiO}_4)_7(\text{SiO}_3)_2$. Von der Überlegung ausgehend, daß es Cancrinite giebt, in welchen die Kohlensäuremenge weit die zur Sättigung nötige Kalkmenge übertrifft, wie z. B. in Litchfield (in den Cancriniten von Miask stehen beide Stoffe in nahezu äquivalentem Verhältnisse), andererseits, daß das Verhältnis von Kalk zu Natron sehr wechselnd ist, und zwar im reziproken Sinne sich ändert, dann aber, daß Natrium allein enthaltende Cancrinite synthetisch darstellbar sind, schloß CLARKE, die Kohlensäure der Cancrinite könne nur an Aluminium gebunden sein, was, nachdem ein basisches Natriumaluminiumcarbonat, der Dawsonit, entdeckt worden ist, nicht mehr auffällig erscheinen dürfte. Soll der Wassergehalt der Cancrinite auch als wesentlich angesehen werden, so muß die Kohlensäure als Orthocarbonsäure in der Formel

¹ Die Sodalithreihe umfaßt den Sodalith, Mikrosommit, Nosean, Hauyn, Ittnerit, Skolopsit, Cancrinit, Davyn und den Lasurstein.

² *Zeitschr. f. Min.* (1825), 2, 50.

³ *Pogg. Ann.* (1851) 84, 492.

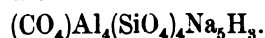
⁴ *Handbuch der Mineralchemie.* 2. Aufl. (1875), 453.

⁵ *Z. d. d. G. G.* (1876), 601—604, 615—616; (1883), 582, 586; (1885), 969; (1887), 596—600; (1888), 626—628.

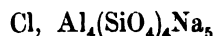
⁶ *Amer. Journ. Sc.* (1886), 31 [3], 271.

⁷ *Zeitschr. Kryst.* (1890), 16, 181 ff. und (1891), 18, 219 ff.

ihren Ausdruck finden. So kommt schliesslich CLARKE auf
allgemeinste Cancrinitformel:



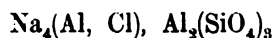
Dem entsprechend wird die Sodalithformel:



lauten und ähnlich die des Noseans:



Unter der Annahme, dass das Chlor an Aluminium, als ein
zweiwertige Gruppe (Al-Cl), gebunden ist, und dass Al : Na : Cl :
sich wie 3 : 4 : 1 : 3 verhalten, deuten BÄCKSTRÖM und BRÖGGER
Sodalithkonstitution als



entsprechend einem Orthosilikate. Die Formel gilt für chlorreich
Sodalithe, während CLARKES Formel den chlorärmeren entspricht.
Als Stütze für diese Auffassung führt BRÖGGER jene Analogie
welche der Sodalith mit dem ähnlich zusammengesetzten, in gleicher
Form krystallisierenden und gleichfalls nach einer Rhombendodekaeder-
fläche spaltbaren Granate zeigt, in welchem nur ein zweiwertiger
Al durch die zweiwertige Gruppe (Cl-Al) zu ersetzen wäre,
den Calciumsodalith zu bekommen.

Mit den Versuchen von LEMBERG und von HEUMANN ist letztere
Theorie nicht vereinbar. Soll wirklich das Chloratom oder ein der
selben gleichwertiges Radikal an Aluminium gebunden worden
werden, so entsteht die Frage, wie man dann die Thatsache deutet
dass der Sodalith, der Weisglühhitze ausgesetzt, Chlornatrium
abgibt, und nicht Aluminiumchlorid,¹ was eher zu erwarten wäre.
Es bleibt hier freilich ein Einwand zu beachten, nämlich, dass
der Anwendung einer so hohen Temperatur eine Atomumlagerung
eingetreten sei. Dieser Einwand fällt aber fort bei allen denjenigen
Versuchen von ROSE², KENNGOTT³, LEMBERG⁴, GUCKELBERGER⁵ und
GORGEU⁶, wo zur Abspaltung des Natriumcarbonats, Na-Sulfid,
Na-Chlorids, Na-Sulfhydrats und Na-Jodids aus den entsprechenden
Verbindungen schon reines Wasser genügend war. — Ferner

¹ LEMBERG *Z. d. d. G. G.* (1887), 596.

² *Pogg. Ann.* 82, 599.

³ *Leont. Jahrb.* (1869), 329.

⁴ *Z. d. d. G. G.* (1876), 602; (1883), 584, 589, 590.

⁵ *Lieb. Ann.* (1882), 213, 186.

⁶ *Ann. Chim. Phys.* (1887), [6], 10, 145.

bekannt, daß die natürlichen, sowie die künstlichen Cancrinite, Haüyne, Sodalithe, auf dem Dampfbade mit zweifach-kieselsaurer Natronlösung behandelt, unter gleichzeitiger Kieselsäureaufnahme ihr kohlen-saures Natron, schwefelsaures Natron, resp. Chlornatrium abgeben¹; ähnlich bei der Behandlung mit dreifach kieselsaurem Natron, wobei als Endprodukt der Analcim² zurückbleibt. Ganz dieselbe Spaltung tritt ein, wenn die genannten Minerale einer wässerigen Lösung von kohlen-saurem Kali³ oder von schwefelsaurer Magnesia oder Bariumchlorid ausgesetzt werden.⁴ Bei der Einwirkung von Chlorcalcium tritt diese Spaltung beim Sodalith von Dittó und bei dem pyrogenen Chloridsodalith ein.⁵ Das Natrium der Silikatmolekel Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 wird bei obigen Reaktionen durch Kalium, Magnesium, Barium, resp. Calcium ersetzt, und das Produkt ist bei allen Vertretern der Sodalithgruppe immer dasselbe. Daß hierbei keine Atomumlagerungen eingetreten sind, beweist uns am besten die Möglichkeit, aus den erhaltenen Umsetzungsprodukten die ursprünglichen Stoffe durch Behandlung mit entsprechenden Salzlösungen wiederherzustellen.⁶

Wird Elaeolith mit 20prozentiger, mit Natriumchlorid gesättigter Natronlauge behandelt, oder mit Chlornatrium bei Hellrotglut geschmolzen, so nimmt derselbe, unter gleichzeitigem Austausch von Kalium gegen Natrium, Chlornatrium auf und geht in den Sodalith über.⁷ Ein ganz analoges Produkt wird erhalten durch Behandlung der künstlich dargestellten Natronnephelinhydrate mit einer konzentrierten Chlornatriumlösung bei 200° .⁸ Nach HEUMANN geht der Nosean, eine Zeit lang im Wasserstoffe geblüht, in Ultramarin über. Wird nun Natriumultramarin mit Silbernitrat behandelt, so geht es unter Natrium-, nicht aber Aluminiumaustritt in Silberultramarin über. Letzteres mit Chlornatrium, resp. Natronlauge behandelt, tauscht nur zwei Drittel Silber gegen Natrium aus, während ein Drittel Silber an Schwefel gebunden bleibt. Natriumultramarin mit einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung behandelt, geht in

¹ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1883), 608, 610—612.

² LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1887), 599—600.

³ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1885), 967, 970.

⁴ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1888), 626—629.

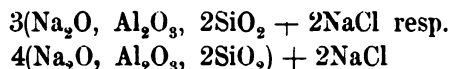
⁵ Vergl. diese Arbeit Versuch No. 66.

⁶ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1883), 588—590 (1887), 598.

⁷ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1883), 582 ff.; (1887), 640 ff.; (1883), 590 ff.

⁸ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1887), 599.

Silberultramarin über, das noch ein Drittel Natrium unzersetzt behält.¹ Jeder der Vertreter der Sodalithreihe enthält somit einen ganz besondere Art gebundenen Teil Natrium, der sich genügend erweist, um die addierte Säure, Haloid oder den Schwefel zu sättigen. — Auch der Umstand, daß der Natronnephelin eine grofse Neigung besitzt, sich mit verschiedenen, selbst organischen Natronsalzen,² sowie mit Natriumhydroxyd und Natriumsulphhydrat vereinigen,³ ferner die Thatsache, daß man es in der Gewalt hat gleichzeitig verschiedene Natronsalze mit demselben zu verbinden mit einem Worte, die Möglichkeit, den Sodalith und dessen Analoge in ein lösliches Natronsalz und das Silikat Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 zu zersetzen und aus den erhaltenen Spaltungsprodukten die ursprüngliche Verbindung wieder aufzubauen, macht uns die alte Sodalithformel:



bedeutend mehr wahrscheinlich.

Für diese Auffassung spricht auch die wiederholt hervorgehobene Reziprozität zwischen dem Wassergehalte und der Menge des hinzugefügten Salzes.⁵

Die strukturtheoretischen Betrachtungen von CLARKE und v. BRÖGGER sind schon aus dem Grunde hinfällig, weil der Wert der Elemente für starre Verbindungen meist höher, als für gasförmige und zur Zeit unbekannt ist.⁶

Daß sämtliche Glieder der Sodalithgruppe im Wesen gleich konstituiert sind, kann aus folgendem geschlossen werden: durch Behandlung mit einer konzentrierten⁷ wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat gehen dieselben immer in Kalinephelin über;⁸ die einzelnen Glieder lassen sich meist, einerlei, ob man auf nassem Wege, oder pyrochemisch verfährt, ineinander überführen;⁹ endlich bleibt die

¹ HEUMANN. *Lieb. Ann.* (1879), 199, 253; (1880), 201, 262; 203, 174.

² In vorliegender Arbeit wurden 25 verschiedene Salze hinzuaddiert, darunter 3 organische.

³ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 579—590; (1885), 960—965.

⁴ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 586.

⁵ Vergl. diese Arbeit: Carbonat-, Sulfat-, Chlorid- und andere Sodalithe.

⁶ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 557, 586; (1877), 478.

⁷ Es wird weiter unten gezeigt, daß eine verdünnte K_2CO_3 -Lösung gegen andere Umsetzungsprodukte, z. B. CaCO_3 .

⁸ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 967, 970.

⁹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 590, 606; (1887), 598.

molekulare Verhältnis vom Silikat zu den verschiedenen hinzuaddierten Salzen meistens unverändert.¹

Dafs dennoch zwischen den einzelnen Gliedern scharf ausgeprägte Unterschiede bestehen, konnten wir uns aus dem Verhalten des Chlorid- und Sulfatsodaliths gegen Chlorcalciumlösung überzeugen.² Auch ist die Existenz zweier metamerer Chloridsodalithe erwiesen.³

Die mit dem Natronnephelin zu Sodalithen verbundenen Salze werden von LEMBERG⁴ als Krystallwasser ersetzend aufgefaßt. Allerdings geht das künstliche, für die Sodalithreihe charakteristische, von LEMBERG⁵ aus Kaolin und Natronlauge erhaltene Silikat: $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ bei der Behandlung mit mit schwefelsaurem Natron gesättigter Natronlauge auf dem Dampfbade in das Noseanhydrat über.⁶

Bei erhöhter Temperatur kommt der Ersatz von Halhydratwasser durch Salze schon in neutraler Lösung zu stande.⁷ Ähnlich wie das Krystallwasser vereinigen sich auch die dasselbe vertretenden Salze häufiger mit Natron- als mit Kalisilikaten und werden, sowie das Natrium durch Kalium in ersteren ersetzt wird, alsbald ausgeschieden.⁸

Die Analogie geht noch weiter. Bekanntlich bilden sich bei niedriger Temperatur krystallwasserreichere Verbindungen, als bei einer höheren, ähnlich konnte LEMBERG Chlorkalium führende Kalinepheline nur bei einer niedrigen Temperatur erhalten. Dieselben Faktoren, die der Hydratation der Silikate günstig sind, befördern auch die Addition der Salze zu denselben. Der zu Glas geschmolzene Elaeolith unterliegt leichter der Hydratation, als der ungeschmolzene, und gewinnt gleichzeitig die Fähigkeit, sich mit Natronsalzen zu vereinigen.⁹

Dafs die hinzuaddierten Natronsalze das Krystallwasser vertreten, kann auch aus der wiederholt festgestellten Reziprozität derselben geschlossen werden.¹⁰

¹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 969; siehe auch weiter unten diese Arbeit.

² Vergl. diese Arbeit. Versuche Nos. 65—70.

³ Vergl. diese Arbeit. Versuch No. 65.

⁴ *Z. d. d. G. G.* (1883), 586; (1885), 969.

⁵ *Z. d. d. G. G.* (1883), 579.

⁶ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 586.

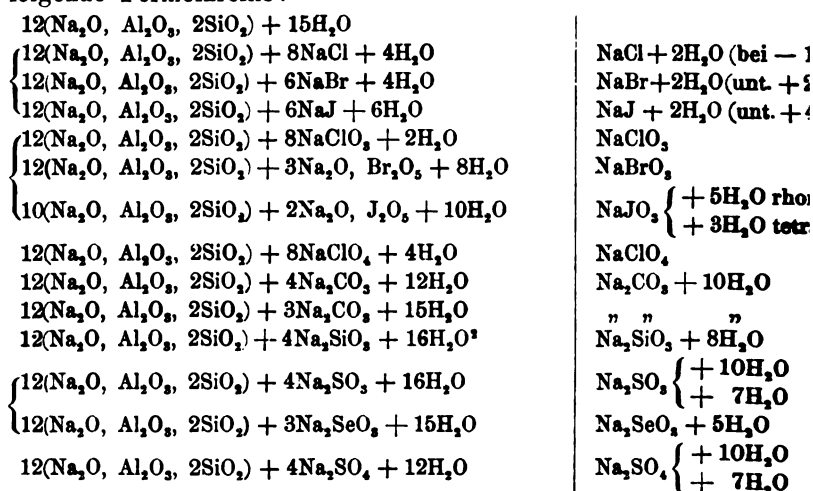
⁷ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1887), 599.

⁸ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 970.

⁹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 970; (1888), 642.

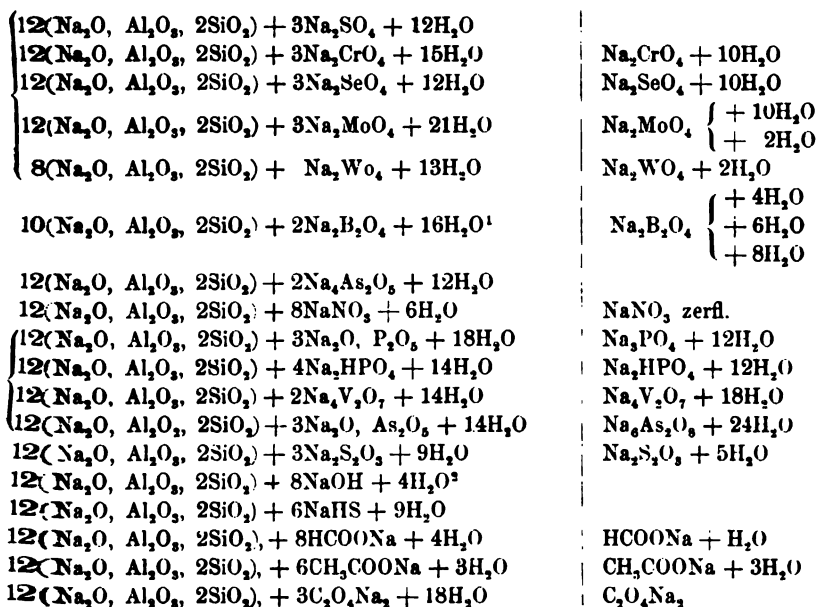
¹⁰ Vergl. die Carbonat-, Sulfat- und Chloridsodalithe dieser Arbeit.

Sieht man das Silikat $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangspunkt der ganzen Sodalithreihe an und denkt sich z. B. d Chloridsodalith $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 2\text{NaCl}$ aus demselben durch Ersatz von Krystallwasser durch Chlornatrium entstanden, so ist die Vorgang erst dann verständlich, wenn man das Molekulargewicht des Natriumnephelinhydrats verdreifacht¹ und dasjenige des Chlorid-sodalithes vervierfacht. Ist der hexagonale Natronnephelin Anhydrid des eben besprochenen, 5 Mol. Wasser führenden Silikat und tauscht es ein Drittel Natrium leichter gegen Silber aus, die übrigen zwei Drittel, so muß sein Molekulargewicht verzweifelt werden. Die Annahme einer genetischen Beziehung zwischen dem salzreicheren und dem salzärmeren Chlorid- resp. Carbonat- resp. Sulfatsodalith macht ebenfalls ein größeres Molekulargewicht derselben wahrscheinlich und zwar kommen, wie wir sahen, auf 12 Mol. $(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2)$ 3 bis 4 Mol. des betreffenden Salzes. Beim Mesobromat-, Phosphat- und Arseniatsodalith ist dieses Verhältnis = 12 : 1. Mag dieses Verhältnis sich bei anderen Sodalithen wiederholen oder auch nicht wiederholen und überhaupt nur nicht sein, so wollen wir doch, um den Vergleich desselben bei verschiedenen Sodalithen zu erleichtern, die Molekulargewichte der letzteren bis zu dieser Zahl, so weit möglich, vergrößern. Wir erhalten folgende Formelnreihe:



¹ Vor kurzem ist es mir gelungen, auf experimentellem Wege zu beweisen, daß die Natriumnephelinhydratmolekel verdreifacht werden muß. Die betreffenden Versuche sollen in nächster Zeit mitgeteilt werden.

² Erhalten von LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 961 ff.



Das Verhältnis der Zahl der Natriumatome im hinzuaddierten Salze zu der Zahl der Silikatmolekeln ($\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) ist, zwei Fälle ausgenommen, entweder 12 : 8 oder 12 : 6. Diese Konstanz des stattfindenden Verhältnisses spricht sehr dafür, daß wir es nicht mit Gemengen, sondern mit wirklichen chemischen Individuen zu thun haben. Innerhalb einzelner, durch Klammern gesonderter Gruppen ist eine gewisse Beziehung zwischen der Menge des hinzuaddierten Salzes und dem Atomgewichte des säurebildenden Elementes nicht zu verkennen: je größer das letztere, um so weniger Salz addiert sich im allgemeinen zum Natronnephelin hinzu; so addiert sich weniger wolframsauren, als molybdänsauren, weniger selen- und chromsauren, als schwefelsauren, weniger selenigsauren, als schwefligsauren Natron, weniger Natriumjodith, als -chlorid, während das -bromid in der Mitte zwischen beiden steht (vergl. No. 5). In anderen Fällen bleibt die Menge des hinzuaddierten Salzes dieselbe, auch wenn das Atomgewicht wächst, niemals ist sie jedoch höher, als die Menge eines homologen Salzes mit einem niederen Atomgewichte. Eine Ausnahme bildet das Fluornatrium, das, unter sonst gleichen Bedingungen, mit dem Natronnephelin gar nicht vereinigt werden kann.

¹ Erhalten von LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 585.

² " " " " " (1885), 960.

Vergleicht man den Wassergehalt der in Sodalithen enthaltenen Salze mit demjenigen der entsprechenden Sodalithe selbst, so ergibt sich, daß beide annähernd einander parallel laufen: je wasserreicher das Natronsalz, desto wasserreicher ist der betreffende Sodalith, — obgleich nicht ohne Ausnahmen. — Da nur diejenigen Sodalithe einen Wassergehalt aufweisen, deren additives Glied für sich wasserhaltig ist,¹ so ist wahrscheinlich alles Wasser der Sodalithe als Krystallwasser aufzufassen.

Alle diese Ergebnisse beziehen sich nur auf die künstlichen, in stark alkalischen Lösungen aus Kaolin erhaltenen, basischsten Sodalithe, während es noch eine große Anzahl natürlicher, sowie künstlicher Sodalithe giebt, die einen höheren Kieselsäuregehalt und auch einen höheren Salzgehalt aufweisen. Ich verweise hier auf den von LEMBERG² analysierten Cancrinit von Brevik, dann auf die künstlich aus Skapolith, Prehnit und Scolecit indirekt erhaltenen Carbonat-sodalithe.³

Die Konzentration der einwirkenden Lösung ist auf das entstehende Produkt nicht ohne Einfluss. Verdünntere oder NaOH ärmere Lösungen begünstigen die Bildung wasserärmerer resp. salzreicherer Sodalithe.

In verdünnten Lösungen erfolgt die Krystallisation der letzteren im allgemeinen leichter, als in konzentrierten.

II. Experimentelles zur Frage über die Kaolinbildung.

Die Kaolinbildung kommt in der Natur durch Einwirkung kohlen-säurehaltiger Gewässer auf die Thonerdesilikate zu stande. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich dieser Prozeß nur sehr langsam. Kohlensäure bei einer höheren Temperatur auf Silika einwirken zu lassen, ist mit gar nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Rasch wirkende Ersatzmittel für dieselbe sind nicht leicht

¹ Der Wassergehalt der Chloridsodalithe ist wechselnd, sinkt jedoch bis unter 1%. so daß das reine Silicat möglicherweise wasserfrei ist. LEMBERG *Z. d. d. G. G.* (1883), 583. Dasselbe gilt vielleicht vom Bromid-, Jodid-, Chlorat- und Nitratsodalith.

² *Z. d. d. G. G.* (1887), 598 No. 35: 572, 580, 581.

³ Neulichst ist es mir gelungen, die Beziehungen zwischen den basischen und den sauren Carbonatsodalithen aufzudecken, und sollen die diesbezüglichen Versuche in nächster Zeit mitgeteilt werden.

zu finden. Die Mineralsäuren greifen das ganze Silikat an, während die Kohlensäure nur die starken Basen abspaltet.

Von der Überlegung ausgehend, daß die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur stärker als die Karbolsäure ist, bei erhöhter Temperatur wiederum letztere Alkalicarbonate zerlegt, also durch diese Gegenseitigkeit am nächsten in ihrer Wirkung zu der Kohlensäure steht, stellte ich folgenden Versuch an: 5 g künstlichen Kalinephelin¹ mit 150 ccm dreiprozentiger Karbolsäure 148 Stunden bei 211—213° erhitzt, ergaben das in Salzsäure nur zum Teil lösliche Produkt No. 1, offenbar ein Gemenge von unzersetzt gebliebenem Kalinephelin und neugebildetem Thon. 1.5 g des Gemenges No. 1 einer wiederholten Behandlung mit 150 ccm einprozentiger Karbolsäure während 149 Stunden bei 185—195° unterworfen, ergaben neben unzersetzt gebliebenem Kalinephelin amorphe Flocken, die durch Schlämmen, wenn nicht getrennt, so doch angereichert werden konnten. Dieselben lösten sich in verdünnter Salzsäure kaum auf, selbst nach einer 40 Minuten dauernden, in einer bedeckten Platinschale auf dem Dampfbade vorgenommenen Digestion. Ebenso wenig wurden dieselben von verdünnter Natronlauge gelöst; Flußsäure wirkte dagegen fast momentan ein, auch konzentrierte Schwefelsäure löste sie leicht auf — alles für den Kaolin charakteristische Eigenschaften. In der Phenollösung konnte nur Kalium, dagegen kein Aluminium nachgewiesen werden, selbst dann nicht, als die organische Substanz durch Eindampfen der Lösung und nachheriges Glühen zerstört wurde. Analysiert wurde ein aus Kalinephelin und neugebildetem Thon bestehendes Gemenge No. 2 im Gewichte von 0.2605 g. Das Aufschließen geschah mit Flußsäure. Zieht man die dem vorhandenen Kali entsprechende Kalinephelinmenge ab, so bleibt No. 2a zurück.

	No. 1	No. 2	No. 2a	No. 2b	No. 3	No. 3a
H ₂ O	3.13	7.52	19.80	19.56	12.80	27.11
SiO ₂	39.75	40.06	43.47	43.48	40.22	39.08
Al ₂ O ₃	32.27	33.97	36.73	36.96	34.09	33.86
K ₂ O	25.07	18.45			11.00	
	100.22	100	100	100	98.11	100

No. 2b entspricht der Formel: H₂O, Al₂O₃, 2 SiO₂ + 2 H₂O.

¹ Denselben verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.

Der Versuch wurde noch einmal mit einer konzentrierteren Karbolsäurelösung wiederholt, und zwar wurden 6 g Kalinephelin mit 15 g Karbolsäure und 150 ccm Wasser 149 Stunden bei 185—195° erhitzt, dann von neuem mit 320 ccm 6prozentiger Karbolsäure bei 196—200° 73 Stunden behandelt, dieselbe Lösung noch ein drittes und viertes Mal erneuert und 78 resp. 53 Stunden bei 181 bis 192° erhitzt. Wie die Analyse No. 3 lehrt, ist trotz viermal wiederholter Behandlung erst die Hälfte Kalium in Lösung gegangen. Zieht man die dem zurückgebliebenen Kalium entsprechende Kalinephelinmenge ab, so bleibt der Thon No. 3a zurück. Derselbe ist noch wasserreicher als der Thon No. 2a und steht dem Halloysit nahe. Von verdünnter Salzsäure und von Natronlauge wird No. 3a ebensoschwer angegriffen wie No. 2a. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein nicht unbedeutender Teil Wasser in beiden Produkten hygroskopisches Wasser ist, besonders bei der flockiggallertartigen Beschaffenheit derselben.

Jedenfalls ist auf diese Weise die Bildung eines in Salzsäure zum guten Teil unlöslichen, mit dem Kaolin nur im Wassergehalte differierenden Thones dargethan. Die Gruppe $H_2O, Al_2O_3, 2SiO_2$ ist als letzterer, einem weiteren chemischen Eingriffe sich wider-setzender Bestandteil des Kalinephelins, als eine Art Radikal aufzufassen. Die Bildung von Kaolin fände somit nicht allein in der geringen Affinität der Kohlensäure zu der Thonerde ihre Begründung.

Es ist fraglich, ob alle Silikate, deren Typus $RO, Al_2O_3, 2SiO_2$ ist, bei der Spaltung immer den Kaolin liefern würden. Nach den in der Natur sich abspielenden Prozessen zu urteilen,¹ ist z. B. die Bildung saurer Silikate unter gleichzeitiger Thonerdeabspaltung denkbar.²

Für die Erforschung der näheren Konstitution der verschiedenen Nepheline, Sodalithe etc. wäre es sehr erwünscht, wenn sich eine Methode fände, die auf eine schnellere Weise die Basenabspaltung vor sich gehen liefse. Daß im Phenol kein solch' bequemes Mittel gewonnen ist, konnte man sich eben überzeugen, und sollten noch andere, der Kohlensäure in ihrer Wirkung nahestehenden organischen

¹ Bildung von Natrolith neben Diaspor aus Sodalith: BRÖGGER. *Zeitschr. Kryst.*, 16, 52.

² Vor kurzem ist es mir gelungen, diese Möglichkeit auf experimentellem Wege zu bestätigen.

Stoffe künftig versucht werden. Vielleicht erweist sich die Glycocholsäure oder die Cholsäure, im entsprechenden Lösungsmittel angewandt, für diesen Zweck als geeignet. Beide Säuren treiben in der Siedhitze die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und es wäre eine energischere Wirkung von denselben wohl zu erwarten.

III. Einfluss der Konzentration der einwirkenden Lösungen auf den chemischen Umsatz bei den Silikaten.

1. Einwirkung verschieden konzentrierter Ätzalkalien auf Kaolin. Kaolin mit 30prozentiger Natronlauge behandelt, geht in das Silikat $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$, mit 16prozentiger dagegen in den wasserärmeren Natronnephelinhydrat: $4(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ über.¹

3 g Kaolin mit 330 ccm 0.9prozentiger Natronlauge 78 Stunden bei 200—220° behandelt, ergaben 0.0665 mm große Krystallaggregate (vielleicht Durchwachungswürfel) von basischem, in Salzsäure klar löslichen Analcim⁹ No. 1. Daneben bildeten sich wenige, an Natronnephelinhydrat erinnernde Säulchen, schwach doppelt brechende Würfel und kleine Kugeln. Ein Teil Kaolin blieb unzersetzt zurück.

No. 1a entspricht der Formel: $2\text{Na}_2\text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

	No. 1	No. 1a
H ₂ O	8.78	7.98
SiO ₂	44.26	44.00
Al ₂ O ₃	29.21	29.84
Na ₂ O	17.75	18.18
	100	100

Die Bildung saurer Silikate aus Kaolin ist nach neueren, bald mitzuteilenden Versuchen durch Thonerdeabspaltung zu erklären.

120 g Kaolin mit 330 g 47prozentiger Kalilauge 77 Stunden bei 190—210° behandelt, ergaben den amorphen, in Salzsäure klar löslichen Kalinephelin No. 2. Derselbe bildet sich noch, wenn man 37 oder auch 25prozentige Kalilauge auf Kaolin einwirken läßt.²

¹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 579; (1887) 562; vergl. auch diese Arbeit Versuche Nos. 2, 41, 43, 44 und 46.

² Vergl. LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1887), 559. Die erhaltene Menge Analcim war zu gering, so dass die Überführung derselben in den entsprechenden Leucit unterbleiben musste.

³ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1883), 587; (1885), 960.

Werden nun 5 g Kaolin mit 500 ccm einprozentiger Kalilauge behandelt, so entstehen 0.6 g 0.0114 mm langer und 0.0019 mm breiter, in Salzsäure klar löslicher Nadeln No. 3, die als leicht abhebbare Kruste die Hauptmasse des amorphen Produktes No. 4 bedecken; letzterem waren spärliche doppelt brechende Nadeln und 19.38 pCt. Kaolin beigemischt.

No. 3a entspricht der Formel: $4(K_2O, Al_2O_3, 3 SiO_2) + 15 H_2O$.

No. 4a entspricht der Formel: $K_2O, Al_2O_3, 3 SiO_2 + 2 H_2O$.

	No. 2	No. 3	No. 3a	No. 4	No. 4a
H ₂ O	0.90	15.60	15.22	8.86	8.73
SiO ₂	37.45	40.94	40.59	43.63	43.71
Al ₂ O ₃	31.95	23.15	23.00	24.72	24.75
K ₂ O	29.40	21.20	21.19	22.79	22.81
	99.70	100.89	100	100	100

No. 3 gleicht beinahe vollkommen dem von LEMBERG² aus geschmolzenem Natrolith, durch Behandlung desselben mit 20prozentiger Kaliumcarbonatlösung bei 100° erhaltenen Silikate No. 25d, und kann vielleicht ebenfalls als basisches Glied der Chabasitreihe angesehen werden.

No. 83 ist offenbar ein Kalinatrolith.

2. Einwirkung verschieden konzentrierter kieselaurer Alkalien auf Kaolin.³ Kaolin, mit im Krystallwasser geschmolzenem Na₂SiO₃, 8 H₂O behandelt, geht in den Silikatsodalith, $3(Na_2O, Al_2O_3, 2 SiO_2) + Na_2SiO_3 + 3 H_2O$, mit 15prozentiger Na₂SiO₃-Lösung dagegen in Analcim über.⁴

5 g Kaolin das eine Mal mit 50 ccm 0,6prozentiger K₂SiO₃-Lösung 384 Stunden bei 192--195° behandelt, ergaben im ersten Falle 0.0494 mm lange und 0.0038 mm breite, zum Teil zu Garben vereinigte Krystallnadeln⁵ No. 5, deren Zusammensetzung sehr nahe den von LEMBERG⁶ erhaltenen Kaliphilipsiten steht; im zweiten Falle entstand neben beträchtlichen Mengen unverändert gebliebenen Kaolins das amorphe Produkt No. 6.

No. 6a entspricht der Formel: $K_2O, Al_2O_3, 4 SiO_2 + 2 H_2O$.

² Z. d. d. G. G. (1887), 582.

³ Der Einfluss der Konzentration der einwirkenden Lösung bei der Bildung verschiedener Sodalithe aus Kaolin wurde in dem Abschnitte I besprochen.

⁴ LEMBERG. Z. d. d. G. G. (1885), 961; (1887), 559.

⁵ In Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure löslich.

⁶ Z. d. d. G. G. (1885), 987, No. 37b und No. 38a.

	No. 5	No. 6	No. 6a
H ₂ O	11.75	8.11	7.63
SiO ₂	44.90	50.75	50.85
Al ₂ O ₃	22.55	21.41	21.61
K ₂ O	20.80	19.73	19.91
	100	100	100

No. 6 stimmt gut mit den von LEMBERG¹ aus Andesin und aus Scapolith erhaltenen Kalisilikaten No. 14 und No. 20c überein.

Ähnlich wie letztere, geht No. 6 mit 500 ccm 1.2prozentiger Chlornatriumlösung 74 Stunden bei 211—213° erhitzt und dann noch einmal mit 5 g Chlornatrium, 1 g Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser 97 Stunden bei 197—199° behandelt, in das Silikat No. 7² über. Dasselbe war zum Teil in 0.01 mm großen Würfeln, zum Teil in kugeligen Krystallaggregaten ausgebildet.

No. 8 giebt die Zusammensetzung der durch Schlämmen isolierten Würfel.

No. 8a entspricht der Formel: Na₂O, Al₂O₃, 4 SiO₂ + 4 H₂O.

	No. 7	No. 8	No. 8a
H ₂ O	15.78	14.35	15.13
SiO ₂	47.07	48.30	50.42
Al ₂ O ₃	22.33	22.52	21.43
K ₂ O	3.66	3.40	
Na ₂ O	11.16	11.43	13.02
	100	100	100

5 g Kaolin, 5 g Kaliumhydroxyd und 2.64 g K₂SiO₃, das eine Mal mit 50, das andere mit 500 ccm Wasser 97 Stunden bei 190 bis 210° behandelt, ergaben im ersten Falle 0.0228 mm lange und 0.0035 mm breite Krystallnadeln und Sphaerolithkugeln No. 9, im zweiten zu Garben vereinigte 0.0475 mm lange und 0.00095 mm breite Nadeln No. 10³.

No. 9a entspricht der Formel: 2 K₂O, 2 Al₂O₃, 5 SiO₂ + 3 H₂O.

No. 10 steht nahe dem von LEMBERG⁴ aus 1 Mol. Al₂O₃ + 5 Mol. K₂SiO₃ in 10prozentiger Lösung erhaltenen Silikate No. 11, dann auch den aus Scapolith und aus Scolecit, durch Behandlung

¹ Z. d. d. G. G. (1887), 568 und 573.

² Die mit diesem sehr ähnlichen Silikate No. 14a und No. 20d erzielte LEMBERG (l. c.) durch Einwirkung gesättigter Chlornatriumlösung auf Kaliandesin bei 100°.

³ In beiden Fällen blieb ein Teil Kaolin unzersetzt zurück.

⁴ Z. d. d. G. G. (1883), 594; (1887), 571.

18prozentiger kohlensaurer Kalilösung erhaltenen Silikaten 19a und No. 24.

	No. 9	No. 9a	No. 10
H ₂ O	8.24	7.24	11.47
SiO ₂	40.47	40.21	44.18
Al ₂ O ₃	26.69	27.35	23.08
K ₂ O	24.60	25.20	21.27
	100	100	100

3. Einwirkung verschieden konzentrierter kiesel-saurer Alkalien auf Kalinephelin. Kalinephelin, mit einer sehr konzentrierten Lösung, deren Zusammensetzung durch die Formel K₂SiO₃, 8 H₂O ausgedrückt werden kann, behandelt, unterliegt kaum einer Veränderung.¹

6.4 g Kalinephelin No. 2 mit 340 ccm einprozentiger K₂SiO₃-Lösung 168 Stunden bei 192—195° behandelt,² ergeben bis 0.0152 mm lange und 0.0038 mm breite, gerade auslöschende Nadeln No. 11; in Salzsäure waren dieselben unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure löslich; entwässert, nahmen sie das verlorene Wasser unter starker Erwärmung wieder auf.

	No. 11	No. 12
H ₂ O	11.25	15.03
SiO ₂	46.88	49.17
Al ₂ O ₃	22.00	22.20
K ₂ O	19.87	3.38
Na ₂ O		10.22
	100	100

Die Zusammensetzung No. 11 entspricht dem von LEMBERG³ erhaltenen Kalilaumontite. Analog dem letzteren wandelt sich No. 11 nach 14tägiger Behandlung auf dem Dampfbade mit gesättigter Chlornatriumlösung in das Silikat No. 12. Die ursprüngliche Krystallform bleibt dabei unverändert erhalten.

3 g Kalinephelin No. 2 und 2 g K₂O, 2 SiO₂, einmal mit 50, das andere Mal mit 340 ccm Wasser 171 Stunden bei 187—192° behandelt, ergaben im ersten Falle 0.126 mm lange und 0.024 mm breite Krystallnadeln No. 13, denen etwas unzersetzt geblieben

¹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 966, No. 7b.

² Die Umsetzung ist nur dann vollständig, wenn der Kalinephelin auf einen Platinetagen in dünner Schicht ausgebreitet wird.

³ *Z. d. d. G. G.* (1885), 986, No. 35b.

Kalinephelin beigemischt war; in der verdünnteren Lösung blieb der Kalinephelin zum größten Teil unverändert. Die Analyse No. 14 bezieht sich auf ein Gemenge des letzteren mit einem neugebildeten, amorphen, sauren Kalisilikate, dessen Natur bei der Unmöglichkeit, denselben zu isolieren, nicht näher ermittelt werden konnte.

	No. 13	No. 14.
H ₂ O	5.08	1.45
SiO ₂	55.66	40.41
Al ₂ O ₃	20.35	30.40
K ₂ O	18.91	27.74
	100	100

4. Umwandlung von Leucit in Analcim in verdünnter Lösung.¹ 5 g (aus einer vesuvischen Leucitlava² durch Kaliumquecksilberjodid isolierten) Leucits No. 15 mit 3.75 g Chlornatrium, 1.25 g Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser 170 Stunden bei 193 bis 201° behandelt, ergaben das amorphe Produkt No. 16.

No. 16a entspricht der Formel: Na₂O, Al₂O₃, 4 SiO₂ + 2 H₂O.

	No. 15	No. 16	No. 16a
H ₂ O	0.96	8.55	8.18
SiO ₂	54.45	53.96	54.55
Al ₂ O ₃	23.40	23.40	23.18
CaO	0.10		
K ₂ O	20.80	0.23	
Na ₂ O	0.25	13.86	14.09
R ³	0.75		
	100.71	100	100

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß, wenn eine Leucitlava sich ins Meerwasser ergießt, die Analcimisierung der Leucite gar nicht so langer Perioden bedarf, besonders da das ausgeschiedene Kali gleich fortgeführt und so eine etwaige Rückbildung von Leucit verhindert wird. Es wäre sehr wichtig, solche ins Meer versenkte Leucitlaven von bekanntem Ausbruchdatum einer chemischen Prüfung zu unterziehen. Man könnte sich so ein Urteil über die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes bei natürlichen Mineralumwandlungen verschaffen.⁴

¹ Vergl. die in konz. Lösung ausgeführten Versuche von LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1876), 537 ff.

² Ich verdanke dieselbe der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG. ³ R = Rückstand in HCl unlöslich.

⁴ Vorausgesetzt, daß die umgewandelten Minerale durch Wellenschlag nicht fortgeschlemmt werden.

5. Rückbildung von Leucit aus Analcim in verdünnter Lösung.¹ No. 17. Analcim von der Seifser Alp in Tirol.

3.4 g desselben mit 0.85 g Kaliumcarbonat, 2.55 g Chlorkalium und 340 ccm Wasser 170 Stunden bei 193—201° behandelt, ergaben das amorphe Produkt No. 18. Dasselbe ist ein nahezu aus gleichen Teilen bestehendes Gemenge von Leucit und von unzersetztem gebliebenem Analcim.

	No. 17	No. 18
H ₂ O	9.30	5.19
SiO ₂	56.63 ²	58.31
Al ₂ O ₃	20.50	20.88
K ₂ O		8.86
Na ₂ O	12.62	6.76
R ³	0.95	
	100	100

6. Umwandlungen des Kalichabasits. 13 g Chabasit von Nalsö (Farôer) drei Tage⁴ auf dem Dampfbade mit 300 ccm 23prozentiger Chlorkaliumlösung behandelt und dann noch mit 140 ccm gesättigter Chlorkaliumlösung 48 Stunden bei 185—205° erhitzt gehen in den Kalichabasit No. 19 über.⁵

6.2 g des letzteren mit 300 ccm 24prozentiger Chlornatriumlösung 7 Tage⁶ auf dem Dampfbade behandelt, gingen in den Natrochabasit No. 20 über.⁷

4 g Kalichabasit mit 2.55 g Chlornatrium, 0.85 g Natriumcarbonat und 340 ccm Wasser 138 Stunden bei 166—176° behandelt, ergaben 0.004 mm große, doppelt brechende Würfel von Analcim No. 21.

In einer konzentrierten Lösung bildet sich nach LEMBERG (l. c. 974) gleichfalls Analcim, nur nicht krystallinisch.

¹ Vergl. die von LEMBERG in konz. Lösung ausgeführten Versuche. *Z. d. d. G. G.* (1876), 538 ff.

² Der etwas zu hoch ausgefallene SiO₂-Gehalt erklärt sich vielleicht durch geringe Beimengung von amorpher Kieselsäure. Es spaltet nämlich der Analcim 5 Minuten lang mit 5prozentiger Na₂CO₃-Lösung auf dem Dampfbade behandelt merkliche Mengen Kieselsäure ab, eine Eigenschaft, die beispielsweise der ungarischen Halbopal zukommt.

³ Rückstand in Salzsäure unlöslich.

⁴ Die einwirkende Lösung wurde täglich erneuert.

⁵ Die Chabasitkörner blieben eckig und doppelt brechend.

⁶ Die Lösung wurde mehrmals erneuert.

⁷ Vergl. LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1885), 973, No. 16b.

	No. 19	No. 20	No. 21
H ₂ O	16.70	20.10	8.97
SiO ₂	47.04	48.34	53.28
Al ₂ O ₃	18.95	19.76	23.63
K ₂ O	17.31		
Na ₂ O		11.80	14.12
	100	100	100

7. Einwirkung verdünnter Kalicarbonatlösung auf Sulfatsodalith. Nach LEMBERG¹ geht der hydrochemisch dargestellte Sulfatsodalith, mit 30prozentiger Kaliumcarbonatlösung behandelt, in den Kalinephelin über.

3 g Sulfatsodalith No. 18 mit 500 ccm einprozentiger kohlenaurer Kalilösung 138 Stunden bei 166—176° behandelt, ergaben es aus lauter Globuliten, Margariten, Longuliten und kleinen Kugeln bestehende Produkt No. 22, welches nach neueren, bald mitzuteilenden Versuchen kein gemischter Kalinatronsulfatsodalith, sondern eine Menge ist.

Es wurde bei diesem Vorgange beinahe die Hälfte Natrium durch Kalium ersetzt und gleichzeitig nur ein Drittel Natriumsulfat ausgeschieden.

Der Wassergehalt blieb unverändert.

	No. 22
H ₂ O	5.30
SiO ₂	35.65
Al ₂ O ₃	30.35
K ₂ O	11.59
Na ₂ O	9.35
Na ₂ SO ₄	7.49
	99.73

8. Schlufsbetrachtungen. Allgemeine Regeln über den Einfluß der Konzentration der einwirkenden Lösung auf die Zusammensetzung der sich bildenden Silikate lassen sich zur Zeit bei einer geringen Zahl von Versuchen nicht aufstellen, jedenfalls scheint, nach vorliegendem zu urteilen, dieser Einfluß meist nicht gering zu sein: einmal wird in stark verdünnten Lösungen nur der Wassergehalt der entstehenden Produkte verändert, und zwar oft erhöht, das andere Mal nimmt der chemische Umsatz einen total verschiedenen Verlauf, als in konzentrierten Lösungen. — In kieselsauren

¹ Z. d. d. G. G. (1885), 967, No. 9a.

Alkali führenden Lösungen nimmt die Acidität des entstehenden Produktes mit der Verdünnung zu.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen mit Verdünnung ab.

Verdünnte Lösungen begünstigen die Krystallisation der stehenden Produkte.

Ohne Einfluss ist die Verdünnung gewesen bei der Umwandlung von Leucit in Analcim, sowie bei der Rückbildung des erstgenannten aus dem letzteren.

IV. Umwandlungen des Korunds und des Diaspors.

Die zahlreichen, besonders von GENTH¹ beobachteten Pseudomorphosen von Korund sprechen für eine verhältnismäßig leichte Umwandelbarkeit desselben. Es war deshalb geboten, die aus der Beobachtung der Natur gezogenen Schlüsse durch Versuche zu bestätigen.

Zur Verwendung gelangte der vorher mit Flußsäure und Salpetersäure behandelte Korund² aus den Barsowitblöcken³ vom Ural No

	No. 1
Glühverlust	0.30
Al ₂ O ₃	99.63
Def.	0.07
	<hr/>
	100

Derselbe, einen Monat auf dem Dampfbade mit destilliertem Wasser in einem Silbergefäß behandelt, nahm 1.19 pCt. Wasser auf, wovon 0.19 pCt. erst in der Weißglühhitze ausgetrieben werden konnten.

Um die Hydratation zu beschleunigen, wurde No. 1 24 Stunden mit destilliertem Wasser im Platindigestor bei 225—230°C behandelt, wobei 4.53 pCt. Wasser aufgenommen wurden. Der Korund

¹ *Journ. pr. Chem.* (1874), 9, 49.

² Die Behandlung mit Flußsäure wurde mit dem im Achatmörser fein pulverten Korunde noch einmal wiederholt, um die vom Mörser stammende Kieselsäure zu entfernen.

³ Eine Anzahl Proben derselben verdanke ich der Freundlichkeit des Professor Dr. C. SCHMIDT und des Herrn Dr. LÖSCH, Konservator der Sammlung der K. Bergakad. zu St. Petersburg.

stark zusammengebacken, blieb aber in Salzsäure unlöslich. Von unentwickelten Krystallen war nichts zu sehen. Einer weiteren Einwirkung von Wasser während 336 Stunden bei derselben Temperatur, wie früher, ausgesetzt, änderte sich derselbe wenig und backte nicht mehr zusammen. Der Wassergehalt betrug nunmehr 5.14 pCt., also genau ein Drittel des im Diaspor enthaltenen Wassers. Von diesen 14 pCt. Wasser wurde im Exsiccator auch nach zweiwöchentlichem Liegen garnichts an Schwefelsäure abgegeben; 20 Minuten bei 105—106.5° erhitzt, blieb das Produkt ebenfalls unverändert; erst, nachdem es ebensolange bei 198—203° erhitzt wurde, gingen 0.2 pCt. Wasser verloren. Parallelversuche mit Diaspor ergaben im Exsiccator einen Verlust, dagegen bei 105° gingen 0.42 pCt. und bei 198° weitere 87 pCt. Wasser fort. Ein Teil Wasser im Diaspor ist energischer gebunden, als der übrige Rest, und dieser Teil ist es wahrscheinlich, der so leicht vom Korund gebunden und auch bei erhöhter Temperatur nicht fest zurückgehalten wird. — Der Versuch beweist, daß der Korund gegenüber Mineralsäuren so widerstandsfähige Korund schon durch bloßes Wasser angegriffen wird, und zeigt die Möglichkeit der bis jetzt schwer erklärlichen¹ Diasporbildung auf diesem Wege.²

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei einer niedrigeren Temperatur sich mehr Wasser mit dem Korund vereinigen ließe. Die Tatsache, daß bei 230° nur ein Drittel des im Diaspor enthaltenen Wassers zum Korunde sich addiert, legt die Vermutung nahe, daß diese Wassermenge eine besondere Rolle im Diaspor spielt, und wäre dann das Molekulargewicht des letzteren im mindesten zu verdreifachen.

Alkalische Lösung begünstigt nicht die Hydratation des Korundes: 36 Stunden mit 20 ccm einprozentigen kohlensauren Natrons bei 25—235° behandelt, nahm derselbe nur 3.96 pCt. Wasser auf, backte hierbei stark zusammen und färbte sich fleischfarbig.

Eine halbe Stunde der Rotglühhitze oder der Weißglühhitze ausgesetzt, verliert der Korund die Fähigkeit, sich mit Wasser zu hydratisieren.

No. 2. 2 g eine Stunde lang rotgeglühten Korunds mit 4.2 g O, 2SiO₂ und 50 ccm Wasser 171 Stunden bei 185—192°

¹ ROTH, *Allgem. u. chem. Geol.* 1, 557.

² Über andere Möglichkeiten der Diasporbildung vergl. BISCHOFF, 1. Aufl. 2164; LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1888), 653, BRÖGGER, *Zeitschr. Kryst.* 16, 53; MANX und PISANI (1863), *Ann. Chim. Phys.* 67, 350.

behandelt. Das stark zusammengebackene Produkt wurde mit Flusssäure aufgeschlossen, da es von Salzsäure sehr wenig angegriffen wird. Das Verhältnis von Thonerde zum Kali ist grösser als 1, der Überschuss an Thonerde rührt vom zum Teil in Lösung gegangenen Korunde her, was um so wahrscheinlicher ist, als in saurer Lösung dieses Verhältnis nahe 1 : 1 ist.¹

No. 2a. Die Zusammensetzung des erhaltenen Silikates nach Abzug des mitgelösten Korundes.

No. 2b. Die Zusammensetzung des Orthoklases.

	No. 2	No. 2a	No. 2b
H ₂ O	0.75		
SiO ₂	29.82	64.61	64.72
Al ₂ O ₃	14.25	18.42	18.35
K ₂ O	7.83	16.97	16.93
Korund	47.35		
	100	100	100

Bei der überaus grossen Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung von No. 2a und von Orthoklas, und in Angesicht der fast absoluten Unlöslichkeit des ersteren in Salzsäure, scheint es in No. 2a trotz des Mangels einer Krystallform ein wirkliches K-feldspath vorzuliegen. Die Vermutung GENTHS, dass die mit dem Korund vergesellschafteten Feldspäthe dem letzteren seinen Ursprung zu verdanken haben, gewinnt dadurch nicht wenig an Wahrscheinlichkeit. Nächstens sollen Versuche mit nicht geglühtem Korund ausgeführt werden, und vielleicht setzt sich letzterer noch rasch mit Kalisilikaten um als der geglühte. Der in dem Gemenge No. 2 0.75 pCt. betragende Wassergehalt gehört wahrscheinlich dem Korund. Die in vorliegendem Versuche angewandte Menge kieselsauren Kalis war gerade ausreichend, um mit dem Korunde den Kalinephelin zu bilden; indessen ist die in anderen Fällen wiederholt beobachtete Neigung zur Bildung saurer Silikate, bei der Anwendung von mäßig konzentrierten Lösungen, auch hier zum Vorschein gekommen.

Werden 2 g ungeglühten Korunds mit 3.58 g Na₂O, 2SiO₂ und 50 ccm Wasser 96 Stunden bei 210 bis 230° behandelt,² so bil-

¹ Nach einer längeren und wiederholten Behandlung auf dem Dampfbade mit Salzsäure gingen 0.63 pCt. K₂O und 0.75 pCt. Al₂O₃ in Lösung.

² Die Temperatur stieg kurze Zeit durch einen Unfall auf 265° und fiel darauf auf 195°. Beim Abkühlen liess der Bleiverschluss nach und das geschlossene Wasser verdampfte.

sich unter starkem Zusammenbacken das aus unregelmäßigen Körnern bestehende, in Salzsäure lösliche Produkt No. 3. Zieht man von letzterem Gemenge den Korund ab, so bleibt ein Analcim ähnliches Silikat No. 3a zurück (oder auch ein Gemenge).

	No. 3	No. 3a
H ₂ O	2.57	9.05
SiO ₂	16.11	56.75
Al ₂ O ₃	6.04	21.27
K ₂ O		
Na ₂ O	3.67	12.93
Korund	71.61 ¹	
	100	100

Das Plus an Wasser in No. 3 gehört wahrscheinlich dem Korund, der sich ja leicht in wässriger Lösung hydratisieren kann.

Eine Natronsilikatlösung wirkt somit anders auf den Korund ein, als die entsprechende Kalisilikatlösung. Der Analogie nach mit letzterer konnte man eher einen Albit erwarten. Andererseits mag auch der ungeglühte Korund ein anderes Verhalten aufweisen, als der geglühte; diese Frage kann erst durch künftige Versuche entschieden werden.

Der zu nachstehenden Versuchen benutzte, blättrige, hellbraun gefärbte Diaspor stammt von Kossoibrod bei Ekaterinenburg im Ural her. Zur Reinigung von fremden Beimengungen wurde derselbe fein gepulvert, mit Flußsäure auf dem Dampfbade digeriert, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, mit verdünnter Salzsäure viermal ausgekocht (bis die abgegossene Flüssigkeit farblos erschien), auf dem Saugfilter mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Der so behandelte Diaspor No. 4 war schön weiß, seidenglänzend und enthielt weder Eisen, Kalk, Magnesia, noch Phosphorsäure.

No. 4a entspricht der Formel: Al₂O₃, H₂O.

	No. 4	No. 4a
H ₂ O	15.00	15.0
Al ₂ O ₃	85.16	85.0
	100.16	100

Wird der Diaspor No. 4 mit destilliertem Wasser 104 Stunden bei 192—210° erhitzt, so findet weder Abgabe noch Aufnahme von Wasser statt, der Diaspor bleibt unverändert.

¹ Circa 13pCt. desselben lösten sich in Flußsäure und Schwefelsäure auf.

2.3 g Diaspor mit 4.2 g K_2O , $2SiO_2$ und 50 ccm Wasser 96 Stunden bei 210—230 behandelt,¹ wurden nur zum Teil umgesetzt, während 51.02% Diaspor noch unverändert zurückgeblieben sind. Der umgewandelte Teil war sehr stark zusammengebacken und enthielt sehr schön ausgebildete, in Salzsäure lösliche Krystalle eingeschlossen. Letztere unter gekreuzten Nikols betrachtet, löschten das Licht in der Zone P/M schief aus und zeigten eine Kombination ∞P , $\infty \bar{P}$, ∞P , $\infty \bar{P}$. Zu fest eingebettet, um mechanisch isoliert zu werden, mußten dieselben zur Analyse leider mit der übrigen amorphen Masse im Mörser zerstampft und zerrieben werden.

No. 5 ergibt die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Anteils, der 29.51% des Gemenges ausmachte.

No. 5a entspricht der Formel $K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2 + 3H_2O$.

No. 6 ergibt die Zusammensetzung des in Flufssäure löslichen Anteils der 19.47% des Gemenges ausmachte.

No. 6a entspricht der Formel: $K_2O, Al_2O_3, 3SiO_2$.

	No. 5	No. 5a	No. 6	No. 6a
H_2O	9.15	8.85		
SiO_2	57.78	59.02	49.21	47.87
Al_2O_3	17.28	16.72	26.32	27.13
K_2O	15.79	15.41	24.47	25.00
	100	100	100	100

Nachdem Nr. 5 durch Salzsäure getrennt war, wurde der Wassergehalt im zurückgebliebenen Rest bestimmt und zu 8.20% gefunden; da dem vorhandenen Diaspor nur 7.65% Wasser entsprechen, so bleiben 0.55% Wasser für No. 6 nach.

Jedenfalls ersieht man schon jetzt, daß der Korund und der Diaspor, sonst gleicher Behandlung unterworfen, total verschiedene Umsetzungsprodukte ergeben, die gleichfalls mit den von LEMBERG² erhaltenen stark differieren.

2.3 g Diaspor mit 15.66 g Na_2O , SiO_2 , $8H_2O$, 2.85 g amorpher Kieselsäure und 150 ccm Wasser 144 Stunden bei 213—219° erhitzt, ergaben das aus lauter doppelt brechenden, in Salzsäure löslichen runden Körnern bestehende³ Produkt No. 7.

¹ Durch einen Unfall schwankte die Temperatur kurze Zeit zwischen 195 bis 265°. Beim Abkühlen verdampfte ein Teil des Wassers aus dem Digestor.

² Z. d. d. G. G. (1876), 570; (1885), 992.

³ Vereinzelt konnten sechsseitige Umrisse nachgewiesen werden.

	No. 7	No. 7a
H ₂ O	8.26	8.39
SiO ₂	62.82	62.94
Al ₂ O ₃	17.92	17.83
Na ₂ O	11.00	10.84
	<u>100</u>	<u>100</u>

40.27% Diaspor blieben unverändert zurück.

No. 7a entspricht der Formel: $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$.

No. 7 kann als kieselsäurereichster Alalcim¹ aufgefasst werden.

Im Vorliegenden sollte nur die leichte Umwandelbarkeit von Korund und Diaspor gezeigt werden. Die erhaltenen Produkte bedürfen einer weiteren Kontrolle und Sichtung. Nächstens sollen die so viel versprechenden Versuche weiter fortgeführt werden.

V. Über Sulfoferrite.

Bei der künstlichen Darstellung des Sulfidsodalithes No. 34 bildeten sich in geringer Menge, als Nebenprodukt, schwarzbraune Kryställchen, in denen das Natriumeisensulfid vermutet wurde. Im Nachstehenden ist die Darstellung desselben unter sonst ähnlichen Umständen in größerem Maßstabe versucht.

Es wurden 6 g Natriumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff übersättigt und mit 2.77 g Eisenoxydhydrat und 40 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 195–200° erhitzt. Das Produkt No. 1² bestand aus luftbeständigen, winzigen, violettbraunen, schwach metallglänzenden, im durchfallenden Lichte mit schmutzig-grüner Farbe durchsichtigen, doppelthrechenden Krystallnadeln, daneben auch trichitartig gebogenen Margariten. In verdünnter Salzsäure lösten sich dieselben schon in der Kälte, unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung, leicht auf; zusammengedrückt zeigten sie einen gut ausgesprochenen Metallglanz. Größere, und zwar 0.019 mm lange und 0.00076 mm breite Krystallnadeln No. 2 werden erhalten, wenn man 10 g mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxyd mit 3.17 g Eisenoxydhydrat und 45 ccm Wasser 79 Stunden bei 190–200° erhitzt.

¹ LEMBERG. *Z. d. d. G. G.* (1885), 989.

² R. SCHNEIDER (*Pogg. Ann.* 138, 299) erhielt Natriumeisensulfid durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Soda, Eisenpulver und Schwefel und nachheriges Behandeln der Schmelze mit destilliertem Wasser.

	No. 1	No. 2	No. 2 a
H ₂ O	20.85 ¹	20.36 ²	20.11
Na	13.02	12.99	12.85
Fe	29.79	30.61	31.28
S als H ₂ S	24.16	25.11	26.82
S als solcher	12.18	10.78	8.94
	36.34	35.89	35.76
	100	99.85	100

No. 2 a entspricht der Formel: Na₂S, Fe₃S₃ + 4H₂O.

Zur Wasserbestimmung wurde No. 2 mit chromsaurem Blei vermengt und erhitzt, das übergehende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Schwefelgehalt wurde auf dreierlei Weise bestimmt: eine Portion wurde mit salpetersaurem Kali und Kaliumhydroxyd geschmolzen und so der Gesamtschwefel zu 35.61 % gefunden; eine andere Portion wurde mit Salzsäure zersetzt, der abgeschiedene Schwefel mit salpetersaurem Kali und Kaliumhydroxyd in Kaliumsulfat übergeführt, der als Schwefelwasserstoff entweichende wurde in vorgelegter ammoniakalischer Silbernitratlösung aufgefangen. Um Oxydationen zu vermeiden, wurde die Luft vor dem Versuche aus dem Destillationsapparate durch Kohlensäure ausgetrieben. Auch während des Versuches ging ein Kohlensäurestrom hindurch, um den Übergang von Schwefelwasserstoff zu erleichtern.

In der Natur ist die Möglichkeit einer Natriumsulfoferritbildung nicht selten gegeben, besonders in den Nosean und Hauyn führenden Gesteinen. Nosean und Hauyn geben an das Sickerwasser das Natriumsulfat ab; trifft letzteres mit reduzierenden Stoffen zusammen, so entsteht Schwefelnatrium, das sich mit Eisenoxyd zu Na₂S, Fe₃S₃ + 4H₂O umsetzen kann. Die schwarzbraunen inneren Säume der Noseankrystalle, welche sich bei starker Vergrößerung in Krystallnadeln und Punkte auflösen lassen,³ sind vielleicht nichts anderes, als Natriumeisensulfid. Nach VOGELSANG zeigen diese Nadeln bei günstiger auffallender Beleuchtung immer einen „goldig funkelnden Metallreflex“ — eine für Sulfoferritsalze charakteristische Eigenschaft. Unverkennbar ist zuweilen eine Umwandlung derselben in rötlich-braunes amorphes Eisenoxydhydrat. Für die gleichzeitige Möglichkeit einer Schwefelnatriumabsplattung aus dem den Noseanen

¹ Aus der Differenz.

² Außerdem wurden im Exsiccator 0.49 % H₂O an Schwefelsäure abgegeben.

³ VOGELSANG, *Über die natürlichen Ultramarinverbindungen*. Bonn. (1874), 20.

beigemengten Sulfidsoalith scheint die von VOGELSA NG (31, 1. c) gemachte Beobachtung, daß einer Bläuung beim Erhitzen im Gebläsefeuer meist diejenigen Noseane unterliegen, an denen eine schwärzliche Färbung nicht auftritt, sehr zu sprechen, da ja bei schwärzlich gefärbten Noseanen das die Blaufärbung bedingende Schwefelnatrium schon durch das Eisen in Anspruch genommen ist. Durch schwache Säuren läßt sich das schwarze Pigment in der Kälte nicht extrahieren, doch sind die betreffenden Beobachtungen unsicher (l. c. 34, 35).¹ Im Endresultate hält VOGELSA NG (35) diese schwarzbraune Substanz nicht für Schwefel-, sondern für eine Sauerstoffverbindung des Eisens von der Zusammensetzung des Magneteisens,² während und nach der Abscheidung des Noseans durch Umsetzung der flüchtigen Chlorverbindungen entstanden sein soll. Durch sekundäre Affektion der letzteren wird auch der Chlorgehalt der Noseane gedeutet. Ohne mich auf eine Kritik dieser Ansichten VOGELSA NG einzulassen, überlasse ich die endgültige Entscheidung der so interessanten Frage einem künftigen mikrochemischen Experimente.

Versuche, ein der Natriumverbindung entsprechendes Kaliumeisensulfid auf nassem Wege zu erhalten, führten nicht zum Ziele; das erlangte violettbraune, metallglänzende Produkt No. 3 war auch nicht mehr krystallinisch. Zur Darstellung desselben wurden 4 g Kaliumhydroxyd mit 3.17 g Eisenoxydhydrat und 40 ccm Wasser 76 Stunden lang bei 195—200° erhitzt. Im Exsiccator verlor No. 3 2.09% Wasser.

	No. 3	No. 3 a
H ₂ O	27.47 ³	27.09
K	15.53	16.00
Fe	30.84	30.64
S	26.16	26.27
	$\left\{ \begin{array}{l} 5.48 \text{ als H}_2\text{S} \\ 20.68 \text{ als S} \end{array} \right.$	
	100	100

No. 3 a entspricht der Formel $3\text{K}_2\text{S}, \text{Fe}_3\text{S}_9 + 22\text{H}_2\text{O}$.

Werden 4 g Eisenoxydhydrat, 10 g MgSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$, 3 g mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser

¹ Übrigens dürfte eine größere Widerstandsfähigkeit des natürlichen Eisensulfids nicht auffallen.

² Auch HUBBARD (*Tsch. Min. Mitt.* [1887], 8, 366) hält dieselbe für Magnetit. MIERISCH (*Tsch. Min. Mitt.* [1887], 8, 171), vermutet in derselben Schwefelmetalle, vielleicht Eisenkies.

³ Aus dem Verlust bestimmt.

79 Stunden bei 190—200° erhitzt, so bildet sich ein schwarz amorphes, nach dem Zusammenpressen Metallglanz aufweisend. Produkt No. 4, welches sich in kalter, verdünnter, sowie konzentrierter Salzsäure langsam, in heißer dagegen rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung löst; im Exsiccator giebt dasselbe 0.75% Wasser an Schwefelsäure ab. Von beigemengtem basischem Magnesiumsulfat wurde No. 4 durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser¹ getrennt.

No. 4a entspricht der Formel $Mg(OH)_2, Fe_2S_3 + 2H_2O$.

	No. 4	No. 4 a
H ₂ O	16.39	17.89
Mg	8.36	7.95
Fe	38.00	37.08
S	31.08	31.79
O	5.57	5.29
	99.40	100

Das Produkt No. 4 hat vielleicht auch ein geologisches Interesse. 1872 beschrieb LEMBERG² Predazzite, die durch ein schwarzes Pigment dunkel gefärbt waren. LEMBERG wies nach, daß diese Färbung nicht durch organische Substanz, sondern durch fein verteilte Schwefeleisen hervorgerufen wird, und zwar ist das Eisensulfid nicht Pyrit, sondern entweder Magnetkies oder einfach Schwefeleisen, da es durch sehr verdünnte kalte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt wird. Durch den Verwitterungsprozeß sowie beim Erhitzen über der Lampe gehen die schwarzen Körnchen in braunes Eisenoxyd über; außerdem bewies LEMBERG, daß die selben nicht im Calcit, sondern im Brucit konzentriert sind. Es ist nun möglich, daß dieses Schwefeleisen nicht mechanisch, sondern chemisch, mit einem Teil Magnesiumhydroxyd verbunden, als ein Magnesiumoxydsulfoferrit dem letzteren beigemischt ist. Dank der Zuvorkommenheit des Herrn Professor Dr. LEMBERG bin ich in der Lage gewesen dieses schwarze Pigment in einer stark mit Silikaten (Olivin) vermengten Brucitprobe zu untersuchen. Bei der Behandlung derselben mit kalter, verdünnter (1:20) Salzsäure ging unter geringer Schwefelwasserstoffentwicklung etwas Eisen in Lösung, doch blieb die schwarze Färbung erhalten. Dieselbe Probe, mit heißem Wasser so lange gewaschen, als noch eine saure Reaktion

¹ Sonst ist Salmiaklösung zur Trennung noch geeigneter.

² Z. d. d. G., (1872), 243 und 279.

zu erkennen war, und dann drei Stunden auf dem Danpfbade mit Silbersulfatlösung gekocht, gab kein Eisen an letztere ab, wohl aber Magnesium, das ebensogut dem Magnesiumhydroxyd als dem Olivin entstammen konnte. Das künstliche Produkt No. 4, mit Silbersulfatlösung gekocht, liefs schon nach Verlauf von ein paar Minuten Eisenoxydul und Magnesia in der Lösung erkennen, verhielt sich also verschieden, es wurde aber andererseits mit Salzsäure vorher nicht ausgezogen, wie das natürliche Produkt. Diese Versuche sind deshalb nicht maßgebend. Eine Entscheidung dieser Frage wird erst möglich, wenn es gelingt, das schwarze Pigment zu isolieren und einer chemischen Analyse zu unterwerfen. Am geeignetsten hierzu wären vielleicht die schwarz gefärbten, silikatfreien Predazzite. Werden letztere mit Salmiaklösung gekocht, so geht zuerst Magnesiumhydroxyd, dann auch der kohlen saure Kalk in Lösung, während das Pigment unverändert zurückbleibt.

Es sollen hier noch einige Reaktionen mitgeteilt werden, die vielleicht als Wegweiser für künftigen Nachweis der Sulfoferrite in der Natur dienen können.

Das Natriumsulfoferrit, mit sauer reagierender $SbCl_3$ -Lösung behandelt, färbt sich in der Kälte sofort orange; die Kaliumverbindung, derselben Behandlung unterworfen, verändert sich sehr langsam und wird nur hellbraun, während die Magnesiumverbindung gar nicht angegriffen wird. Mit Cadmiumchloridlösung gekocht, wird das Natriumsulfoferrit gelb, die Krystallform bleibt erhalten, die Krystalle werden durchsichtig. Die Kalium-, sowie die Magnesiumverbindungen ändern sich unter diesen Bedingungen gar nicht. Mit Hülfe der Cadmiumchloridreaktion kann Natriumsulfoferrit auch im Sulfidsodalith nachgewiesen werden, indem letzterer dadurch unverändert bleibt. Kochende Manganchloridlösung wirkt auf das Kaliumeisensulfid nicht merklich ein.

VI. Basische Sulfate von Magnesium und Zink.

Wie erwähnt, bildeten sich bei der Darstellung des Magnesiumoxysulfoferrits neben letzterem wenige Krystalle eines basischen Magnesiumsulfats. Basische Magnesiumsulfate sind bis jetzt in der Natur nicht beobachtet worden, doch ist die Existenz derselben nicht unwahrscheinlich.

Werden wechselnde Mengen Magnesiumsulfat mit Natronlauge behandelt, so bleibt das entstehende Produkt unverändert dasselbe.

33 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ mit 9 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Wasser 55 Stunden lang bei $195-205^\circ$ behandelt, ergaben, nach Umwandlung in amorphes Magnesiumhydroxyd ($\frac{2}{3}$ der ganzen Ausbeute) schöne, meist zu Garben vereinigte, stark doppeltbrechende Krystallnadeln No. 1. Dieselben lösten sich kaum in kaltem und sehr wenig in heißem Wasser, wohl aber in Salzsäure auf.

No. 2. Derselbe Versuch in konzentrierter Lösung¹ bei 218° und einer Einwirkungsdauer von 31 Stunden wiederholt. Es bildete sich hauptsächlich amorphes Magnesiumhydroxyd ($\frac{6}{7}$ der ganzen Ausbeute), daneben das basische Magnesiumsulfat (No. 3). Die Krystalle desselben waren auch kleiner im Verhältnis zu No. 1.

No. 3. Der Versuch No. 2 wiederholt, mit der Abänderung, daß auf 33 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ nur 5.5 g Natriumhydroxyd genommen wurden. Die Hauptmasse des Produktes bestand aus 0.133 mm langen und 0.0016 mm breiten Nadeln des basischen Magnesiumsulfats, nur wenig von amorphem Magnesiumhydroxyd und nur in deutlichen Mengen kleiner Oktaeder von Kieserit (?) bildeten daneben.

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 3 a
MgO	52.74	53.53	53.40	53.64
SO ₃	15.38	15.43	15.30	15.33
H ₂ O	31.40	31.02	31.04	31.03
	99.52	99.98	99.74	100

No. 3 a entspricht der Formel $6Mg(OH)_2, MgSO_4 + 3H_2O$.¹

Zur Parallele wurde noch folgender Versuch ausgeführt:

Es wurden 21 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ mit 3 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser 31 Stunden bei $192-218^\circ$ erhitzt. Das Produkt No. 4 war in Krystallnadeln ausgebildet, deren größte Länge 0.11 mm betrug, bei einer Breite von 0.038 mm.

¹ Auf dieselbe Menge $MgSO_4$ und NaOH wurden 45 ccm Wasser genommen.

² Ganz dasselbe Verhältnis von Magnesiumhydroxyd zum Magnesiumsulfat weist das, oft für verunreinigtes faseriges Magnesiumhydroxyd (Brucit) gehaltene Magnesiumhexahydrocarbonat (Nemalith) auf: $6Mg(OH)_2, MgCO_3$.

	No. 4	No. 4 a
ZnO	70.32	70.74
SO ₃	18.12	17.46
H ₂ O	11.91	11.80
	<u>100.35</u>	<u>100</u>

No. 4 a entspricht der Formel $3\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{ZnSO}_4^1$.

VII. Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destilliertes Wasser, sowie durch verdünnte Natriumcarbonatlösung bei ca. 200°.

An einer größeren Reihe von Versuchen zeigte LEMBERG,² daß natürliche Gläser,³ sowie zu Glas geschmolzene Minerale bei der Einwirkung konzentrierter Alkalicarbonatlösungen leicht der Umwandlung in wasserhaltige Silikate unterliegen. Tachylyt und Palagonit wurden schon durch destilliertes Wasser hydratisiert.

Im folgenden wurde das Verhalten folgender Gläser dem destillierten Wasser gegenüber bei ca. 200° untersucht:

No. 1. Obsidian vom Ararat.⁴

No. 2. 6 g desselben mit 40 ccm Wasser 336 Stunden bei 210 bis 230° im Platindigestor erhitzt. Es tritt dabei eine geringe Abspaltung von Kieselsäure und von Kali ein.

No. 2 weitere 240 Stunden bei 225—235° mit destilliertem Wasser behandelt, änderte sich nur wenig. Der Wassergehalt betrug nunmehr 3.27 % und stieg nach einem wiederholten Erhitzen bei derselben Temperatur während 336 Stunden, also in Summa nach 912 Stunden, bis auf 4.03 %.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Obsidian, trotz des hohen Kieselsäuregehaltes und demnach einer größeren Widerstandsfähigkeit, auch in der Natur durch reines Wasser hydratisiert werden könne. Besonders leicht muß die Hydratation beim Bimstein, der dem Tagewasser größere Oberfläche bietet, erfolgen. Die meisten Bimsteine

¹ Ein dem Magnesiumtrihydrocarbonat (Hydromagnesit) entsprechendes Verhältnis.

Basische den natürlichen entsprechende Magnesiacarbonate gelang es mir bisweilen, trotz mehrerer Versuche, nicht zu erhalten.

² *Z. d. d. G. G.*, (1887), 503 ff.; (1883), 568 ff.; (1885), 1003 ff. u. a. a. O.

³ Die betreffenden Versuche wurden bei 100° ausgeführt.

⁴ Vgl. die Umwandlung desselben mit K₂CO₃-Lösung. LEMBERG l. c. 503.

sind auch wasserhaltig. Je mehr sich das Sickerwasser mit dem vom Obsidiane resp. Bimmsteine abgespaltenen Alkalisilikate sättigt, um so mehr wird die Umwandlung begünstigt.

	No. 1	No. 2
H ₂ O	0.68	3.25
SiO ₂	73.81	72.54
Al ₂ O ₃	} 15.18 ¹	14.88
Fe ₂ O ₃		
CaO	1.09	1.00
MgO	0.26	0.22
K ₂ O	3.84	} 8.11 ²
Na ₂ O	4.49	
	99.35	100

No. 3. Hyalomelan von BOBENHAUSEN,³ pechschwarz. Im Dünnschliffe war derselbe lichtkaffeebraun durchsichtig und führte doppelbrechende, nach einem Ende sich verjüngende, oft zu zwei, auch zu drei, vier und fünf sternförmig gruppierte Nadeln und kurze, nach zwei Seiten zackig ausgeschnittene Kryställchen. Beide Gebilde waren mit hellgefärbten Höfen umkreist und ringsherum mit schwarzen Fahnen versehen, deren einzelne Härchen bei starker Vergrößerung sich in spitz auslaufende Margarite auflösen ließen.

No. 4. 6 g desselben Hyalomelans mis 20 ccm Wasser 336 Stunden lang bei 210—230° erhitzt. Das Produkt war stark zusammengebacken; das Wasser reagierte deutlich alkalisch; geringe Kieselsäureabspaltung war wohl zu konstatieren; die scharfkantigen Körner waren wie abgerundet und lösten sich leicht in kochender Salzsäure sowie Salpetersäure bis auf einen kleinen Rückstand auf.

No. 4 weiter 240 Stunden bei 225—235° mit destilliertem Wasser behandelt, blieb unverändert. Das Wasser reagierte sehr schwach alkalisch. Unter dem Mikroskop waren einige, 0.002—0.004 mm grofse, Rhomboeder zu sehen, daneben wenige, farblose, doppelbrechende 0.0005 mm grofse Körner.

¹ Wovon nach LEMBERG 1.54% vorhanden sind (l. c. 503).

² Aus der Differenz.

³ Ich verdanke denselben der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. LEMBERG.

	No. 3	No. 4	No. 5
H ₂ O	1.15	7.54	7.87
SiO ₂	46.79	43.21	41.34
TiO ₂		3.09	
P ₂ O ₅	0.38	} 27.00	} 36.65
Al ₂ O ₃	19.35		
Fe ₂ O ₃	12.01		
MnO	Spur	Spur	
CaO	8.69	8.04	1.22
MgO	3.59	3.32	2.48
K ₂ O	3.07	2.81	2.73
Na ₂ O	6.05	4.99	7.71
	101.08	100	100

No. 5. 6 g des Hyalomelans No. 3 mit 25 ccm zweiprozentiger Natriumcarbonatlösung 336 Stunden bei 210—230° behandelt.¹ Das Produkt war stark zusammengebacken, es enthielt viele doppeltbrechende Calcitkörner, neben spärlichen 0.008—0.015 mm großen Kugeln und Polyedern, vielleicht von der Kombination $m O m, \infty O \infty$, von Analcim (?) — Der Wassergehalt wurde hier, sowie in allen in diesem Abschnitte angeführten Analysen direkt bestimmt.² — Da eine Trennung des ausgeschiedenen Calcium- und Magnesiumcarbonats vom Hyalomelan nicht ausführbar war, so wurde das Gemenge dieser Stoffe der Analyse unterworfen. Die Kohlensäure wurde im GEISSLERSCHEN Apparate zu 3.72% bestimmt, was 4.73% CaO entspricht. No. 5 bezieht sich auf die Zusammensetzung des umgewandelten Hyalomelans, nach Abzug von 8.45% CaCO₃. No. 5 löste sich in Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand³ auf.

Die Hydratation von Hyalomelan durch reines Wasser geht somit bei höherer Temperatur rascher von statten, als bei 100°. Die ausgeschiedenen Krystallite bleiben bei diesem Prozesse unverändert zurück. Da der hydratisierte Hyalomelan die Eigenschaft, sich in Salzsäure zu lösen, gewinnt, so eröffnet sich auf diese Weise die schon von LEMBERG⁴ hervorgehobene Möglichkeit, die Natur der in Salzsäure ungelöst bleibenden Silikate (Augite, Feldspäthe) durch die Analyse zu ermitteln.

Bei der Einwirkung von Natriumcarbonat in wässriger Lösung

¹ Vgl. die Umwandlung des Hyalomelans von MEINZEREICHEN mit 15 prozentiger Na₂CO₃-Lösung. LEMBERG, *Z. d. d. G. G.* (1883), 569, No. 5 a.

² Der Glühverlust ergibt immer kleinere Werte, wegen der Gegenwart von Eisenoxydul, welches beim Glühen sich höher oxydiert.

³ Meist amorph, neben spärlichen doppeltbrechenden Körnern.

⁴ *Z. d. d. G. G.* (1877), 503. Anm. 2.

spaltet sich vom Hyalomelan der meiste Kalk, etwas Kieselsäure dann auch etwas Kalium und wahrscheinlich auch Magnesium an. gleichzeitig tritt Natron und Wasser ein.

Wäre die leichte Umwandelbarkeit eine ausnahmslos alle Gläsern zukommende Eigenschaft, so sollte man dieselben nur in den jüngeren Gesteinen erwarten. Dennoch wurden Gläser auch in älteren Formationen, so in den Diabasen Connecticuts, Rio de Janeiro, Schwedens und Finnlands gefunden. Die Möglichkeit der Existenz widerstandsfähiger Gläser drängt sich von selbst auf, reich überzeugend sprechen außerdem folgende Versuche.

No. 6. Ein schwarzer, schwach glänzender, meist in drei nahezu zu einander senkrechten Richtungen spaltbarer Wichtisit aus dem Kirchspiele Wichty in Finnland. Derselbe bildet einen 6 cm breiten Gang im Granit. Die Spaltungsflächen waren mit einem dünnen rostfarbigen Überzuge bekleidet. Eine Kontaktwirkung war zwischen dem Granit und dem Wichtisit nicht zu bemerken, nur sah die 0.5 mm breite, unmittelbar dem Wichtisit anliegende Granitschicht feinkörnig, wie zerquetscht aus. Die im Granite so häufigen Mikrokline waren in der Kontaktschicht nicht mehr zu erkennen. Die Temperatur des durchbrechenden Gesteins mußte jedenfalls nicht sehr hoch gewesen sein. Der Wichtisit war in seiner ganzen Breite gleichmäßig ausgebildet und liefs sich, trotz vieler Mühe, an keiner Stelle durchsichtig schleifen.

6 g desselben, mit 20 ccm Wasser 576 Stunden bei 210—235° erhitzt, blieben so gut wie unverändert. In Lösung sind nur Spuren Kalium und Kieselsäure gegangen. Der Wassergehalt betrug 2.47%. Die stattgefundene geringe Wasserabnahme erklärt sich vielleicht dadurch, daß der beigemengte Limonit bei dieser Temperatur sein Wasser abgibt.

5.2 g Wichtisit mit 25 ccm zweiprozentiger Natriumcarbonatlösung 336 Stunden bei 210—230° behandelt, blieben in Salzsäure unlöslich. Der Wassergehalt betrug 2.47%. Nur spärlich haben sich weiße und farblose anisotrope Körner von 0.008—0.022 mm Durchmesser gebildet; einige derselben zeigten polygonale Umrisse und erinnerten an Analcim von der Kombination $m\ 0\ m, \infty\ 0\ \infty$. Daneben sah man wenige zu Garben und Büscheln (0.03—0.05 mm Durchmesser) vereinigte Nadeln.

Wichtisit, eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom¹ weifsgeglüht,

¹ Um die Oxydation von Eisenoxydul zu vermeiden.

rasch abgekühlt¹ und dann mit destilliertem Wasser 240 Stunden bei 225—235° behandelt, nahm 5.53 % Wasser auf.

	No. 6	No. 7
H ₂ O	2.88	4.22
SiO ₂	50.24	50.92
TiO ₂	4.24	2.59
P ₂ O ₅	0.90	0.83
Al ₂ O ₃	} 27.05	} 27.04
Fe ₂ O ₃		
MnO	Spur	Spur
CaO	5.56	5.53
MgO	3.39	3.24
K ₂ O	2.22	1.48
Na ₂ O	3.51	4.35
	99.99	100.20

No. 7. Sordawalit von Sordawala in Finnland, schwarz, stark glasglänzend; derselbe war globulitisch entglast und mit lang gestreckten, bis 0.124 mm langen und 0.02 mm breiten, der Stromrichtung parallel laufenden Poren erfüllt — ein Beweis eines einst feurigflüssigen Zustandes. Diese Poren waren immer mit einem heller gefärbten Glase umrandet und meist mit einer weißen oder hellbraunen, unter gekreuzten Nikols schwarzes Kreuz zeigenden Substanz ausgefüllt. Eine Individualisierung der letzteren war jedoch nicht wahrnehmbar. Die Sordawalitschicht No. 123 war 14 mm stark und von einer Seite stellenweise mit dünnem Calciumcarbonat-anfluge bedeckt, von der anderen grenzte dieselbe an eine 15 mm breite, dunkelgrüngraue, matte, fleckige, sphärolitisch entglaste Schicht, die von außen mit Moos bewachsen war. Der Wassergehalt der letzteren betrug 6.89 %, im übrigen stimmte ihre Zusammensetzung mit No. 7 überein.

Der Sordawalit No. 7 mit destilliertem Wasser 240 Stunden bei 225—235° behandelt, änderte sich sehr wenig: sein Wassergehalt ist auf 5.24 % gestiegen, das einwirkende Wasser nahm eine nur äußerst schwach alkalische Reaktion an.

Also auch das schon zum Teil veränderte Diabasglas widersteht einer weiteren Hydratation sehr energisch.

¹ Dafs rasch gekühlte Gläser sich rascher hydratisieren, als langsam gekühlte, wurde schon von LEMBERG gezeigt. *Z. d. d. G. G.* (1883), 572, Nos. 17 und 17 a.

Die Widerstandsfähigkeit der natürlichen Gläser den chemischen Eingriffen gegenüber scheint weniger mit dem Grade ihrer Azidität und mit der Abkühlungsgeschwindigkeit, als mit der Thatsache, dass dieselben unter Druck oder ohne Druck erstarrt sind, zusammenzuhängen. Die Gläser der Tiefen- und der intrusiven Gesteine sind widerstandsfähiger als diejenigen der Ergufsgesteine, ganz ebenso wie sich der in ersteren vorkommende Eläolith und Orthoklas beständiger als Nephelin und Sanidin der letzteren erwies.

Zum Schluss bitte ich meinen hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. J. LEMBERG, Direktor des Mineralogischen Instituts, welcher mich in das interessante Gebiet der Mineralchemie eingeführt und mich bei der Verfassung der vorliegenden Arbeit mit Rath und That aufs Zuvorkommenste unterstützte, meinen wärmsten und herzlichsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. C. SCHMIDT, Direktor des Chemischen Instituts, für die gütige Erlaubnis, die Mittel des letzteren in ausgiebigster Weise auszunützen zu dürfen, dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Mineralogisches Institut der k. Universität Dorpat.

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

Jodcyan und unterschwefligsaures Natron.

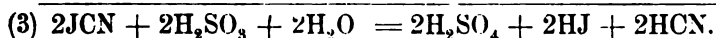
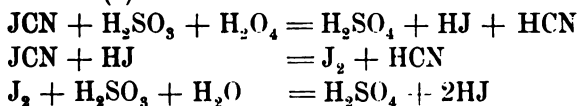
Von

C. MEINEKE.

1. Über das Verhalten von Jodcyan zu Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung.

E. VON MEYER¹ zeigte, daß sich zwar Jod und Cyanwasserstoffsäure bei einem Überschusse von letzterer unter vollständiger Bindung des freien Jodes in Jodcyan und Jodwasserstoffsäure umsetzen, daß aber bei fehlendem Überschusse an Cyanwasserstoffsäure die umgekehrte Reaktion im Sinne der Formel (1) $JCN + HJ = 2J + HCN$ eintritt. Er zeigte ferner, daß durch direkte Einwirkung von schwefliger Säure auf Jodcyan, nach der Formel (2) $JCN + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HJ + HCN$,² letzteres zu den Wasserstoffsäuren des Jodes und Cyanes unter Schwefelsäurebildung reduziert wird.

Beide Reaktionen gestatten eine mafsanalytische Bestimmung des Jodcyans durch schweflige Säure, und zwar die Reaktion (1) durch direkte Messung des in seiner Gesamtheit ausgeschiedenen Jodes und die Reaktion (2) in den Phasen:



Für die Richtigkeit der Formel (1) hat E. VON MEYER den streng analytischen Beweis durch Anwendung bestimmter Jodcyanmengen nicht erbracht. Aus der Gesamtreaktion, welche in Formel (3) ihren Ausdruck findet, ist daher ohne Kontrolle durch Wage und Burette ein Schluss auf die Wechselwirkung zwischen Jodcyan und unterschwefliger Säure um so weniger zulässig, als letztere Säure durch Halogene und ihre Verbindungen sowohl zu Schwefelsäure als zu Tetrathionsäure, schweflige Säure dagegen nur zu Schwefelsäure oxydiert werden kann.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen diente ein Jodcyan, welches aus käuflichem Präparate nach dem Trocknen

¹ *Journ. pr. Chem.* **36**, 292.

² Vergl. STRECKER in *Ann. Chem. Phys.* **148**, 95.

desselben über Schwefelsäure durch Sublimieren bei möglichst **nie-**driger Temperatur frei von verunreinigendem Quecksilberjodid **dar-**gestellt war. Die schneeweißen, äußerst zarten und filzartig mit einander verwachsenen Krystallnadelchen wurden in tarierte, weit-halsige Wäagegläser abgestreift, in diesen gewogen, und mit Wasser in tarierte Kolben mit eingeschliffenen Stopfen übergespült. Nach Bestimmung des Gewichtes der Lösung wurden abgewogene Mengen von ihr, welche 0.3 bis 0.4 g Jodcyan enthielten, mit reichlich 1 g Jodkalium und 1 ccm Salzsäure 1.12 spez. Gew. versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Thiosulfatlösung, deren Wirkungswert durch abgewogene Jodlösungen bekannten Gehaltes festgestellt war, bestimmt.

In dieser Weise wurden die folgenden 2 Versuchsreihen ausgeführt.

Versuch 1.

Titerstellung: Die Lösung von 3.0308 g Jod wog 259.348 g.
Davon gebrauchten:

51.374 g = 0.60037 g Jod	48.865 ccm Thios.	: 1 ccm Thios. = 12.285 mg Jod
51.353 „ = 0.60011 „ „	48.845 „ „	: 1 „ „ = 12.286 „ „
51.356 „ = 0.60016 „ „	48.857 „ „	: 1 „ „ = 12.284 „ „

Mittel: 1 ccm Thios. = 12.285 mg Jod

entsprechend, wenn die Formel (1) richtig ist, 7.401 mg Jodcyan.

Analyse: Die Lösung von 3.4233 g Jodcyan wog 253.595 g.
Davon gebrauchten:

25.205 g = 0.34024 g Jodcyan	45.876 ccm Thios.	= 0.33952 g = 99.79% Jodcyan
25.159 „ = 0.39962 „ „	45.800 „ „	= 0.33896 „ = 99.80% „
25.198 „ = 0.34014 „ „	45.865 „ „	= 0.33944 „ = 99.79% „

Versuch 2.

Titerstellung: Die Lösung von 3.0642 g Jod wog 255.921 g.
Davon gebrauchten:

51.170 g = 0.61267 g Jod	45.678 ccm Thios.	: 1 ccm Thios. = 13.421 mg Jod
51.162 „ = 0.61257 „ „	45.653 „ „	: 1 „ „ = 13.415 „ „
51.179 „ = 0.61277 „ „	45.685 „ „	: 1 „ „ = 13.413 „ „

Mittel: 1 ccm Thios. = 13.413 mg Jod

entsprechend 8.081 mg Jodcyan.

Analyse: Die Lösung von 3.9982 g Jodcyan wog 501.916 g.
Davon gebrauchten:

50.236 g = 0.40013 g Jodcyan	49.419 ccm Thios.	= 0.39935 g = 99.80% Jodcyan
50.240 „ = 0.40016 „ „	49.417 „ „	= 0.39934 „ = 99.77% „

In allen Fällen gaben die titrierten Lösungen nur sehr geringe Reaktion auf Schwefelsäure, und erst nach längerem Stehen. Ebenso verhielten sich die titrierten Lösungen des reinen Jodes. Das Auftreten der Schwefelsäure war demnach einer Verunreinigung des unterschwefligsauren Natrons zuzuschreiben. Beide Analysen bezeugen die Richtigkeit der Formel (1). Der kleine Minderfund, welcher immerhin größer ist, als sonst der Fehler der volumetrischen Bestimmungen zu sein pflegt, kann durch Hygroskopizität und Flüchtigkeit des Jodcyans veranlaßt sein.

Versuch 3

Um den Zweck, die Reaktion zwischen einer genügend sauren Lösung von Jodcyan und unterschwefligsaurem Natron ohne Zusatz von Jodkalium festzustellen.

Titerstellung: Die Lösung von 3.0007 g Jod wog 255.846 g. davon gebrauchten:

1.300 g = 0.60147 g Jod 49.491 ccm Thios. : 1 ccm Thios. = 12.153 mg Jod

1.302 „ = 0.60149 „ „ 49.491 „ „ : 1 „ „ = 12.153 „ „

1 ccm Thiosulfat war also = 7.323 mg Jodcyan.

Zum Versuche wurde eine unbestimmte Jodcyanlösung, in welcher der Jodcyangehalt nach Zusatz von Jodkalium bestimmt wurde, angewandt:

145 g Lösung gebr. 40.322 ccm Thios. : 100 g d. Lösg. enth. 1.1743 g Jodcyan

146 „ „ „ 40.312 „ „ : 100 „ „ „ 1.1743 „ „

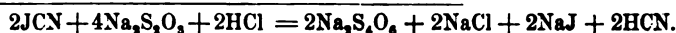
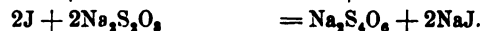
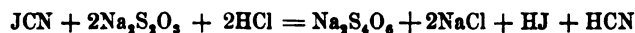
Bei direktem Zusatze der Thiosulfatlösung zu dem sauren Jodcyanlösung bis zum Aufhören der Jodausscheidung erforderten:

5.140 g Lösung 40.291 ccm Thios. : entspr. in 100 g Lösung 1.1736 g Jodcyan

5.131 g „ 40.296 „ „ „ „ 100 g „ 1.1741 g „

Auch bei diesen Versuchen reagierten die titrierten Lösungen des Jodcyans nicht stärker auf Schwefelsäure als die des Jodes.

Die direkte Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron auf die saure Jodcyanlösung ergibt demnach als Oxydationsprodukt des Jods nur Tetrathiosulfat und erfolgt analog der Formel (3) in drei Phasen:



2. Über das Verhalten von Jodcyan zu Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron in neutraler Lösung.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Jodcyan Jodkalium, so tritt sofort eine schwache Gelbfärbung ein. Sie rührt, wie die Stärkereaktion zeigt, von freiem Jod her. Ein oder wenige Tropfen von unterschwefligsaurem Natron genügen, um die Lösung augenblicklich zu entfärben. Bald aber tritt von neuem Jodausscheidung ein, welche, auf Zusatz von unterschwefligsaurem Natron wieder verschwindet. Diese Erscheinung wiederholt sich lange Zeit hindurch immer wieder, bis sie schliesslich auch nach langem Stehen doch ausbleibt und auch auf Zusatz von Salzsäure eine erneute Jodausscheidung nicht mehr stattfindet. Es wird also auch in neutraler Lösung Jodcyan durch unterschwefligsaures Natron vollständig reduziert. Die Reaktion verläuft aber anders wie nach Formel (4), denn die Lösung giebt jetzt mit Chlorbaryum reichliche Sulfatfällung. Es müssen daher Jodcyan und Thiosulfat bei der neutralen Titration in anderen Verhältnissen in Wechselwirkung treten als bei der sauren. Einige Vorversuche gaben hierüber Aufschluss. So verbrauchten gleiche Volumen von Jodcyanlösungen

1. mit Salzsäure	25.99—26.02 ccm	Thiosulfat
ohne Säure	21.60—21.58—21.69 ccm	"
2. mit Salzsäure	51.62	" "
ohne Säure	43.05—42.93	" "

Das Verhältnis des Verbrauches an Thiosulfat in saurer Lösung zu dem in neutraler war also

$$\text{bei 1} = 100 : 83.15 = 6 : 4.98$$

$$\text{,, 2} = 100 : 83.27 = 6 : 4.99.$$

Die angegebene Art dieser Titrierung in neutraler Lösung ermüdete nicht nur durch die lange Zeitdauer, sondern gab auch keinen genügend sicheren Anhalt für Beendigung der Reaktion. Bei vielen Versuchen kam es vor, dafs bei abgeschlossen erachteter Reaktion auf Zusatz von Salzsäure doch noch Jod ausgeschieden wurde. Das folgende Verfahren führte schneller und sicherer zum Ziele: nachdem der Verbrauch an Thiosulfat durch saure Jodcyanlösung bestimmt war, wurde der neutralen Lösung etwa 84% dieser Menge hinzugefügt; Thiosulfat war jetzt in kleinem Überschusse vorhanden, welcher nach schwachem Ansäuern mit $\frac{1}{100}$ Normaljodlösung genau zurückgemessen werden konnte.

Versuch 4.

Zur Verwendung kam die Jodcyanlösung von Versuch 2, von welcher 501.916 g 3.9982 g Jodcyan enthielten und von welcher in saurer Lösung 100.476 g 98.836 ccm Thiosulfat, 100 g also 98.367 ccm Thiosulfat mit einem Titer von 1 ccm = 8.081 mg Jodcyan gebraucht hatten. Die Versuche wurden unter Zusatz von Jodkalium ausgeführt. Von der Jodlösung war 1 ccm mit 0.90 ccm Thiosulfat gleichwertig. Es gebrauchten:

50.242 g Jodcyanlsg.	41.340 ccm Thios. weniger 1.8 ccm Jodlsg. = 41.187 ccm Thios.
50.251 g „	41.290 „ „ „ 1.2 „ „ = 41.183 „ „
100.493 g Jodcyanlösung	82.370 ccm Thios.
100 g „	81.966 „ „

Es verhalten sich aber $98.367 : 81.966 = 100 : 83.31 = 6 : 4.99$.

Versuch 5.

Auch bei dieser Versuchsreihe wurde Jodkalium angewandt. Von einer unbestimmten Jodcyanlösung gebrauchten:
bei saurer Titration

25.222 g	51.550 ccm	Thiosulfat
25.227 g	51.570 „	„
18.987 g	38.875 „	„
33.753 g	69.005 „	„
100 g	204.479 ccm	Thiosulfat,

dagegen bei neutraler Titration, für welche das Verhältnis: 10 ccm Jodlösung 0.94 ccm Thiosulfat festgestellt war:

25.230 g	43.000 ccm	Thiosulfat	weniger	0.90	Jodlösung	=	42.915 ccm	Thiosulfat
25.232 g	43.000 „	„	„	0.60	„	=	42.988 „	„
32.690 g	56.000 „	„	„	1.95	„	=	55.623 „	„
30.303 g	51.810 „	„	„	2.60	„	=	51.566 „	„
100 g							170.154 ccm	Thiosulfat.

Es verhält sich aber $204.479 : 170.154 = 100 : 83.21 = 6 : 4.99$.

Versuch 6.

Dieser Versuch bezieht sich auf saure und neutrale Titration einer Jodcyanlösung ohne Zusatz von Jodkalium. Es gebrauchten bei saurer Titration:

25.140 g	Jodcyanlösung	40.291 ccm	Thiosulfat
25.131 g	„	40.296 „	„
100 g		160.305 ccm	Thiosulfat.

Dagegen bei neutraler Titration:

25.130 g Jodcyanlg.	34 ccm Thios.	weniger	4.70 ccm Jodlg.	= 33.577 ccm Thi	Os
25.132 g	34	„	5.20	= 33.532	„
100 g Jodcyanlösung				133.520 ccm Thi	Os

Es ist aber $160.305:133.520 = 100:83.29 = 6:4.99$.

Alle diese Versuche ergaben mit großer Übereinstimmung, daß 3 Moleküle Jodcyan bei saurer Titration mit 6 Molekülen, bei neutraler dagegen nur mit 5 Molekülen Thiosulfat in Wechselwirkung treten.

Nach neutraler Titration des Jodcyans giebt die Lösung, mag sie jetzt angesäuert werden oder nicht, mit Chlorbaryum einen starken Niederschlag. Die Fällung darf nur bei gewöhnlicher Temperatur geschehen, um einem Zerfalle des Tetrathionates vorzubeugen. TOPP¹ giebt an, daß zur Bestimmung von Schwefelsäure neben Tetrathionsäure die Lösung neutral oder schwach alkalisch sein müsse. Diese Angabe widerspricht der bekannten Eigenschaft der Tetrathionsäure, daß sie als Hydrat größere Beständigkeit als in Salzen starker Basen besitzt,² und auch meinen eigenen Beobachtungen, nach welchen eine neutrale, mit Chlorbaryum versetzte Lösung von tetrathionsaurem Natron viel schneller schwefelsauren Baryt abscheidet als bei gleichzeitigem Zusatze von Salzsäure. Das bei unserer Abscheidung der Schwefelsäure ohne Erwärmen erhaltene Baryumsulfat setzt sich, entgegen der sonstigen Erfahrung, sehr schnell ab und kann nach kurzem Stehen filtriert und ausgewaschen werden, ohne daß eine Trübung des Filtrates oder der Waschwasser zu befürchten ist.

Versuch 7.

2.0029 g käufliches Jodcyan wurden in 250 ccm Wasser gelöst; davon gebrauchten 50 ccm bei saurer Titration 51.62 ccm Thiosulfatlösung, von welcher 1 ccm = 12.454 mg Jod = 7.505 mg Jodcyan war. Die 50 ccm Jodcyanlösung enthielten also 0.3874 g Jodcyan, und das käufliche Präparat 96.71 % Jodcyan.

Neutral titriert, gebrauchten 50 ccm der Jodcyanlösung:

1. 43.05 ccm Thiosulfat und gaben 0.1993 g BaSO₄ = 0.0684 g SO₃

2. 42.93 „ „ „ „ 0.1985 g BaSO₄ = 0.0682 g SO₃

Bei 1 ist das Molekül-Verhältnis JCy : SO₃ = 2.606 : 0.857 = 3 : 0.984

„ 2 „ „ „ „ JCy : SO₃ = 2.606 : 0.851 = 3 : 0.981

¹ FRESSENIUS, Zeitschr. f. an. Chem. 26, (1887), 166.

² GRAHAM-OTTO (MICHAELIS) 5. Aufl. 1, 760.

Versuch 8.

Von dem zu vorigem Versuche verwandten Präparate wurden $g = 9.671$ g Jodcyan durch die berechnete Menge von unterwefligsaurem Natron reduziert und mit Chlorbaryum gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mehrere Monate im Vacuum der Schwefelsäure getrocknet und wog in diesem Zustande 5.0175 g. Im Glühen von 1.0867 g im offenen Tiegel machte sich ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure bemerklich; die geglühte Substanz wog 1.0719 g. Die Gewichtsabnahme betrug demnach 16% . Von dem geglühten und gepulverten Niederschlage wurden 1.0247 g mit Natriumcarbonat geschmolzen; aus der Lösung der Schmelze wurden 1.0283 g $BaSO_4$ und aus dem Rückstande 1100 g $BaSO_4$ erhalten. In der geglühten Substanz wurden also Baryum und Schwefel annähernd im Verhältnisse des schwefelsauren Barytes bestimmt. Es wurde ferner 1.1750 g der getrockneten Substanz mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen; die Schmelzung ergab 1.1806 g, der Rückstand freilich nur 1.1418 g $BaSO_4$. Trotz des Minderbefundes bei der Bestimmung des Barytgehaltes beider Niederschläge, welcher durch Löslichkeit des kohlensauren Barytes, vielleicht auch durch eine wenig auffällige Trübung des wässrigen Filtrates der Schmelze verursacht worden ist, lassen die mitgetheilten Resultate nur den Schluss zu, daß der untersuchte Niederschlag was anderes als schwefelsaurer Baryt nicht sein konnte. Für die Berechnung des Molekülverhältnisses zwischen Jodcyan und Schwefelbaryt ist die geglühte Substanz zu berücksichtigen, deren Menge nach Maßgabe des Glührückstandes $= 4.9492$ g, entsprechend 1965 g SO_3 war. Da 9.671 g reines Jodcyan angewandt waren, das Verhältniß von $JCy:SO_3 = 6.341:2.128 = 3:0.993$.

Versuch 9.

Angewandt wurden die bei Versuch 4 bezeichneten Lösungen: 10 g der Jodcyanlösung enthielten 0.7949 g JCy . Nach neutraler Titration ergaben:

50.242 g Lösung $= 0.3994$ g JCy 0.1969 g $BaSO_4$; $JCy:SO_3 = 3:0.9699$

50.251 g „ $= 0.3995$ g JCy 0.1972 g $BaSO_4$; $JCy:SO_3 = 3:0.9712$

Versuch 10.

Angewandt wurde die Jodcyanlösung von den Versuchsreihen 3 und 6; 100 g derselben enthielten 1.1743 g Jodcyan. Nach neutraler Titration ergaben:

25.130 g Lösung = 0.2951 g JCy 0.1441 g BaSO₄:JCy:SO₃ = 3:0.9606
25.132 g „ = 0.2951 g JCy 0.1449 g BaSO₄:JCy:SO₃ = 3:0.9654

Das Resultat der Versuche 7—10 ist demnach, daß bei der Wechselwirkung zwischen Jodcyan und Thiosulfat bei fehlender freier Säure auf 3 Moleküle Jodcyan 1 Molekül Schwefelsäure entsteht.

Bemerkenswert ist noch, daß trotz partieller Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure die titrierte Jodcyanlösung vollkommen neutral, weder auf blaues oder rotes Lackmuspapier, weder auf Methylorange noch auf Phenolphthalein reagiert. Dieses Verhalten ist leicht erklärlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß auch die Cyanwasserstoffsäure neutral reagiert, während die Alkali-cyanide alkalische Reaktion zeigen.¹

Die einfachen Beziehungen zwischen Jodcyan, Thiosulfat und Sulfat, welche die vorstehenden Untersuchungen ergeben haben, genügen nicht, um die Jodcyan-Thiosulfat-Reaktion zu erklären. Die Entstehung der Schwefelsäure könnte wohl einer Nebenreaktion zwischen Alkali-Cyanid und Tetrathionat zugeschrieben werden. Letzteres wird, wie vielfache Versuche ergeben haben, durch ersteres in Sulfat und Thiosulfat gespalten, ohne Bildung von Sulfit oder Sulfür, wenigstens in dem Falle, daß auf 1 Molekül Tetrathionat nicht mehr als 4 Moleküle Cyanid kommen. Die alkalische Reaktion des Cyanides verschwindet vollständig, aber ohne daß saure Reaktion auf die Entstehung freier Schwefelsäure neben Cyanwasserstoffsäure hindeutet. Und gerade hierin liegt eine Schwierigkeit einer Einfügung dieser Phase in die Hauptreaktion. Da sich außerdem bei verschiedenen Versuchen nicht gleichwertige Zahlen ergeben haben, halte ich mit einer Erörterung der Nebenreaktion noch zurück.

Einen Abschluss hat die Arbeit trotzdem, und zwar dadurch gefunden, daß sie die Grundlage für die Bestimmung des Jodcyans im Jod bietet: sie ist somit vorläufig nur als ein Beitrag zur Prüfung dieses Präparates anzusehen.

¹ Letztere ist so scharf, daß sie sich im Verein mit einer Cyanbestimmung zur Untersuchung des Cyankalium wohl eignet. Als Beispiel diene Folgendes:

3.25 g eines käuflichen, etwas feuchten Cyankaliums wurden in 500 ccm Wasser gelöst; die Lösung war also $\frac{1}{10}$ normal. Davon gebrauchten 50 ccm 48.89 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure mit Indikation durch Methylorange und andere 50 ccm 48.70 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung nach VOLHARD.

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan.

Von

C. MEINEKE.

Das „*Arzneibuch für das Deutsche Reich*“ schreibt die Ausführung der Prüfung des Jodes auf Cyan in der Weise vor, daß 5 g Jod, in 20 ccm Wasser verrieben, die filtrierte Lösung mit schwefliger Säure reduziert, nach Zusatz einer sehr geringen Menge oxydhaltigen Eisenvitriols und etwas Kalilauge erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert werden soll: die Entstehung von Berlinerblau deutet auf einen Cyangehalt des Jodes. Es ist zu beachten, daß, wenn dieser sehr gering ist, die Reaktion erst nach längerem Abklären kenntlich wird.

Die neueste Auflage des Arzneibuches gestattet, die Reduktion durch unterschwefligsaures Natron vorzunehmen. TH. SALZER¹ bemängelt diese letztere Anordnung, da die Produkte der Reaktion nicht genügend bekannt seien. Wie sich aus den vorhergehenden Untersuchungen ergibt, ist die Anwendung des Thiosulfates ohne jedes Bedenken zulässig, wenn die Jodlösung schwach angesäuert worden war. Daß Tetrathionat die Berlinerblau-Reaktion in keiner Weise stört, habe ich durch Vergleich mit Reduktionen durch schwefligsaures Natron wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktion habe ich folgende Versuche ausgeführt:

Es wurden gesättigte wässrige Jodlösungen mit wechselnden Mengen von Jodcyanlösungen versetzt, so daß die Gesamtmengen der Flüssigkeiten 20 ccm betragen. Nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure wurde durch Thiosulfat so weit reduziert, daß die Lösungen noch einen äußerst schwachen gelben Schimmer hatten; es war also sicher kein Thiosulfat vorhanden. Im weiteren wurde nach der oben angegebenen Vorschrift verfahren. Beobachtet wurde

- | | |
|-------------------|---|
| bei 6 mg Jodcyan: | sehr starke Reaktion; |
| „ 4 „ „ | : deutliche Reaktion; |
| „ 1.6 „ „ | : Abscheidung von Berlinerblau zunächst nicht,
nach mehrstündigem Abklären deutlich erkennbar; |
| „ 0.8 „ „ | : keine Reaktion. |

¹ *Pharmac. Ztg.* 36 (1891) 473.

Es scheint demnach die Empfindlichkeitsgrenze bei etwa 1.6 mg Jodcyan = 0.37 mg Cyan in 20 000 mg Wasser oder bei einer Verdünnung von 1 T. Jodcyan auf 12000 T. und von 1 T. Cyan auf 54 000 T. Wasser zu liegen.

Dieses Ergebnis stimmt mit der von LINK und MÖCKEL¹ gefundenen Empfindlichkeitsgrenze der Berlinerblau-Reaktion auf Blausäure 1 : 50000 recht gut überein.

Aus dem oben geschilderten Verhalten des Jodcyans zu unterschwefligsaurem Natron in neutraler Lösung² lassen sich nun zwei andere Verfahren zur Prüfung des Jodes auf Cyan ableiten, welche mit einer und derselben Jodlösung angeführt werden können und somit die Sicherheit einer gegenseitigen Kontrolle bieten.

Setzt man zu der neutralen, Jodcyan enthaltenden Jodlösung einige Milligramme Jodkalium³ und sehr verdünnte, etwa $\frac{1}{100}$ normale Thiosulfatlösung, bis die Gelbfärbung fast verschwunden ist, und alsdann klare Stärkelösung,⁴ so erhält man eine Jodstärke-Reaktion, welche viel stärker ist, als der geringen Menge freien Jodes entspricht. Einige Übung und Erfahrung in jodometrischen Arbeiten läßt diesen Unterschied im Verhalten zwischen einer jodcyanhaltigen und einer davon freien Lösung deutlich erkennen. Weiter macht sich Jodcyan an der nach kurzer Zeit wieder erscheinenden Jodstärke-Reaktion, nachdem vorher vollständige Entfärbung eingetreten war, erkennbar. Die Jodstärke hat aber jetzt einen rötlichen Ton, während reine Jodlösung bei der geringen Menge des vorhandenen Jodkaliums rein blaue Farbenreaktion giebt. Diese Reihe von Beobachtungen bildet das eine Mittel zur Erkennung des Jodcyans.

Das andere Mittel beruht darauf, daß in der durch Thiosulfat reduzierten Lösung durch einen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung ein Niederschlag, bezw. eine Trübung von schwefelsaurem Baryt entsteht, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war. Die Trübung tritt um so unverkennbarer hervor, wenn man eine in gleicher Weise

¹ FRESENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* 17 (1878) 456.

² *Diese Zeitschr.* 2, 149—153.

³ Dieser Zusatz hat den Zweck, die Jodstärke-Reaktion empfindlicher zu machen. Den Grund dieser wohl noch nicht bekannten Wirkung des Jodkaliums zu erkennen, ist augenblicklich Gegenstand von noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen.

⁴ Von einer 0.1prozentigen Lösung von Kartoffelstärke läßt sich nach mehrstündigem Absetzen eine ganz klar erscheinende Lösung abgießen.

behandelte Lösung von reinem Jode mit ihr vergleicht. Hatte sich auch eine solche getrübt, so liegt das an der Unreinheit des unterschwefligsauren Natrons. Die Trübung ist so deutlich, daß sie bei 0.8 mg Jodcyan in 20 ccm wässriger Jodlösung mit dem ersten Blicke von einem meiner Mitarbeiter erkannt wurde, welcher keine Ahnung hatte, zu welchem Zwecke ich seine Beobachtung in Anspruch nahm.

Dieser Versuch ergibt, daß die neue Prüfungsmethode etwa die doppelte Empfindlichkeit der auf der Bildung von Berlinerblau beruhenden hat.¹

¹ Am Schlusse meiner Abhandlung: „Jodcyan und unterschwefligsaures Natron“ (*diese Zeitschr.* 2, 153) erwähnte ich, daß Natrium-Tetrathionat durch Cyankalium eine teilweise Spaltung unter Bildung von Sulfat und Thiosulfat erfährt. Diese Reaktion dürfte zur Erkennung von Alkali-Cyaniden in neutralen Lösungen Benutzung finden können. Hierauf will ich aber vorläufig nur hindeuten.

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium zu Wiesbaden.

Quantitative Bestimmung des Cyans im Jode.

Von

C. MEINEKE.

Wenn die beiden Thatsachen:¹

1. Dafs 3 Moleküle Jodcyan in genügend saurer Lösung durch 6 Moleküle, in neutraler Lösung dagegen durch 5 Moleküle Thiosulfat reduziert werden,
2. dafs bei der Reduktion in neutraler Lösung auf 3 Moleküle Jodcyan 1 Molekül Schwefelsäure gebildet wird, noch bei starkem Vorwalten von Jod und dem zum Lösen desselben erforderlichen und bei der Reduktion sich bildenden Jodide Bestand haben, so ist durch dieselben eine volumetrische und eine gewichtsanalytische Bestimmung des Cyans im Jode gegeben.

Da fast ausnahmslos in einem Jode relativ nur sehr geringe Mengen Cyan vorkommen, habe ich bei den folgenden Versuchen ausschliesslich auf ein solches Verhältnis Rücksicht genommen.

a) Volumetrische Bestimmung.

Es bedeuten:

T die Anzahl Milligramme Jod, welchen 1 ccm Thiosulfatlösung bei der Titerstellung äquivalent gefunden wurde,

A die Anzahl ccm Thiosulfat, welche bei saurer Titration,

A' die Anzahl ccm Thiosulfat, welche bei neutraler Titration des zu untersuchenden Jodes verbraucht wurden;

es sei ferner das Molekulgewicht $J_2 = 253.06$, dasjenige $CN = 25.97$, so ist die Anzahl der gefundenen Milligramme Cyan ausgedrückt durch die Formel $\frac{6T(A-A')}{253.06} \cdot 25.97$ oder $0.61338 T(A-A')$.

253.06

1. Versuchsreihe.

Die Anordnung der Versuche war so getroffen, dafs aliquot Mengen von Jod und Jodcyan-Lösung, beide von bekanntem Gehalt und bestimmtem Gewichte, sauer und neutral titriert wurden, un-

¹ Diese Zeitschr. 2, 151 und 153.

als mit den Resten nach weiterem Zusatze bestimmter Mengen Jodcyanlösung in gleicher Weise verfahren wurde. Benutzt wurde die in *Chemikerzeitung* 16 (1892), 791, von mir beschriebene Ringmann-Burette.

Der Titer der Thiosulfatlösung war, wie folgt, bestimmt:

Die Lösung von 6.0582 g Jod wog 512.812 g. Davon gebrauchten:

51.240 g	= 0.60596 g Jod	49.371 ccm Thios.	: 1 ccm Thios. = 12.273 mg Jod
51.249 „	= 0.60606 „	49.396 „	: 1 „ „ = 12.269 „ „
			Mittel T = 12.271 mg Jod
			und 0.61338 T = 7.526.

Von der Jodcyanlösung gebrauchten sauer titriert:

5.007 g	9.537 ccm Thios.:	1 g	enthielt 2.820 mg Jodcyan = 0.48 mg Cyan
5.006 „	9.507 „	: 1 g	2.811 „ „ = 0.48 „ „
a) 568.115 g Jodlösung enthielt 6.8500 g Jod			
	11.054 „	0.03111 „	Jodcyan = 0.00529 g Cyan.

Gewicht der

Versuchslösung: 579.169 g.

Das angewandte Jod enthielt also 0.077% Cyan.

Von der Versuchslösung gebrauchten:

sauer titriert	52.686 g	51.152 ccm,	also 579.169 g 562.293 ccm Thiosulf.
neutral „	52.699 „	51.102 „	561.616 „ „
			A - A' = 0.677 ccm Thiosulf.

Gefunden wurde 0.00509 g = 0.074% Cyan.

b) Der Rest der Lösung a wog 474.355 g und enthielt 5.6115 g Jod + 0.02547 g Jodcyan.

Hierzu kam Jodcyanlösung 7.280 g mit 0.02049 g Jodcyan. Die Versuchslösung 481.635 g enthielt 5.6115 g Jod + 0.04596 g Jodcyan = 0.00783 g Cyan.

Das angewandte Jod hatte 0.138% Cyan.

Von dieser Versuchslösung gebrauchten:

sauer titriert	52.568 g	50.520 ccm,	also 481.635 g 462.871 ccm Thiosulf.
neutral „	52.586 „	50.412 „	481.635 „ 461.723 „ „
„	52.576 „	50.402 „	481.636 „ 461.719 „ „
			Mittel der neutralen Titration 461.721 ccm Thiosulf.
			A - A' = 1.150 „ „

Gefunden wurde 0.00865 g = 0.142% Cyan.

c) Der Rest der Versuchslösung b wog

	303.945 g	und enthielt 3.5411 g Jod	und 0.0290 g Jodcyan
Jodcyanlösung	5.653 „	mit	0.0159 „ „
Versuchslösung	309.598 g	enthielt 3.5411 g Jod	0.0449 g Jodcyan
			= 0.00765 g Cyan.

Das angewandte Jod hatte 0.213 g Cyan.

Von der Versuchslösung gebrauchten:

sauer	titriert	52.329 g	49.921 ccm,	also	309.598 g	294.179 ccm	Thiosulf.
neutral	"	52.337 "	49.777 "	"	309.598 "	293.221 "	"
"	"	32.549 "	39.775 "	"	309.598 "	293.254 "	"

Mittel der neutralen Titration 293.254 ccm Thiosulf.

$$A - A' = 0.947 \quad " \quad "$$

Gefunden wurde 0.00711 g = 0.198 % Cyan.

d) Der Rest der Versuchslösung c wog 197.044 g und enthielt 2.2337 g Jod und 0.0286 g Jodcyan. Hierzu Jodcyanlösung 3.04 mit 0.0085 g Jodcyan.

Die Versuchslösung 200.085 g enthielt 2.2537 g Jod u 0.03714 g Jodcyan = 0.00632 g Cyan.

Das angewandte Jod enthielt 0.275 % Cyan.

Von dieser Versuchslösung gebrauchten:

sauer	titriert	48.854 g	45.564 ccm,	also	200.085 g	186.608 ccm	Thiosulfat
neutral	"	51.638 "	47.970 "	"	200.085 "	185.865 "	"

$$A - A' = 0.743 \quad \text{ccm} \quad "$$

Gefunden wurde 0.00559 g = 0.244 % Cyan.

Bei Beurteilung dieser Resultate ist nicht die ganze Differenz zwischen den angewandten und gefundenen Cyanmengen zu berücksichtigen, weil zu den einzelnen Versuchen nur aliquote Mengen der Gesamtflüssigkeit verwandt wurden. Diese waren nicht ganz gleich bei den sauren und neutralen Titrationsen. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß die Heranziehung der Mittelzahlen das Bild nicht stört.

Es wurden

	angewandt	gefunden
bei a:	$5.29 \times 0.09 = 0.476$ mg Cyan;	$5.09 \times 0.09 = 0.458 = -0.018$ mg C
" b:	$7.83 \times 0.10 = 0.783$ " "	$8.65 \times 0.10 = 0.865 = +0.082$ "
" c:	$7.65 \times 0.17 = 1.300$ " "	$7.11 \times 0.17 = 1.208 = -0.092$ "
" d:	$6.32 \times 0.25 = 1.580$ " "	$5.59 \times 0.25 = 1.397 = -0.193$ "

2. Versuchsreihe.

Die Genauigkeit der Bestimmung läßt sich bei Benutzung einer Meßburette durch Anwendung größerer Jodmengen nicht steigern, weil sowohl die Anwendung stärkerer Thiosulfatlösung als auch mehrfache Auffüllung der Burette den Ablesungsfehler nicht abschwächen können. Wohl aber bietet eine Wägeburette, etwa der Art, wie

von M. RIPPER¹ beschrieben ist, Aussicht auf erfolgreiche Anwendung. Mit diesem Apparate wurde die folgende Versuchsreihe ausgeführt.

Der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit einzeln eingewogenen, kleineren Jodmengen bestimmt:

2.5052 g Jod gebraucht, neutral titriert, 53.770 g Thiosulfat.

1 g der letzteren war also = 46.590 mg Jod.

0.72 g Jod gebraucht nach Zusatz von 5 ccm zehntelnormaler Salzsäure
55.978 g Thiosulfat;

1 g derselben war also = 46.574 mg Jod.

Die Differenz zwischen den beiden Titerbestimmungen beträgt 0.34%. Es kann also ohne erheblichen Fehler das Mittel aus beiden Bestimmungen: 1 g Thiosulfat (T) = 46.582 mg Jod als richtiger Titer angenommen werden. Es ist also $0.61338 T = 28.572$.

Eine frisch bereitete Jodcyanlösung hatte bei doppelter Bestimmung den Gehalt von 1 g = 10.861 mg Jodcyan ergeben. Zum Versäuern wurden je 5 ccm zehntelnormaler Salzsäure benutzt.

a) Abgewogen wurden 6.1510 g Jod und 3.487 g Jodcyanlösung mit 0.003787 g Jodcyan. Das angewandte Jod enthielt also 0.00643 g 0.104% Cyan. Das Gesamtgewicht der Lösung war = 136.870 g. Davon gebraucht:

neutral titriert	54.515 g	53.108 g	Thios.	136.870 g	Versuchslsg.	133.337 g	Thios.
neutral "	54.520 "	53.022 "	"	136.870 g	"	133.106 "	"
						<u> </u>	
						A-A'	= 0.231 g "

Gefunden wurde also 0.00660 g = 0.106% Cyan.

b) Angewandt 6.0817 g Jod und 2.119 g Jodcyanlösung mit 0.00301 g Jodcyan = 0.00392 Cyan; das Jod enthielt 0.064% Cyan. Das Gewicht der Gesamtlösung war = 135.102 g. Davon gebraucht:

neutral titriert	54.668 g	52.748 g	Thiosulfat:	135.102 g	=	130.356 g	Thiosulfat
neutral "	54.670 "	52.685 "	"	135.102 "	=	130.195 "	"
						<u> </u>	
						A-A'	= 0.161 g Thiosulfat.

Gefunden wurde 0.00460 g = 0.075% Cyan.

c) Angewandt 6.3764 g Jod und 1.500 g Jodcyanlösung = 0.001634 g Jodcyan = 0.00332 g Cyan. Das Jod enthielt 0.052% Cyan. Die Gesamtlösung wog 137.731 g. Davon gebraucht:

neutral titriert	54.766 g	54.661 g	Thiosulfat:	137.731 g	=	137.467 g	Thiosulfat
neutral "	54.746 "	54.591 "	"	137.731 "	=	137.341 "	"
						<u> </u>	
						A-A'	= 0.126 " Thiosulfat.

Gefunden wurde 0.00360 g = 0.056% Cyan.

¹ Chem.-Zt. 16, (1892), 793.

d) Angewandt 6.0772 g Jod und 1.045 g Jodcyanlösung = 0.01134 g Jodcyan = 0.00193 g Cyan. Das Jod enthielt 0.031 % Cyan. Die Gesamtlösung wog 132.124 g. Davon gebrauchten:

sauer titriert 55.032 g 54.497 g Thiosulfat : 132.124 g = 130.836 g Thiosulfat
 neutral „ 55.041 „ 54.473 „ „ 132.124 „ = 130.737 „ „
 A—A' = 0.079 g „

Gefunden wurde 0.00225 g = 0.037% Cyan.

Zur Beurteilung der Resultate sind wiederum die bei der vorhergehenden Versuchsreihe gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen.

Es wurden angewandt gefunden

bei a : $6.43 \times 0.39 = 2.507$ mg Cyan; $6.60 \times 0.39 = 2.574 = + 0.067$ mg Cyan
 „ b : $3.92 \times 0.40 = 1.568$ „ „ ; $4.60 \times 0.40 = 1.840 = + 0.272$ „ „
 „ c : $3.32 \times 0.39 = 1.294$ „ „ ; $3.60 \times 0.39 = 1.404 = + 0.110$ „ „
 „ d : $1.93 \times 0.41 = 0.791$ „ „ ; $2.25 \times 0.41 = 0.922 = + 0.131$ „ „

Der in Prozenten ausdrückbare Fehler würde sich durch Steigerung der einzuwägenden Jodmenge noch einengen lassen. Man wird aber in diesem Falle an eine Grenze kommen, an welcher die Jodstärke-Reaktion durch ein Übermaß an Jodkalium abgeschwächt wird, und an welcher man gewöhnlich genötigt sein würde, statt ihrer die Schwefelkohlenstoff- oder Chloroform-Reaktion anzuwenden.

Schließlich muß ich der Möglichkeit noch einer Fehlerquelle gedenken, nämlich einer Jodausscheidung aus jodkaliumreicher Flüssigkeit durch Salzsäure. Die Titerstellung für die 2. Versuchsreihe ist ein Beispiel, welchem ich noch viele andere zur Seite stellen könnte, daß diese Gefahr bei geringer Acidität der Lösung und bei möglichst abgekürzter Dauer der Säurewirkung ausgeschlossen erscheint. Die Anwendung der in dieser Richtung weit energischeren Schwefelsäure würde sich jedoch mit der beschriebenen Methode nicht vertragen.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Bestimmung des Cyans aus der Menge Baryumsulfat, welche sich aus der ohne Säurezusatz durch Thiosulfat reduzierten Jodkaliumlösung fällen läßt, kann vor der maßanalytischen Bestimmung den Vorzug der ungehinderten Anwendung sehr großer Jodmengen haben. Es würde ihr ferner die große Differenz in den Molekulargewichten des Baryumsulfates (= 232.72) und des Cyans (= 25.9), nach welcher, da $1\text{BaSO}_4 = 3\text{Cy}$ ist, 1 Tl. Baryumsulfat 0.3348 Tl. Cyan entspricht, zu gute kommen. Dem gegenüber stehen die folgenden Nachteile:

Die Baryumsulfatfällung giebt um so schwankendere Resultate, je reicher die zu fällende Sulfatlösung an Salzen ist. Keinenfalls darf versäumt werden, den geglühten schwefelsauren Baryt sorgfältig zu reinigen, ehe er gewogen wird.

Der andere Übelstand liegt in der Verunreinigung des im Handel erhältlichen unterschwefligsauren Natrons durch Sulfate. Auch wenn die Lösung des Salzes durch Chlorbaryum direkt nicht gefällt wird, ist dadurch der Beweis des Freiseins von Sulfat nicht geliefert. R. FRESSE¹ hat erst kürzlich gezeigt, daß das Baryumsulfat in unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Nach der Oxydation durch Jod zu Tetrathionat läßt sich die Schwefelsäure untrüglich nachweisen. Nach dieser Prüfungsmethode habe ich bis jetzt noch kein unterschwefligsaures Natron sulfatfrei gefunden. Die Cyanbestimmung durch Baryumsulfatwägung bedingt also die Ausführung eines blinden Versuches mit einem cyanfreien Jode und Berücksichtigung des bei ihm erhaltenen Baryumsulfates.

Zu den folgenden Versuchen diente eine Jodlösung, von welcher 1 g 0.971 mg Jodcyan = 0.165 mg Cyan enthielt.

a) **Blinder Versuch.** 5 g Jod wurden 2 mal mit Thiosulfat so weit reduziert, daß die Lösung soeben noch schwach gelb gefärbt war. Die Fällung mit Chlorbaryum ergab 0.0303 und 0.0232 g, im Mittel 0.0267 g Baryumsulfat, welche also in Abgang zu bringen sind.

b) **Angewandt 5 g Jod + 99.143 g Jodcyanlösung mit 0.01635 g Cyan;** das angewandte Jod enthielt also 0.320% Cyan. Die Lösung wurde mit einem kleinen Überschuß von Thiosulfat reduziert und diese durch Jodlösung entfernt. Erhalten wurden 0.0795 g weniger 0.0267 g = 0.0528 g Baryumsulfat = 0.01767 g, entspr. 0.346% Cyan.

c) **Angewandt 5 g Jod + 60.064 g Jodcyanlösung mit 0.00991 g Cyan.** Das angewandte Jod hatte 0.196% Cyan. Erhalten wurden 0.0583 g weniger 0.0267 g = 0.0316 g Baryumsulfat = 0.01058 g, entspr. 0.209% Cyan.

d) **Angewandt 5 g Jod + 30.011 g Jodcyanlösung mit 0.00495 g Cyan.** Das angewandte Jod hatte 0.098% Cyan. Erhalten wurden 0.0429 g weniger 0.0267 g = 0.0162 g Baryumsulfat = 0.00542 g, entspr. 0.107% Cyan.

¹ *Zeitschr. anal. Chem.* 30, (1891), 459.

e) Angewandt 5 g Jod + 10 g Jodcyanlösung mit 0.0 Cyan. Das angewandte Jod hatte 0.033% Cyan. Erhalten 0.0337 g weniger 0.0267 g = 0.0070 g Baryumsulfat = 0.0 entspr. 0.046% Cyan.

Gefunden wurden also bei b: + 1.32 mg Cyan

„ c: + 0.67 „ „

„ d: + 0.47 „ „

„ e: + 0.69 „ „

Der Vergleich der Differenzen zwischen angewandter gefundenem Jod bei den maßanalytischen und bei den geanalytischen Versuchen beweist, daß die letzteren hinsichtlich Genauigkeit und der Sicherheit der Beurteilung erheblich hinter ersteren zurückbleiben, daß aber auch die gewichtsanalytische Methode der Cyanbestimmung brauchbare Resultate giebt.

Studien über ROUSSINS Salz.

Von

L. MARCHLEWSKI und J. SACHS.

Im Jahre 1858 stellte ROUSSIN durch die Wechselwirkung von salpetrigsaurem Kalium, Ferrosulfat und Ammoniumsulfid eine Verbindung dar, welche später häufig Gegenstand von Untersuchungen war, deren Natur aber dennoch nicht vollkommen aufgeklärt ist. Neben ROUSSIN, welcher diese eigentümliche Verbindung mit dem Namen „Binitrosulfure de fer“ taufte, waren es PORCZINSKI, ROSENBERG, DEMEL und PAWEL, welche mit der Erforschung derselben beschäftigt waren. In manchen Punkten stimmen die Beobachtungen aller erwähnten Forscher überein, in sehr vielen aber differieren sie ganz außerordentlich. Die Untersuchungen PAWELS machten es wahrscheinlich, daß die erwähnten Differenzen auf die Verschiedenheit der Darstellungsmethoden der betreffenden Autoren zurückzuführen seien, und von der Richtigkeit dieser Vermutung kann man sich übrigens leicht überzeugen, wenn man die wichtigen und interessanten Abhandlungen PAWELS liest, denn sie beweisen, daß selbst der in diesem Falle kritisierende Forscher ebenfalls zu Resultaten gelangte, die keineswegs übereinstimmend genannt werden können. ROUSSIN¹ bemerkte, daß, wenn man Eisenchlorid oder schwefel- saures Eisenoxyd tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einer Mischung der Lösungen von Schwefelammonium mit salpetrigsaurem Kali zusetzt und zum Kochen erhitzt, sich der zuerst entstandene Niederschlag fast vollständig auflöst; die Flüssigkeit ist, nachdem sie während einiger Minuten im Sieden erhalten und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert worden ist, intensiv gefärbt und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. ROUSSIN giebt dem Körper die Formel $\text{Fe}_2\text{S}_6(\text{No}_2)_2\text{H}$.

L. ROUSSIN² empfiehlt, zur Darstellung derselben Verbindung, 210 g trockenes salpetrigsaures Kalium und 150 g Schwefelnatrium in 2 l Wasser zu lösen, hierzu in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren eine Lösung von 350 g krystallisiertem Eisenvitriol in der

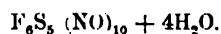
¹ *Ann. chim. phys.* [3], 52, 235.

² *Bull. soc. chim. séance* du 24. Févr. 1860.

gleichen Menge ausgekochtem Wasser zu setzen, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, heiß zu filtrieren und die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisieren zu reinigen.

ROSENBERG¹ vermischt in einem Kolben von 1500 ccm Inhalt 115 ccm einer 46.6 %igen Lösung von KNO_3 mit 400 ccm Zweifelschwefelammonium (dargestellt durch Sättigung von Ammoniakwasser von 0.97 spez. Gew. mit Schwefelwasserstoff, Versetzen mit gleicher Menge desselben Ammoniakwassers und dann mit Schwefel bis zur dunkelgelben Farbe), läßt 700 ccm Eisenvitriollösung (10 krystallisiertes Salz haltend) in dünnem Strahl und bei stetig Umrühren zuffießen, kocht 2 Stunden, erkaltet, filtriert und wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus. Der Rückstand, welcher Verbindung enthält, wird mit 2 Vol. kochendem Wasser behandelt und die Flüssigkeit vom Schwefel abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die durch Lösen in heißem Alkohol reinigen sind.

ROSENBERG gab dem so erhaltenen Körper die Formel



Später (1879) stellte ROSENBERG die Formel $\text{Fe}_8\text{S}_9(\text{NO})_{10} + 19\text{H}_2\text{O}$ für einen Körper, der mit Kaliumsulfid anstatt Ammoniumsulfid dargestellt war.

PORCZINSKI² sättigte eine Eisenoxydulsalzlösung mit Stickoxyd, versetzte sie dann mit Schwefelnatrium bis zur neutralen Reaktion, erwärmte das Gemisch auf 100°, filtrierte und dampfte die Flüssigkeit langsam ab. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden dann aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Für seinen Körper giebt PORCZINSKI die Formel $\text{Fe}_3\text{S}_3(\text{NO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ an.

PAWEL endlich arbeitete nach zwei Vorschriften; die erste lautet: In einer heißen Lösung von 80 g etwa 50% KNO_3 in ungefähr 600 ccm Wasser wird eine Lösung von 40 g Natriumsulfid in 300 ccm Wasser zugesetzt und darauf eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in 300 ccm eingetragen.

Der so erhaltene Körper wurde einer Anzahl von Reinigungsoperationen⁴ unterworfen und erhielt der Analyse zufolge die Formel

¹ *Acta Universitatis Lundensis*, 1865.

² *Ann. chem. Pharm.* 125, 302.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1950.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879), 1408.

$\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. PAWEL betrachtet die Verbindung als ein Salz einer Eisen, Schwefel und Stickoxyd enthaltenden Säure und konnte auch eine Reihe von anderen Salzen darstellen, so das Na-, Ba-, Ca-, Fe-, NH_4 - etc. Salz. Die Analysen derselben führten alle zu der Formel $\text{Fe}_7\text{S}_5(\text{NO})_{12}\text{R}'_2$.¹

Im Jahre 1882 publizierte dann PAWEL eine weitere Abhandlung,² in welcher zur Darstellung des ROUSSINSCHEN Salzes eine andere Vorschrift verwandt wurde, nämlich: zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g salpetrigsaurem Natrium in 400 ccm Wasser wird eine Lösung von 400 ccm aus 44 g Ätzkali dargestelltem einfach Schwefelkalium hinzugefügt, abermals zum beginnenden Kochen erwärmt und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 15 g Eisenvitriol in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufließen gelassen, worauf die Mischung ins heisse Wasserbad gesetzt und möglichst oft während einer halben Stunde geschüttelt wird.

Der hier gewonnene Körper bekam jetzt die Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Durch Analogieschlüsse wurden dann die Formeln für die anderen Salze aufgestellt.

Wie ersichtlich, sind die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate äußerst abweichend. Der besseren Übersicht wegen teilen wir die Analysen der verschiedenen Autoren nebeneinander mit.

	ROUSSIN	PORCZINSKY	ROSENBERG ³	PAWEL	PAWEL
Fe	37.00%	39.90%	38.70%	38.28%	37.92%
S	35.20%	21.04%	18.52%	15.43%	16.42%
N	12.32%	13.39%	16.17%	16.48%	16.53%
K	—	—	—	7.51%	6.60%
H ₂ O	3.96%	8.22%	7.56%	3.85%	3.06%

Dieser Thatsachenbestand machte es wünschenswert, das Studium des ROUSSINSCHEN Salzes wieder aufzunehmen. An und für sich bietet diese Körperklasse großes Interesse, welches noch besonders dadurch gesteigert wird, daß diese Verbindungen in naher Beziehung zu den Nitroprussiden zu stehen scheinen.

PAWEL hatte in seiner ersten Abhandlung schon Vermutungen über die Ursache der großen Abweichungen in den Resultaten

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1879), 1951.

² Ber. deutsch. chem. Ges. (1882), 2602.

³ Dem Körper $\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{NO})_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechend.

seiner und seiner Vorgänger geäußert. Uns schien es wichtig, dieselben an Hand direkter Experimente zu prüfen, denn die Aufstellung neuer Formeln für eine Verbindung ohne eine vollkommen sichere Widerlegung anderer scheint uns die Streitfrage definitiv nicht zu erledigen. Andererseits war es für uns wichtig, zu erfahren, ob die zuletzt mitgeteilte Zusammensetzung des ROUSSINSCHEN SALZES, welche von PAWEL angegeben war, wirklich einem absolut einheitlichen Körper entspricht, um so eine sichere Grundlage für spätere Studien über die Konstitution dieser merkwürdigen Verbindung zu gewinnen.

Die nach PAWELS zweiter Vorschrift gewonnene Substanz wurde dreimal aus auf 70° erhitztem Wasser umkrystallisiert; jedesmal nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Kalilauge. Sodann einmal aus Äther und dann über Schwefelsäure trocknen gelassen.

Die sorgfältig ausgeführte Analyse der Substanz ergab Werte, welche genau mit der Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K}$ übereinstimmen.

Die Bestimmung des Eisens geschah in der Weise, daß man die Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit Königswasser zersetzte, einigemal mit Salzsäure eindampfte und nun den Rückstand in verdünnter Salzsäure löste, auf etwa 80° erhitzte und mit einem kleinen Überschuss von Ammoniak fällte. Das Eisenoxyd wurde dann auf bekannte Art zum Wägen gebracht.

Die Bestimmung des Schwefels geschah nach der von LUNGE zur Schwefelbestimmung in Pyriten ausgearbeiteten Methode.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach der Methode von DRUMM durch Verbrennung mit Bleichromat.

Kalium schließlic kam als Sulfat zur Wägung.

Wir erhielten:

	Ber.	Gef. (M. u. S.)	Gef. (PAWEL)
Fe	38.13	38.29	38.30
S	16.37	16.54	16.58
N	16.72	16.70	—
K	6.66	6.54	6.30
H ₂ O	3.06	—	—

Nachdem die Analyse des Körpers ausgeführt war, wurde selbe noch zweimaligen Krystallisationen aus warmem Wasser unterworfen und wieder eine Eisen- und eine Schwefelbestimmung vorgenommen; erhalten wurde

38.27% Fe und 16.42% S.

Daraus ist ersichtlich, daß der nach PAWELS zweiter Vorschrift gewonnene Körper wirklich durch keine Reinigungsoperationen

lert wird, mithin ein einheitlicher Körper ist. Wir nennen
 ben mit MICHAELIS¹ seiner Zusammensetzung wegen eisen-
 nitrososulfosaures Kalium. Nun mußte untersucht werden,

die Abweichungen in den Resultaten der älteren Forscher
 mmen, es mußte, mit anderen Worten, untersucht werden, ob
 irper von ROUSSIN, PORCZINSKI, ROSENBERG und PAWEL identisch
 d. h. mehr oder minder verunreinigte Produkte des eisen-
 nitrososulfosauren Kaliums sind, oder ob sie verschiedene chemische
 duen darstellen. Wir stellten uns erst den Körper nach der
 de von ROUSSIN dar unter der Annahme, daß das von diesem
 rten angewandte Nitrat 50%ig war; das Alkalisulfid war Na₂S.
 utlich stellte der so gewonnene Körper ein Gemisch von ver-
 lenen Salzen der Heptanitrososulfosäure dar, und es war vor-
 geboten, die verschiedenen, substituierenden Metalle durch
 inziges zu ersetzen. Zu diesem Zwecke unterwarfen wir den
 stellten Körper einer sechsmaligen Krystallisation aus Wasser
 stellten schließlic die Thalliumverbindung dar, welche äußerst
 r löslich ist, indem wir zu der Lösung des vorhin erhaltenen
 ers eine Lösung von Thalliumsulfat zusetzten. Das Thalliumsalz
 e dann in auf 100° erwärmtem Wasser gelöst und zweimal
 ystallisiert. Da dieses Salz längere Zeit erhitzt werden muß,
 es sich löst, wobei es eine nicht unwesentliche Zersetzung
 let, krystallisierten wir es möglichst rasch aus Alkohol im Vacuum
 Die so gewonnene Verbindung erschien genügend rein zur
 se.

Die schwach salzsaure Lösung wurde zunächst mit Zink
 idelt, das metallische Thallium in Schwefelsäure gelöst, diese
 ng neutralisiert und das Thallium mit Jodkalium abgeschieden.
 iltrate vom metallischen Thallium wurde dann das Eisen durch
 tion mittelst Kaliumpermanganat nach vorheriger Reduktion
 Wasserstoff in statu nascendi bestimmt. Wir erhielten Werte,
 ie sehr gut mit der Formel Fe₄(NO)₇S₃Tl + H₂O zusammen-
 1:

	Ber.	Gef.
Fe	29.78	29.65
Tl	27.10	26.88

Daraus ist ersichtlich, daß in der That das von ROUSSIN er-
 ne Salz kein reiner Körper war, und daß derselbe, nachdem

¹ GRAHAM-OTTOS *Lehrbuch der anorg. Chem.*, 4, 1.

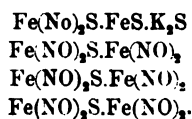
er Reinigungsoperationen unterworfen war, die Zusammensetzung eines eisenheptanitrososulfosauren Salzes besitzt.

Nun gingen wir zur Untersuchung des nach ROSENBERGS Methode dargestellten Salzes über, welches wahrscheinlich ein Gemisch von Ammonium, Kalium und Eisensalz war. Wir behandelten das verschiedene Produkt mit Kalilauge, wobei letztere tropfenweise einer erwärmten wässrigen Lösung zugesetzt wurde, und zwar lange, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftrat. Sodann wurde filtrirt zweimal umkrystallisiert und wiederum das Thalliumsalz, wie vorher beschrieben, dargestellt und analysiert. Eine Eisen- und Thallium-Bestimmung ergab:

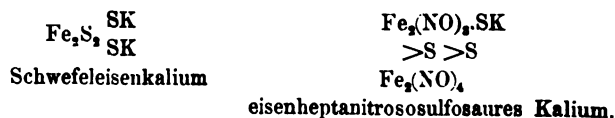
29.59% Eisen
27.23% Thallium.

Damit wäre es erwiesen, daß die von ROUSSIN und ROSENBERG dargestellten Verbindungen wirklich Derivate des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums sind, nur stellten sie keine einheitlichen Körper dar. Zweifelsohne wird es sich ebenso mit dem von PORCZYNSKI dargestellten Salz verhalten.

Was schliesslich die Konstitution der besprochenen Verbindungen anbelangt, so besitzen wir bis jetzt zwei Vorschläge von PAWEL und MICHAELIS; ersterer vermeidet Vorstellungen im Sinne der heutigen Strukturtheorie und giebt dem ROUSSINSchen Salz unter Voraussetzung eines doppelten Molekulargewichtes folgende Formel:



MICHAELIS¹ hingegen leitet das eisenheptanitrososulfosaure Kalium vom Schwefeleisenkalium ab:



Zur Entscheidung der Frage nach der Grösse der Moleküle unseres Körpers führten wir zwei Bestimmungen nach der RAOULTSche Methode im BECKMANNschen Siedeapparat aus. Als Lösungsmittel diente Äther.² Wir erhielten folgende Werte:

¹ GRAHAM-OTTOS *Lehrb. der anorg. Chem.* 4, 1, 728. 5. Aufl.

² Die Zersetzung der Substanz im Äther ist hier der verhältnismässigen kurzen Versuchsdauer wegen nicht zu befürchten.

g Äther G	g Sulfat g	Siedepunkt des Äthers t	Siedepunkt der Lösung t ₁	Erhöhung des Siedep. t ₁ -t
58.6	0.1826	1.580	1.592	0.012
56.3	0.3519	1.740	1.762	0.022

Daraus ergibt sich nach der Formel

$$m = 100k \frac{g}{G(t_1 - t)}$$

das Molekulargewicht berechnet

1) 545.3

2) 596.6

Mittel 570.9

Die Formel $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3$ entspricht dem Werte 573.

Dieses Resultat wünschen wir durch Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege mit Zuhilfenahme der elektrischen Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen zu erhärten. Weitere Versuche sollen die Zersetzungsweise des eisenheptanitrososulfosauren Kalium zum Gegenstand haben.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

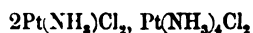
Über eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen —

Von

Professor ALFONSO COSSA.¹

In einer umfangreichen, im Jahre 1890 veröffentlichten **Abhandlung**² über ein neues Isomere des grünen **MAGNUSSCHEN SALZES** habe ich gezeigt, daß man Verbindungen darstellen kann, die sich **VON** einer neuen ammoniakalischen Platinbase (dem **Platososemiamin**) ableiten lassen, und welche nur ein Molekül Ammoniak enthalten. Später³ reichte ich bei der *Accademia dei Lincei* in Rom **eine** vorläufige Mitteilung über Versuche ein, welche angestellt wurden, um Verbindungen von Platinbasen des Pyridins und Äthylamins, welche Homologe des neuen Isomeren des grünen **MAGNUSSCHEN SALZES** wären und doch die Chloride des **Platososemipyridins** und **Platososemiäthylamins** enthielten, herzustellen. Zweck der **folgenden** Mitteilung ist, die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchungen kurz zur Kenntnis zu bringen.

Beschränkt man sich darauf, nur diejenige von den Verbindungen des **Platososemiamins** ins Auge zu fassen, welche mit dem **grünen MAGNUSSCHEN SALZ** isomer ist, und die auf Grund ihrer **Eigenschaften** durch die Formel



veranschaulicht werden kann, so erhellt, daß, wenn man in **dieser** Verbindung die Gruppen (NH_3) und $(\text{NH}_3)_4$ austauscht und **die** entsprechenden Pyridin- und Äthylamingruppen substituiert, **man** theoretisch die Möglichkeit der Existenz der in der folgenden **kleinen** Tabelle aufgeführten neun homologen Verbindungen einräumen **muß**. Ich habe in derselben der Kürze halber die Zeichen **a**, **p** und **ae** angewendet, welche bezw. ein Molekül Ammoniak, Pyridin und Äthylamin darstellen sollen:

¹ Ins Deutsche übertragen von E. BAMBERGER.

² *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*, [2], 41. — *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.*, 23, 2503. — *Bull. soc. chim.* [3], 4, 827. — *Gazzetta chimica italiana*, 20, (1890), 725.

³ *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*, [4], 7, (1891).

- I. $2\text{Pt}(\text{a})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{a})_4\text{Cl}_2$
- II. $2\text{Pt}(\text{a})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{p})_4\text{Cl}_2$
- III. $2\text{Pt}(\text{a})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{ae})_4\text{Cl}_2$
- IV. $2\text{Pt}(\text{p})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{a})_4\text{Cl}_2$
- V. $2\text{Pt}(\text{p})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{p})_4\text{Cl}_2$
- VI. $2\text{Pt}(\text{p})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{ae})_4\text{Cl}_2$
- VII. $2\text{Pt}(\text{ae})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{a})_4\text{Cl}_2$
- VIII. $2\text{Pt}(\text{ae})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{p})_4\text{Cl}_2$
- IX. $2\text{Pt}(\text{ae})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{ae})_4\text{Cl}_2$

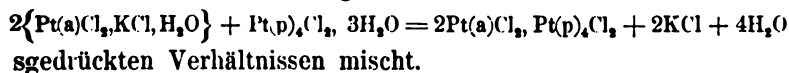
Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, daß tatsächlich diese neun Verbindungen existenzfähig sind. Ich übergehe die Beschreibung der ersten, welche schon sehr ausführlich in meiner Abhandlung über das neue Isomere des grünen MAGNUSSCHEN SALZES besprochen ist. Die neunte Verbindung werde ich ebenfalls nicht besprechen, da ich sie bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten konnte. Auch gedenke ich nicht, noch weitere Versuche zu machen, um sie in so reinem Zustande zu erhalten, daß sie sich zur Analyse eignet, denn ich glaube, daß die Eigenschaften, welche wir bei den übrigen acht Verbindungen vorfinden, zur Genüge die Richtigkeit meiner Anschauung beweisen.

II. Verbindung.



Platososemiaminchlorid-Platosodipyridinchlorid.

Am einfachsten wird diese Verbindung dadurch hergestellt, laß man wässrige Lösungen einerseits des Doppelchlorides von Platososemiamin und Kalium, andererseits von Platosodipyridinchlorid nach den durch die Gleichung:



Die neue Verbindung fällt sofort in Gestalt eines gelben krystallinischen Pulvers aus. Bei Anwendung von 3 g des Doppelchlorides des Platososemiamins und Kaliums und 2.33 g des Platosodipyridinchlorids wurden 4 g der neuen Verbindung erhalten, also die theoretische Menge, welche 4.5 g betragen würde. — Der krystallinische Niederschlag, fast unlöslich in der Kälte, löst sich bemerkenswerter Leichtigkeit in kochendem Wasser, aus welchem gut ausgebildete Krystalle abscheiden. Die Form derselben ist von Dr. ALFONSO STELLA untersucht, der mir folgende Resultate mitteilte:

„Krystallsystem: asymmetrisch.

Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$.

Winkel	beob.
(010) : (001)	51° 20'
(001) : (100)	111° 18'
(100) : (010)	88° 18'

Es wurden außerdem an einem einzigen Krystall noch zwei Formen beobachtet $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, deren Messung nicht genau genug ausfiel, um zur Berechnung der Axenverhältnisse verwendet zu werden. — Es wurde gemessen: $(\bar{0}10) : (0\bar{1}1) = 63^\circ 28'$; $(\bar{0}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = \text{ca. } 25^\circ$. — Die Krystalle sind tafelartig nach $\{100\}$ und sind nach der *c*-Axe verlängert. Auf $\{100\}$ halbieren die Auslöschungsrichtungen approximativ den Winkel der *b*- und *c*-Axe. Auf $\{100\}$ ist ein ziemlich starker Pleochroismus zu beobachten, mit grünlich-gelber Farbe, wenn der Hauptschnitt den spitzen Winkel *b*-*c* halbiert, und orange-gelber Farbe senkrecht zu dieser Richtung.“

Die Analyse dieser Krystalle ergab für Platin und Chlor die folgenden Resultate, welche sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, die auf Grund der für sie gewählten chemischen Formel berechnet wurden.

Es wurden nämlich in 100 Teilen gefunden:

		Theorie
Platin	50.68	50.92
Chlor	18.52	18.54.

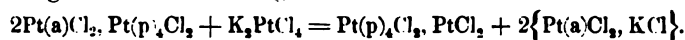
Ganz abgesehen von dem Urteil, das man aus der angegebenen Darstellungsmethode gewinnt, setzen es die chemischen Eigenschaften der Verbindung ganz außer Zweifel, daß sie als die Vereinigung zweier Moleküle Platosemiaminchlorid mit einem Molekül Platodipyridinchlorid zu betrachten ist. Thatsächlich geben die wässerigen Lösungen dieses Körpers folgende Reaktionen:

a) Behandelt man sie mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumplatinchlorür,¹ so entsteht ein rötlich-weißer Niederschlag, welcher die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Platodipyridinplatinchlorürs zeigt. Wird die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit genügend eingengt, so scheiden sich trimetrische Prismen von orange-gelber Farbe aus, welche die charakteristischen

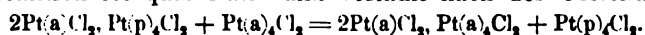
¹ Die Molekulargewichte der Verbindungen: $2\text{Pt}(\text{a})\text{Cl}_4$, $\text{Pt}(\text{p})_4\text{Cl}_2$ und K_2PtCl_6 sind bew. 1114.52 und 413.98.

enschaften des Doppelchlorids von Platososemiamin und Kalium einem Molekül Krystallwasser zeigen.¹

Die Reaktion verläuft einfach, da sich keine Nebenprodukte bilden und die Menge des Platosodipyridinplatinchlorürs, welche bei entsteht, entspricht, natürlich innerhalb der Grenzen von Genauigkeit, welche sich bei solchen Bestimmungen erreichen läßt, in folgender Formel ausgedrückten:



b) Behandelt man mit einer äquivalenten Menge Platosodiaminorid (Chlorid der ersten REISERSchen Base), so entsteht ein weißer krystallinischer Niederschlag, der, wieder in kochendem Wasser gelöst, in dimetrischen Prismen krystallisiert; diese stimmen Form und Zusammensetzung mit dem neuen Isomeren des grünen GUNTSSchen Salzes, das ich früher untersuchte, überein. In der Lösung bleibt das Platosodipyridinchlorid unverändert zurück. Auch diese Reaktion ist quantitativ und verläuft nach der Gleichung:



c) Behandelt man die Lösung des Doppelchlorides von Platososemiamin und Platosodipyridin in der Wärme mit Ammoniak, und treibt man dann durch fortgesetztes Erwärmen den Überschuss freiem Alkali, so beobachtet man, daß die Lösung vollständig löslich wird. Fügt man dann eine Lösung von Kaliumplatinchlorür zu, so fällt ein hellgrüner Niederschlag zu Boden, der bei mikroskopischer Untersuchung sich als ein krystallinisches Gemisch der beiden Chlorplatinite, oder Platinchlorürverbindungen des Platososemamins und Platosodipyridins erweist. Die Bildung des ersteren aus beiden Platinchlorüre läßt sich aber nur dadurch erklären, daß man annimmt, es habe das Platososemiaminchlorid schon vorher der 2. Verbindung bestanden und habe sich durch Absorption von zwei Molekülen Ammoniak in das Chlorid der ersten REISERSchen Base verwandelt. Wegen ihrer Unlöslichkeit ist es nicht möglich, die beiden Chlorplatinite zu trennen, um ihre resp. Mengen zu bestimmen.

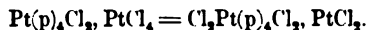
d) Wenn man eine Lösung der zweiten Verbindung mit einem Überschuss von Platinchloridchlorwasserstoffsäure, oder besser mit triamminplatinchlorid versetzt, so erhält man einen voluminösen, weißen Niederschlag von gelblich-weißer Farbe, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen sofort an Volumen

¹ Dr. ALFONSO SALLO, welcher diese Krystalle maßf. fand folgendes Axenverhältnis: $a : b : c = 1.300 : 1 : 0.8475$.

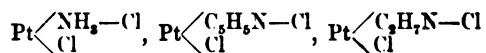
verliert, krystallinisch wird und eine ziegelrote Farbe annimmt. Dieser krystallinische Niederschlag besteht aus dem Chlorplatinat des Platinodipyridins ($\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{p})_4\text{Cl}_2$, PtCl_2) und ist in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung identisch mit demjenigen, welchen man direkt erhalten kann, dafs man einen Überschufs von Natriumplatinchlorid direkt auf eine Lösung von Platinodipyridinchlorid einwirken läfst.

Die Reaktion, nach welcher dieses Salz entsteht, ist nur dieselbe, wie die, welche ich Ende 1887 studierte, um zu erklären, wie sich unter analogen Verhältnissen das Chlorplatinat des Platinodiamins bildet.¹

Läfst man nämlich auf Platinodipyridinchlorid oder einen Körper, der dieses Salz enthält, einen Überschufs von Natriumplatinchlorid einwirken, so bildet sich zuerst das Chlorplatinat des Platinodipyridins, (ein gelblich-weißer, amorpher Niederschlag), der durch eine intermolekulare Reaktion sich in sein Isomeres, das Chlorplatinat des Platinodipyridins verwandelt:



e) Wenn die Lösung des Platinodiaminchlorids und Platinodipyridinchlorids in der Kälte mit einem Überschufs von Silbernitrat behandelt wird, so fallen kaum zwei Drittel des in dem Körper enthaltenen Chlors aus. Diese Thatsache, welche bei allen Verbindungen der in dieser Arbeit geschilderten Reihe wiederkehrt, läfst für die Chloride des Platinodiamins, -pyridins, -äthylamins die Strukturformeln



als wahrscheinlich erscheinen.

Aus denselben Ursachen, die ich schon in meiner Abhandlung: „Über das neue Isomere des grünen Magnusschen Salzes“ gelegentlich des Platinodiaminchlorids angab, waren die langen und mühsamen Versuche, welche ich zur Isolierung der Chloride des Platinodipyridins und Platinodiaminäthylamins in einem Zustande hinlänglicher Reinheit anstellte, resultatlos.

¹ Über die Eigenschaften einiger ammoniakalischer Verbindungen des Platins. *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, 22, (1887).

III. Verbindung.



Platososemiaminchlorid-Platosodiäthylaminchlorid.

Ich habe diese Verbindung dadurch hergestellt, daß ich heisse und konzentrierte Lösungen des Doppelchlorids von Platososemiamin und Kalium einerseits und des Platosodiäthylaminchlorids andererseits im Verhältnis von zwei Molekülen des ersteren Salzes auf ein Molekül des letzteren mischte. Das ausfallende Salz, durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, in dem es äußerst leicht löslich ist, gereinigt, bildet trimetrische, wasserfreie, an der Luft unveränderliche Prismen. Diese Krystalle besitzen einen starken Pleochroismus, d. h. sie erscheinen gelb, wenn die am stärksten ausgebildete Fläche des Prismas parallel mit dem Hauptschnitt des Nicol steht, orange-rot dagegen, wenn sie in eine zur vorigen Stellung senkrechte Richtung gebracht wird.

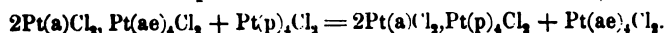
Die Bestimmung des Platins und Chlors gab die folgenden Resultate, welche der Formel $2\text{Pt}(\text{a})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{ae})_4\text{Cl}_2$ entsprechen.

	Theorie	
Platin	57.49	57.77
Chlor	20.90	21.03.

Diese Verbindung zeigte folgende Eigenschaften:

a) Gegen Kaliumplatinchlorür und Platosodiaminchlorid verhält sie sich analog der vorhergehenden Verbindung, indem sie nämlich Platosodiäthylaminplatinchlorür, bezw. das neue Isomere des grünen MAGNÜSSchen Salzes entstehen läßt.

b) Mit Platosodipyridinchlorid giebt sie durch doppelte Umsetzung die zweite Verbindung, welche, wie oben erwähnt, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich ist.



c) Mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure, oder mit Natriumplatinchlorid entsteht das Chlorplatinit des Platinodiäthylamins. Dieses Chlorplatinit ($\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{ae})_4\text{Cl}_2, \text{PtCl}_2$), bildet sich infolge von Reaktionen, analog denjenigen, durch welche die Chlorplatinites des Platinodiamins und Platinodipyridins entstehen; es ist nach allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Salz, welches ich direkt dadurch herstellte, daß ich einen Überschuss von Natriumplatinchlorid auf Platosodiäthylaminchlorid wirken ließ. Es krystallisiert in hexagonalen Blättchen von dunkelgelber Farbe und ist in Wasser ziemlich löslich.

IV. Verbindung.

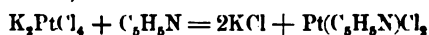


Platososemipyridinchlorid-Platosodiaminchlorid.

Es ist bekannt, daß, analog dem Verhalten gegen ammoniakalische Basen des Platins, das Platinchlorür, wenn es verschiedene Mengen von Pyridin und Äthylamin absorbiert, Verbindungen geben kann, welche zwei oder vier Moleküle der erwähnten Basen enthalten.¹ Man kann also theoretisch einräumen, daß, wenn man die Einwirkung der beiden Basen auf das Platinchlorür beschränkt, man Verbindungen erhalten muß, welche nur ein Molekül der Base enthalten; sie sind deshalb homolog mit dem Platososemiaminchlorid $\text{Pt}(\text{a})\text{Cl}_2$, dessen Existenz von mir schon im neuen Isomeren des grünen MAGNUSschen Salzes nachgewiesen wurde. Der Versuch hat die Richtigkeit meiner Vermutung bestätigt, und ich bediene mich gerade der beschränkten Einwirkung des Pyridins und Äthylamins, um jene Endglieder der Reihe darzustellen, welche Gegenstand dieser Arbeit ist und welche die beiden Chloride $\text{Pt}(\text{p})\text{Cl}_2$ und $\text{Pt}(\text{ae})\text{Cl}_2$ enthalten.

Darstellung der Verbindung: $2\text{Pt}(\text{p})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{a})_4\text{Cl}_2$.

Zu einer wässrigen Lösung von Kaliumplatinchlorür wurde eine äquivalente Menge Pyridin gefügt. (Auf 10g Kaliumplatinchlorür 1.9g reines Pyridin). Es tritt in diesem Falle keine glatte und einfache Reaktion ein, die der Formel



entspreche, sondern neben dem Semipyridinchlorid entsteht, und zwar in überwiegender Menge, Platososemidipyridinchlorid $\text{Pt}(\text{p})_2\text{Cl}_2$, das sich infolge seiner Unlöslichkeit ausscheidet. Nachdem jede Spur von freiem Pyridin verschwunden war, (wozu bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 48 Stunden nötig sind), trennte ich vom Platososemidipyridin durch Filtrieren und fügte zur filtrierten Flüssigkeit, welche Semipyridinchlorid, Kaliumchlorid, unverändertes Kaliumplatinchlorür und wahrscheinlich auch die Chloride von Platosomonodipyridin und Platosodipyridin enthielt, einen Überschufs vom Chlorid der ersten REISETSchen Base. Es entsteht unlösliches grünes MAGNUSsches Salz, und aus der filtrierten und bei gelinder Wärme eingeeengten Lösung setzt sich in Krystallen die Verbindung $2\text{Pt}(\text{p})\text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{a})_4\text{Cl}_2$ in einer Menge ab, welche je nach

¹ Vgl. die schöne Abhandlung von JÖRGENSEN: „Zur Konstitution der Platinbasen.“ *Journ. f. prakt. Chemie*, **33** (Neue Reihe), 489.

der Konzentration der angewandten Kaliumplatinchlorürlösung und der Höhe der Temperatur, bei welcher man das Pyridin auf diese Lösung wirken liefs, variiert.

Bei den Versuchen, welche ich mit den genannten Mengen von Pyridin und Kaliumplatinchlorür, das in 300 ccm Wasser gelöst war, anstellte, betrug die Ausbeute der IV. Verbindung, wenn ich bei gewöhnlicher Temperatur operierte, durchschnittlich 1.7 g. Liefs ich hingegen das Pyridin bei etwa 90° einwirken, so betrug sie 2.6 g, eine Differenz, die sich ganz leicht erklärt, wenn man in Erwägung zieht, dafs bei gewöhnlicher Temperatur die Schnelligkeit der Reaktion eine sehr geringe ist, weil das noch freie Pyridin auf das Platososemipyridinchlorid (Pt(p)Cl₂) einwirken und eine gröfsere Menge davon in Platososemidipyridinchlorid umwandeln kann, als wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. In letzterem Falle, wo die Einwirkung des Pyridins auf das Kaliumplatinchlorür eine viel raschere ist, mufs notwendigerweise eine gröfsere Quantität Platososemipyridin entstehen, dem kein weiteres Pyridin zur Absorption mehr zur Verfügung steht.

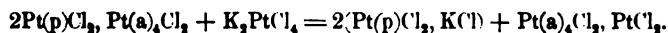
Das Platososemipyridinchlorid-Platosodiaminchlorid krystallisiert in dünnen, rhomboedrischen Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, weit mehr in kochendem.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab folgende Resultate:

	Theorie
Platin 57.19	57.11
Chlor 20.71	20.79.

Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid. Es läfst sich beweisen, dafs die IV. Verbindung eigentlich zusammengesetzt ist aus zwei Molekülen Platososemipyridinchlorid, verbunden mit einem Molekül Platosodiaminchlorid, da man aus derselben das Salz Pt(p)Cl₂, KCl erhalten und dessen Eigenschaften studieren kann.

Zu einer heifsen Lösung von 7 g der Verbindung 2Pt(p)Cl₂, Pt(a)₄Cl₂ fügte ich 2.8 g¹ Kaliumplatinchlorür. Es bildete sich grünes MAGNUSSCHES Salz im Gewicht von 3.8 g, eine Quantität, welche der auf Grund der folgenden Gleichung berechneten, nämlich 4.1 g, ziemlich nahe kommt:



¹ Die Molekulargewichte der Körper 2Pt(p)Cl₂, Pt(a)₄Cl₂ und K₂PtCl₆ sind bezw. 1020.82 und 413.98.

Aus der vom grünen Magnusschen Salz getrennten und über Schwefelsäure im Vacuum verdampften Lösung setzen sich orange-gelbe, regelmässige Prismen ab. Die Analyse ergab, dass sie eine Verbindung darstellten, welche der Formel $\text{Pt}(p)\text{Cl}_2, \text{KCl}$ entspricht.

	Versuch		Theorie
Platin	46.18	46.34	46.45
Chlor	25.32	25.47	25.60
Kalium	9.25	—	9.32

Die wässrige Lösung des Platososemipyridinchlorids-Kaliumchlorids giebt folgende Reaktionen:

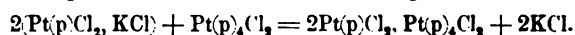
a) Behandelt man mit Platosodiaminchlorid, so erfolgt Rückbildung der IV. Verbindung, welche ausfällt, und Kaliumchlorid bleibt in Lösung:



Bei einem Versuch brachte ich 1.714 g Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid und 0.719 g Chlorid der ersten REISERSCHEN Base zur Anwendung; die Ausbeute betrug 1.8 g der IV. Verbindung, was der nach obiger Gleichung berechneten Menge von 2.09 g¹ sehr nahe kommt.

b) Bei Behandlung mit überschüssigem Pyridin erhält man Platosodipyridinchlorid; dasselbe wird, als unlösliches Chlorplatinid durch Zusatz von Kaliumplatinchlorür ausgefällt, in einer Menge erhalten, welche derjenigen des in der Lösung enthaltenen Platososemipyridinchlorides entspricht.

c) Endlich entsteht bei Einwirkung einer äquivalenten Menge Platosodipyridins ein Niederschlag der V. Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser vollständig unlöslich ist:



V. Verbindung.



Platososemipyridinchlorid-Platosodipyridinchlorid.

Man kann sich zur Darstellung dieser Verbindung, welche isomer ist mit Platosopyridinchlorid-Platososemidipyridinchlorid und mit dem Chlorplatinid des Platosodipyridins, zwei verschiedener Methoden bedienen.

¹ Die Molekulargewichte der Körper: $\text{Pt}(p)\text{Cl}_2, \text{KCl}$ und $\text{Pt}(a)_4\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ sind bezw. 418.26 und 351.04.

a) Entweder fügt man zu einer Lösung von Platososemipyridinid-Kaliumchlorid oder zu einer Lösung der IV. Verbindung sodipyridinchlorid; oder

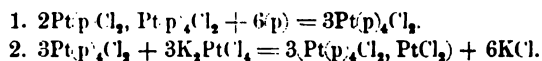
b) man entzieht dem Platososemidipyridinchlorid die Hälfte des enthaltenen Pyridins. Dies erzielt man dadurch, daß man das osemidipyridinchlorid $(Pt(p)_2Cl_2)$ bei Gegenwart von Salzsäure, mit ihrem sechsfachen Gewichte Wasser verdünnt ist, 8 Stunden im Wasserbad in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben zt. Aus der sauren, mit Platosodipyridinchlorid behandelten ng fällt die Verbindung $2Pt(p)Cl_2$, $Pt(p)_4Cl_2$ aus, die dann wieder mit Wasser und mit Alkohol gewaschen werden muß. Bei r zweiten Methode erhält man eine ziemlich dürftige Ausbeute, end bei der ersten nahezu die theoretische Menge erreicht en kann.

Auf die eine oder andere Weise nun erhalten, bildet diese indung winzig kleine, spitze, anisotrope Kryställchen von blafs-er Farbe, wegen deren Kleinheit es nicht möglich war, die tallform auch nur approximativ zu bestimmen.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab nde Resultate:

	a	b	Theorie
Platin	45.64	45.78	45.93
Chlor	17.05	16.84	16.73

Wenn diese V. Verbindung wirklich nach der von mir gegebenen nel zusammengesetzt ist, so müßte ein Molekül bei Einwirkung überschüssigem Pyridin sich in drei Moleküle Platosodipyridinid auflösen, die dann infolge der Einwirkung des Kaliumplatinürs die Entstehung einer gleichen Anzahl Moleküle vom rplatinit des Platosodipyridins veranlassen würde, einer Ver-ung, die man ziemlich leicht sammeln und wiegen kann. Die tigkeit dieser Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt: ächlich erhielt ich nämlich aus 1 g der V. Verbindung, die ich obengenannte Weise behandelte, 1.8 g Chlorplatinit des Plato-yridins, also fast 2 g, gerade die Menge, die sich aus den nden beiden Gleichungen berechnet:



VI. Verbindung.



Platososemipyridinchlorid-Platosodiäthylaminchlorid.

Diese Verbindung stellte ich in der Weise her, dafs ich zu einer kochenden Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 120 ccm Wasser 1.9 g reines Pyridin fügte. Ich liefs die Flüssigkeit sich langsam abkühlen, und nach etwa 2 Stunden, d. h. nachdem das Pyridin vollständig absorbiert war, trennte ich durch Filtrieren das gebildete Platososemidipyridinchlorid. In die filtrierte Flüssigkeit gofs ich einen Überschufs einer konzentrierten Lösung von Platosodiäthylamin; nachdem durch Filtration das Chlorplatinit des Platosodiäthylamins abgeondert war, schieden sich aus der Lösung Krystalle von Platososemipyridinchlorid-Platosodiäthylaminchlorid im Gewichte von 2.7 g aus.

Dieses Salz krystallisiert in äufserst kleinen, in Häufchen gruppierten Prismen von dunkelgelber Farbe. Wenig löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, löst es sich in demselben sehr leicht in der Wärme.

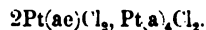
Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor folgende Resultate:

		Theorie
Platin	51.43	51.46
Chlor	18.66	18.72

Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt folgende Reaktionen:

- Durch Platosodipyridinchlorid fällt die V. Verbindung aus, während Platosodiäthylaminchlorid in Lösung bleibt.
- Mit Kaliumplatinchlorür giebt es das Chlorplatinit des Platosodiäthylamins, welches ausfällt, während Platososemipyridinchlorid-Kaliumchlorid in Lösung bleibt.

VII. Verbindung.



Platososemiäthylaminchlorid-Platosodiaminchlorid.

Darstellung: Zu einer auf ca. 90° erwärmten Lösung von 10g Kaliumplatinchlorür in 150 ccm Wasser fügt man 9 ccm einer 33%igen wässerigen Lösung von Äthylamin. Es bildet sich sofort Platososemiäthylaminchlorid, das sich absetzt, gemischt mit einer schwarzen, amorphen Substanz, welche die anderen Produkte immer

begleitet, wenn man das Äthylamin auf Platinchlorür, oder Alkali-Platinchlorüre wirken läßt. Zu der filtrierten und mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung wird ein Überschufs des Chlorides der ersten REISERSCHEN Base gefügt. Die Flüssigkeit wird von dem grünen Niederschlag, vom Chlorplatinit des Platosodiamins, das eventuell sich bilden kann, getrennt, im Vacuum über Schwefelsäure konzentriert, und scheidet nun das Platososemiäthylaminchlorid ab, das unbedingt durch mehrmals wiederholtes Auflösen in Wasser und Konzentrieren im Vacuum gereinigt werden muß. Bei Anwendung der oben angegebenen Quantitäten Kaliumplatinchlorür und Äthylamin erhielt ich (Mittel von 3 Versuchen) ca. 2.5g dieser Verbindung.

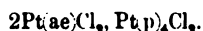
Das Salz krystallisiert in äußerst feinen, schiefen Prismen, die sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol lösen.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor gab folgende Resultate:

		Theorie
Platin:	60.88	61.15
Chlor:	21.92	22.26

Mit Kaliumplatinchlorür giebt die Lösung dieser Verbindung grünes MAGNUSSESCHES Salz und Platososemiäthylaminchlorid-Kaliumchlorid. Mit einem Überschufs an Äthylamin verwandelt es sich in eine Mischung der beiden Chloride von Platosodiäthylamin und Platosodiamin.

VIII. Verbindung.



Platososemiäthylaminchlorid-Platosodipyridinchlorid.

Diese Verbindung läßt sich sehr leicht erhalten, wenn man seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser benutzt und Platosodipyridinchlorid zu einer konzentrierten Lösung der VII. Verbindung fügt.

Herr Dr. ALFONSO SELLA hatte die Freundlichkeit, die Krystallform dieses Salzes zu untersuchen, und teilte mir folgende Resultate mit:

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 1.478 : 1 : 4.542$$

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{111\}$, $\{113\}$, $\{101\}$

Winkel	Beob.	Berechn.
$\{001\} : \{111\}$	79°40'	—
$\{101\} : \{111\}$	54°34'	—
$\{001\} : \{101\}$	71°31'	71°59'
$\{001\} : \{113\}$	61°22'	61°19'
$\{113\} : \{1\bar{1}3\}$	93°28'	93°12'

Gelbe, undurchsichtige, leicht zerbrechliche Krystalle. Der **Habitu** ist tafelartig nach der Basis. Im allgemeinen besteht ein **Krysta** aus mehreren aufeinander nach der Basis gelagerten Individuen, **welch** keinen genauen Parallelismus zeigen.“

Die Ermittlung des Prozentgehaltes an Platin und Chlor **ergab**

		Theorie
Platin:	48.27	48.55
Chlor:	17.75	17.67

In Übereinstimmung mit den im vorausgehenden beschriebenen Körpern giebt auch diese Verbindung bei Behandlung mit einem Überschufs von Äthylamin eine Mischung von gleichen Molekülen Platosodiäthylaminchlorid und Platosodipyridinchlorid. Läßt man **Kalium-**platinchlorür einwirken, so entsteht eine Menge Chlorplatin des Platosodipyridins, welche der Quantität des in der Verbindung enthaltenen Chlorides der Base entspricht. — Es ist mir bis **jetzt** nicht möglich gewesen, das Platososemiäthylaminchlorid-Kaliumchlorid in reinen Krystallen zu isolieren, weil die Lösung dieses Salzes sich äußerst leicht, auch bei gewöhnlicher Temperatur, verändert.

Ich glaube mich der Hoffnung hingeben zu dürfen, daß die Fachgenossen dieser meiner Arbeit einige Aufmerksamkeit schenken werden, nicht weil ich in derselben neue Verbindungen **beschrieben** habe, wohl aber deshalb, weil aus den Resultaten meiner **Unter-**suchungen sich zwei Folgerungen ergeben, die mir von **Wichtigkeit** erscheinen:

1. Die mit dem Pyridin und Äthylamin angestellten **Versuch**e beweisen indirekt, aber zweifellos, daß das Platin auch mit einem **einzig**en Molekül einer Base sich vereinigen kann und damit **Ver-**bindungen giebt, welche homolog sind den von mir studierten mono-ammoniakalischen Verbindungen des Platins.

2. Die Eigentümlichkeit, auf welche ich zuerst beim Chlorplatinat des Platosodiamins aufmerksam geworden bin, sich durch eine intermolekulare Umlagerung in das Chlorplatin der entsprechenden Platinbase zu verwandeln: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{PtCl}_4 = \text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, PtCl_2 , ist den Chlorplatinaten der Platosopyridin- und Äthylaminbasen **gemein** und nimmt dadurch den Charakter einer allgemeinen Reaktion an.

Torino, Laboratorio Chimico della R. Scuola degli Ingegneri.

Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser.

Von

W. SPRING und M. LUCION.¹

Mit einer Figur im Text.

1. Einleitung.

In der Natur kommt eine ziemlich große Anzahl von Mineralien: Oxyde, Silikate u. s. w. vor, welche ganz oder teilweise frei von Hydratwasser sind und aller Wahrscheinlichkeit nach ihre Entstehung den entsprechenden Hydratformen verdanken, die ihr Wasser im Laufe der Zeit abgegeben haben. Beispielsweise führen wir gewisse Varietäten von fasrigem Eisenglanz an, welche, nach allgemeiner Annahme, durch Wasserverlust aus fasrigem Hydrohämatit entstanden sind, ferner gewisse oolithische Eisenglanze, welche das Produkt der Entwässerung von Brauneisenerz darstellen, schliesslich die in gewaltigen Massen auftretenden neptunischen Silikatgesteine, welche wasserfreie Eisenoxydverbindungen enthalten.

In Belgien sind die letzteren besonders häufig in primärem Terrain, wo sie — nach der Klassifikation von DUMONT — die BURNOTSche Schicht bilden. Man beobachtet dort ausgedehnte Lagen von eisenhaltigem Sandstein, dessen rot-violette, weinartige Färbung über die Entwässerung der färbenden Eisenoxydverbindung keinen Zweifel läßt; wäre dieselbe wasserhaltig, so würde ihre Farbe naturgemäß eher bräunlich-gelb sein und an die der verschiedenen bekannten Varietäten des Brauneisenerzes erinnern.

Man ist sich wohl darüber einig, daß die Eisenverbindungen dieser Gesteine im Anfange ebenfalls wasserhaltig waren, d. h. daß sie nicht von der in Wasser erfolgten Ablagerung von Gesteinteilen herrühren, welche durch irgend eine vulkanische Aktion ausgetrocknet wurden. Eine Thatsache, welche für diese Anschauung spricht, ist das konstante Vorkommen von grünen Steinpartien, welche ihre Farbe einer wasserhaltigen Eisenoxydulverbindung verdanken, deren Ursprung zweifellos derselbe ist, wie der des benachbarten roten Gesteins. Letzteres hat sich ebenso wie das grüne als Hydrat

¹ In das Deutsche übertragen von RICH. JOS. MEYER.

abgelagert, hat aber in der Folge einen Teil seines Wassers eingebüßt.

Wie hat sich nun die Entwässerung dieser Mineralien vollzogen? Diese Frage ist, wie wir glauben, noch eine offene; wir machen uns deshalb zur Aufgabe, einiges zu ihrer Lösung beizutragen.

Das einzige Mittel zur Entwässerung von Hydraten oder Silikaten, über welches man im Laboratorium verfügt, besteht in der Einwirkung mehr oder weniger hoher Temperaturen. Im allgemeinen ist es, um die vollständige Austreibung des Wassers aus Hydraten zu erzielen, erforderlich, dieselben mindestens nahe zur Rotglut zu erhitzen, was im besonderen für das Hydroxyd und die Hydrosilikate des Eisens gilt. Es besteht nun heutzutage kein Zweifel mehr darüber, daß unsere neptunischen Bodenschichten seit ihrer Bildung niemals derartig hohen Hitzegraden ausgesetzt gewesen sind — mit Ausnahme natürlich der relativ beschränkten Gebiete, welche möglicherweise der Schauplatz von Eruptionen von Gesteinen vulkanischen Ursprungs waren —, sondern daß die Temperaturen, welche im Laufe der Zeiten auf sie eingewirkt haben, nichts Außergewöhnliches bieten. Diese Ansicht findet eine Bestätigung in den That-sachen, welche uns das Studium der Fauna und Flora verflössener geologischer Perioden geliefert hat.

Man muß demnach notwendigerweise annehmen, daß die Entwässerung bei niedriger Temperatur, ja bei direkt feuchtem Zustande der Gesteinsmassen, vielleicht sogar mitten im Wasser vor sich gegangen ist. Allerdings berechtigt uns bisher nichts dazu, das Wasser an sich als wasserentziehendes Agens anzusehen; vielmehr erscheint das Gegenteil rationeller. Man denke an die Resultate der Forschungen über das Bestreben verschiedenartiger Körper, Gleichgewichtszustände unter sich herzustellen, und die Rolle, welche die Masse des einen von beiden bei diesen Erscheinungen spielt. Wohl aber darf man sich die Frage vorlegen, ob vielleicht wässrige Lösungen die dem reinen Wasser abgehende Fähigkeit besitzen, entwässernd zu wirken. Thatsächlich weiß man seit den Arbeiten von PFEFFER, VAN'T HOFF und anderen Forschern, daß ein gelöster Körper in seinem Lösungsmittel den Gesetzen des Gasdruckes in begrenzter Weise unterworfen ist. Wie ein Gas die Tendenz hat, den ihm angewiesenen Raum zu vergrößern, ebenso zeigt ein gelöster Körper das Bestreben, das Volum oder die Quantität der Flüssigkeit, in welcher er gelöst ist, zu vermehren. Bringt man ihn daher mit dem Lösungsmittel in Berührung und in dasselbe

inein, so wird er eine Kraft äußern, welche den Messungen nach eine ganz beträchtliche ist. Die wässrige Lösung eines Körpers ist also ein wasseranziehendes System, eine bekannte Thatsache, der man sogar die Koagulation kolloidaler Lösungen zugeschrieben hat. Weniger klar dürfte man sich aber darüber sein, ob ein System dieser Art wie eine wasserentziehende Substanz, im chemischen Sinne des Wortes, zu wirken vermag, d. h. ob es im Stande ist, Substanzen Wasser zu entziehen, welche dasselbe nur im potentiellen Zustande enthalten? Wenn dies der Fall ist, so wird man annehmen dürfen, daß analoge Vorgänge sich bei den chemischen Umwandlungen abgespielt haben, deren Resultat unsere Mineralien sind.

Unsere Untersuchungen beziehen sich nun hierauf, und es ist uns thatsächlich gelungen, den Einfluß gelöster Salze auf die Entwässerung zu konstatieren, jedoch wird der Vorgang durch verschiedene unvorhergesehene Faktoren, welche die Beziehung des osmotischen Druckes zum Entwässerungsvermögen einigermaßen verdunkeln, verwickelt.

2. Allgemeine Betrachtungen; Wahl des Kupferhydroxyds.

Um die im vorigen Kapitel aufgeworfene Frage experimentell zu entscheiden, müssen wir untersuchen, ob die Stabilität bestimmter Hydrate in wässrigen Lösungen geringer ist als in reinem Wasser und in welchem Maße dieselbe abnimmt. Wir haben unsere Untersuchungen, welche sehr weit ausgedehnt werden können, wenn man die Versuchssubstanzen variiert, mit dem Studium der Entwässerung des Kupferhydroxydes begonnen. Wir wählten gerade diesen Körper wegen seiner Unbeständigkeit; es ließen sich hier ausgeprägtere Erscheinungen erwarten, als bei einer beständigeren Verbindung. Es ist längst bekannt, daß das in der Kälte hellblaue Kupferhydroxyd sich unter dem Einflusse der Wärme in ein braunes Oxyd wandelt, welches nach der gewöhnlichen Annahme wasserfrei ist, nach SCHAFFNER und ROSE¹ dagegen der Formel: $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Vor einiger Zeit hat D. TOMMASI² eine Arbeit über die Beständigkeit des Kupferhydroxydes veröffentlicht. Genannter Forscher hat das Hydrat bei Gegenwart von Salzlösungen oder Alkalien

GMELIN-KRAUT, *Handb. d. Chem.* **8**, 598.
Journ. soc. chim. **37**, (1882), 197.

verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und festgestellt, unter welchen Bedingungen die blaue Hydratfarbe sich veränderte. Auf diese Weise erreichte TOMMASI allerdings seinen Zweck, einen Ausdruck für die Beständigkeit des Kupferhydroxyds zu gewinnen, ohne jedoch den Entwässerungsprozess aufzuklären, insofern der beobachtete Farbenwechsel häufig nicht in einer eigentlichen Entwässerung begründet war, sondern in der Bildung eines basischen Kupfersalzes von mehr oder weniger grünlicher Farbe.

Über die Entwässerung des Kupferhydroxydes ist demnach wenig bekannt; man weiß weder, bei welcher Temperatur sie beginnt, mit welcher Geschwindigkeit sie sich vollzieht, noch welchen Einfluss die Gegenwart von gelösten Körpern auf diese Geschwindigkeit ausübt.

3. Versuchsmethode.

Das blaue Kupferoxydhydrat wurde in der Kälte gefällt, gut gewaschen, in Wasser suspendiert und mit einer Pipette stets gleiche Mengen (0.4 g) in Flaschen gebracht, welche Wasser, bzw. bestimmte Mengen derjenigen Substanzen in Lösung enthielten, deren Einwirkung studiert werden sollte. Wir beschränkten uns auf die bezeichnete, verhältnismäßig geringe Quantität, um das Auswaschen zu erleichtern; übrigens haben wir uns vergewissert, dass die Menge des angewandten Hydrates ohne Einfluss auf die Art und Weise der Entwässerung ist. Bei Anwendung der doppelten oder dreifachen Menge erhält man, bei übrigens gleichen Bedingungen, stets dieselben Resultate.

Alle angewandten Salzlösungen waren 5prozentig, mit einer Ausnahme, die später Erwähnung finden wird. Bei schwächerer Konzentration ist die Reaktion dieselbe und erfordert nur mehr Zeit zu ihrer Vollendung.

Jede Flasche wurde mit demselben Volumen Flüssigkeit: 100 ccm beschickt und eine bestimmte Zeit lang in einem ABSONVALSchen Trockenkasten bei konstanter Temperatur gehalten. Die Versuchstemperaturen waren: 15°, 30° und 45°. Selbstverständlich wurden die Flüssigkeiten erst dann zusammengebracht, wenn sie im Temperaturgleichgewicht mit dem Thermostaten waren.

Der Inhalt der Flaschen wurde sofort auf Filtern gesammelt, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet, worauf der rückständige Wassergehalt sofort durch Glühe bestimmt wurde.

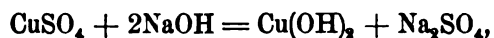
In dem befolgten Verfahren hatten wir also eine quantitative Methode, welche uns die Entwässerungsgeschwindigkeit, d. h. die

der Zeiteinheit bei wechselnden Temperaturen und verschiedener Zusammensetzung des einwirkenden Mediums abgegebene Menge Wasser zu berechnen gestattet.

4. Vorläufige Beobachtungen.

Zusammensetzung des frischgefällten Kupferhydroxydes.

Versetzt man eine Lösung von Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit Natron- oder Kalilauge im Verhältnis der Gleichung:



so macht man die Beobachtung, daß das blaue Hydrat nach verhältnismäßig kurzer Zeit erst grün, dann schwarz wird.

Wenn man andererseits eine Lösung von Natriumsulfat zu vorher gefälltem und gut ausgewaschenem Kupferhydroxyd, bei übrigens gleichbleibenden Bedingungen giebt, so bemerkt man, daß die Entwässerung bedeutend langsamer vor sich geht. Eine Wiederholung derselben Versuche bei 30° und bei 45° liefert dieselben Erscheinungen in ausgeprägterem Maße. Dies führt zu der Annahme, daß die Zeit, welche seit der Bildung des Kupferhydroxydes verstrichen ist, bei der Entwässerung desselben eine Rolle spielt. In der Absicht, die Richtigkeit dieses Schlusses zu erweisen, wurden verschiedene Versuche mit Proben von Kupferhydroxyd ausgeführt, welche seit verschieden langer Zeit gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen worden waren. Diese Versuche wurden zuerst mit dem Hydroxyd allein, dann bei Gegenwart einer 5prozentigen Natriumsulfatlösung bei Temperaturen von 30° und 45° angestellt, da die Reaktion bei 15° zu langsam verlief.

Die Tabelle enthält die Resultate, welche beim Erwärmen des Kupferhydroxyds mit reinem Wasser erhalten wurden:

Temperatur 30°.

Kupferhydroxyd gefällt und gewaschen seit:	Enthält Wasser in Prozenten:			
	nach 21 Std.	nach 28 Std.	nach 45 Std.	nach 72 Std.
1 Stunde	11.80	10.40	4.56	0.11
3 Stunden	18.46	11.90	8.90	2.89
24 Stunden	18.49	18.47	12.10	8.19
14 Tagen	18.50	18.50	18.51	11.86

Temperatur 45°.

	15 Stunden	18 Stunden	25 Stunden
1 Stunde	9.31	6.07	1.40
3 Stunden	18.43	9.11	5.45
24 Stunden	18.46	18.50	9.26

Diese Zahlen zeigen auf das deutlichste, daß das Kupferhydroxyd mit der Zeit beständiger wird. HARMES¹ hat bereits behauptet, daß dasselbe durch fortgesetztes Auswaschen Beständigkeit erlangt; diese Bemerkung ist also dahin zu berichtigen, daß nicht das Auswaschen, sondern die Zeit die grössere Beständigkeit bewirkt.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich nun eine Thatsache, welche nach unserer Ansicht von grundlegender Bedeutung für das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit der Entwässerung, d. h. für die Erkenntnis des Verlaufes der ganzen Erscheinung ist. Wenn nämlich das gefällte Kupferhydroxyd der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, so enthält es 18.46% Wasser. Zieht man von diesen 18.46% die Prozentzahlen der obigen Tabellen ab, so erhält man die Wassermengen, welche in gleichen Zeiträumen abgegeben wurden:

Temperatur 30°.

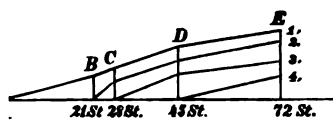
Alter des Niederschlags	Abgegebene Wassermengen nach:			
	21 Stunden	28 Stunden	45 Stunden	72 Stunden
1 Stunde	6.66	8.06	13.90	18.35
3 Stunden	0	6.56	9.76	15.57
24 Stunden	0	0	6.36	10.27
14 Tage	0	0	0	6.60

Temperatur 45°.

	nach 15 Stunden	18 Stunden	25 Stunden
1 Stunde	9.15	12.39	17.06
3 Stunden	0	9.35	13.01
24 Stunden	0	0	9.20

¹ Chem. Centralbl. (1858), 110.

Das ältere Hydrat liefert demnach nicht allein weniger Wasser in 72 Stunden bei 30°, resp. nach 25 Stunden bei 45°, als das frisch gefällte, sondern seine Zersetzung scheint auch um ebensoviele zu beginnen, als der Zeitpunkt seiner Darstellung zurückliegt. Die graphische Darstellung der Erscheinung liefert ergänzende Bestimmungen. Trägt man zu diesem Zweck die Stundenzahlen auf die Abscissenaxe und die entsprechenden Werte für die Wassermenge auf der Ordinatenaxe ab, so ergibt sich folgende Skizze,



in welcher die Linien 1, 2, 3, 4 beziehungsweise den Niederschlägen von 1, 3, 24 Stunden und 14 Tagen entsprechen. Man sieht nun, da die Strecke A B offenbar die natürliche Verlängerung der Linie B C D E ist, dass die Zersetzung des einstündigen

Niederschlags bei der Zeit 0 beginnt. Das steht vollständig im Einklang mit dem Umstand, dass es nicht möglich ist, durch Zersetzung eines Kupfersalzes mittelst Kali- oder Natronlauge bei einer Temperatur von 30° oder selbst unter 30° ein rein blaues Hydrat zu erhalten; der Niederschlag nimmt momentan eine dunklere Färbung an. Andererseits sieht man, dass die älteren Niederschläge zwar später zersetzen, dass aber ihre Zersetzung, wenn sie einmal im Gange ist, regelmäßig, ja parallel mit der der frisch gefällten Niederschläge fortschreitet. Die Zeit hat hier gewissermaßen einen Widerstand zu überwinden, ehe die Reaktion ihren Lauf nehmen kann.

Worin ist nun dieses verschiedenartige Verhalten des Kupferoxydes begründet? Wir wollen versuchen, durch Vergleichung der Entwässerung des einstündigen Hydrates mit der des dreißtündigen Aufschlufs darüber zu erhalten. Da die Zeitdauer von 72 Stunden bei dem letzteren noch kein Ergebnis lieferte, so müssen wir dabei von der 28stündigen Erhitzungszeit (bei 30°) ausgehen. Wir haben demnach folgende Tabellen aufzustellen:

1. Für die Temperatur von 30°.

Zeit	Wasserverlust in Prozenten
0	0
28 Stunden	8.06
45 „	13.90
72 „	18.35

2. Für die Temperatur von 45°.

Zeit	Wasserverlust in Prozenten
0	0
15 Stunden	9.20
18 "	12.43
25 "	17.10

Dividiert man die Werte für die Wasserverluste durch die entsprechenden Zeitzahlen, so erhält man die mittlere Entwässerungsgeschwindigkeit V für verschiedene Zeitdauer:

Mittlere Geschwindigkeit für 30°.		Mittlere Geschwindigkeit für 45°.	
Von 0 bis 28 Stunden...	0.289	Von 0 bis 28 Stunden...	0.613
" 0 " 45 " ...	0.309	" 0 " 18 " ...	0.690
" 0 " 72 " ...	0.255	" 0 " 25 " ...	0.681

Dieses Resultat steht mit den thatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch, denn man kann unmöglich annehmen, daß die in der Zeiteinheit abgegebene Wassermenge sich mit der Verminderung der zersetzbaren Hydratmenge erhöht, d. h. daß die Geschwindigkeit im Zeitraum von 0 bis 45 Stunden größer sein soll, als von 0 bis 28 Stunden, da ja nach Verlauf von 45 Stunden weniger Hydrat vorhanden ist, als nach 25 Stunden. Die Tabelle für die Temperatur von 45° ist in diesem Sinne noch beweisender.

Es ist nun leicht einzusehen, daß diese Schwierigkeit einzig und allein von der Voraussetzung herrührt, die wir bezüglich der Zusammensetzung des Kupferhydroxydes gemacht haben und daß sie mit dieser Voraussetzung verschwindet. Wir nahmen die Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf Grund der bekannten Analysen des getrockneten Hydrates an, vielleicht ist aber das frisch gefällte Hydrat wasserreicher und entspricht der Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Wiederholen wir die obigen Berechnungen mit Zugrundelegung der Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, indem wir diesmal die nach den bezeichneten Zeiträumen noch vorhandenen Wassermengen von 31.17, dem prozentischen Wassergehalt der Verbindung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, subtrahieren, so ergeben sich folgende Werte für die Wasserverluste:

Bei 30°	Wasserverlust	Bei 45°	Wasserverlust
Zeit	in Prozenten	Zeit	in Prozenten
0	0	0	0
28 Stunden	20.99	15 Stunden	21.86
45 "	26.61	18 "	25.10
72 "	31.06	25 "	29.99

Daraus leitet sich die mittlere Geschwindigkeit ab:

Bei 30°				Bei 45°			
Von 0 bis	28	Stunden	...0.742	Von 0 bis	15	Stunden	...1.457
" 0 "	45	"	...0.591	" 0 "	18	"	...1.394
" 0 "	72	"	...0.431	" 0 "	25	"	...1.190

Hier nehmen also die Werte für die Geschwindigkeiten regelmäßig ab, ohne mit fallender Hydratmenge wieder anzuwachsen. Durch dieses Resultat ist der Widerspruch also gehoben.

Geht man schliesslich von der Formel $\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder von irgend einer anderen aus, welche mehr H_2O enthält, so kommt man wieder zu einem unhaltbaren Resultat in dem Sinne, dass die Geschwindigkeitsverminderung im Anfange der Reaktion in keinem irgend zulässigen Verhältnis zu der Geschwindigkeit bei fortgeschrittener Reaktion steht. Besonders leicht lässt sich das konstatieren, wenn man die Erscheinung graphisch darstellt; man kann sich dann davon überzeugen, dass die Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die einzig zulässige ist.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit kann demnach in gewissen Fällen zur Ermittlung der Zusammensetzung von Körpern dienen, vorausgesetzt, dass die Versuchssubstanz durch die angewandten Medien nicht zersetzt wird. Jedenfalls glauben wir, dass das angeführte Beispiel den ersten Versuch in dieser Richtung darstellt. Nimmt man nun für das frischgefällte Hydrat die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an, so entsteht die Frage, welche Zusammensetzung dem Hydrat später zukommt.

Verfährt man, wie oben angegeben, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass das dreistündige Hydrat bereits der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, da man mit Zugrundelegung derselben zu regelmäßig abnehmenden Geschwindigkeiten kommt, während die Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine abnorm hohe Zersetzungsgeschwindigkeit für den Anfang der Reaktion ergibt.

Wir haben also nachgewiesen, dass der Unterschied in der Beständigkeit des frischgefällten und des älteren Hydrates in erster Linie auf der Verschiedenheit der Zusammensetzung beruht. Im frischgefällten Hydrat sind zwei Moleküle Wasser enthalten, von denen das eine in reinem Wasser in der Kälte abgegeben wird, während das andere nur unter der Einwirkung der Wärme oder einer wasserentziehenden Substanz sich von Kupferoxyd trennt. Hier kommt auch die Beobachtung in Betracht, dass die Farbe des frischgefällten Hydrates heller ist, als die des älteren, ein Umstand, der

vielleicht ebenfalls durch den Wechsel der Zusammensetzung veranlaßt wird. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß das Hydrat $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wenn es einmal gebildet ist, mit der Zeit und bei niedriger Temperatur eine Veränderung, jedenfalls physikalischer Natur, erleidet, welche schliesslich die Leichtigkeit, mit der es Wasser abgiebt, vermindert.

Aus der Tabelle auf Seite 200 ergibt sich thatsächlich, daß das 24stündige Hydrat bei 30° während 72 Stunden 55.5% seines Wassers verliert, während das 14tägige, welches bei 15° unzerseht blieb, unter denselben Bedingungen nur 35.7% abgiebt. Fassen wir das eben Gesagte kurz zusammen, so können wir sagen, daß die Zersetzung des älteren Hydrates nicht in demselben Augenblicke beginnt, in welchem es einer Temperatur ausgesetzt wird, bei der die Zersetzung an sich möglich ist. Es vollzieht sich zuerst eine vorbereitende Arbeit; man darf sich fragen, dieselbe nicht vielleicht in der Regenerierung des wenig beständigen Hydrates $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht, welches dann eine vollständige Zersetzung erfährt. Diese Idee wurde bei uns angeregt durch die Arbeit von C. F. CROSS,¹ welcher thatsächlich bei einer ganzen Reihe von entwässerten Oxyden Wasseraufnahme beobachtet hat, wenn dieselben feuchter Luft ausgesetzt wurden; besonders wenn sich das durch Fällung erhaltene Kupferoxyd CuO nach einigen Tagen in $2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und sogar in $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wandelt. Der Wechsel zwischen Wasseraufnahme und Wasserabgabe würde sich also nach der herrschenden Temperatur regulieren.

5. Beständigkeit des frischgefällten und des älteren Hydrates in Salzlösung.

Es war notwendig, sich darüber zu vergewissern, bis zu welcher Grade die im vorigen Kapitel erwähnten Unterschiede bestehen, wenn das Wasser, in welchem das Hydrat suspendiert ist, ein Salz enthält. Wir haben zu diesem Zwecke unsere Versuche wiederholt, indem wir uns dieses Mal einer Natriumsulfatlösung bedienten, welche 5 Teile Na_2SO_4 in 100 Teile Wasser enthielt.

¹ *Jahresber.* (1879), „Über Rückbildung von Hydraten.“ 179

Folgende Resultate wurden bei 30° erhalten:

Alter des Kupferhydroxydes	Wassergehalt nach:		
	17 Stunden	25 Stunden	42 Stunden
1 Stunde	11.18	9.06	8.18
3 Stunden	18.45	12.00	8.40
24 Stunden	18.50	18.51	12.03

Bei 45°

	11 Stunden	16 Stunden	20 Stunden
1 Stunde	9.00	4.10	2.07
3 Stunden	18.53	10.14	5.96
24 Stunden	18.49	18.51	9.16

Aus diesen Ergebnissen läßt sich offenbar folgender Schluss ziehen: Die Gegenwart des Natriumsulfats im Wasser beschleunigt zwar die Zersetzung des Hydrates, beeinträchtigt aber nicht die vorher festgestellte Thatsache: nämlich das das Alter des Niederschlages demselben eine gröfsere Beständigkeit verleiht. Nach diesen Erfahrungen mußten wir bei den folgenden Versuchen, um vergleichbare Resultate zu erhalten, Hydrate desselben Alters benutzen. Wir arbeiteten stets mit einem Hydrat, welches 3 Stunden vorher gefällt worden war, wobei das Auswaschen in der Weise geschah, das es vor dieser Zeit beendigt war. Wir gehen nun zur Darstellung der Resultate unserer Versuche über.

6. Geschwindigkeit der spontanen Entwässerung des Kupferhydroxydes.

Um den Einfluß von Salzlösungen auf die Entwässerung kennen zu lernen, war es erforderlich, zunächst die Einwirkung der Zeit und der Temperatur auf das Kupferhydroxyd zu studieren. Zu diesem Zweck haben wir die in Kapitel 4. mitgeteilten Beobachtungen vervollständigt.

Das Kupferhydroxyd zersetzt sich unter Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur (im Mittel 15.2°), aber so langsam, das nach vier und einem halben Monat (138 Tage) nach 55% unangegriffen blieben. Daraus berechnet sich, das ein Gramm-Molekül Kupferhydroxyd, d. h. 97.5 g, während dieser 138 Tage mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0.0024 g pro Stunde Wasser verliert. Diese extreme Langsamkeit beeinträchtigt die Genauigkeit der Ver-

gleichsversuche; wir haben dieselben deshalb bei 30° und bei 45° angestellt und folgende Resultate erhalten:

Bei 30°

Zeit t	Prozente zers. Hydrates q	Differenzen		Geschwindigkeit $\frac{q}{t}$
		t	q	
16 Stunden	16.03	16	16.03	1.002
32 „	30.23	16	14.20	0.887
48 „	42.69	16	12.46	0.779
64 „	53.58	16	10.89	0.680

Bei 45°

18 Stunden	50.7	18	50.7	2.816
27 „	74.8	9	24.1	1.338
36 „	95.4	9	20.6	1.144

Schlussfolgerungen:

Bei 30° erfordern demnach 100 Teile CuO.H₂O 86 Stunden zur vollständigen Entwässerung, während bei 45° 38 Stunden genügen. Man findet daraus leicht durch Rechnung, daß bei 54° die Dauer der Entwässerung gleich 0 sein muß, d. h., daß bei dieser Temperatur die Existenz des dreistündigen Hydrates nicht mehr möglich ist. Diese Schlussfolgerung wurde experimentell geprüft. Zu diesem Zwecke wurde eine gewisse Menge des Hydrates bei der bezeichneten Temperatur von 54° genau so lange erhitzt, bis die Temperatur des Wassers, in welchem es suspendiert war, diesen Wärmegrad erreichte. Der gebildete braune Körper ergab bei der Analyse nur 0.98% Wasser.

Zieht man in Betracht, wie die Entwässerungsgeschwindigkeit bei 30° und bei 45° variiert, so ergibt sich, daß sie bei keiner dieser Temperaturen so schnell abnimmt, wie es der Fall sein müßte, wenn einzig und allein der Wärmegrad die Ursache der Entwässerung wäre. In diesem Falle müßte ja die Menge des abgegebenen Wassers in jedem Moment der Menge des vorhandenen Hydrates proportional sein und im Sinne des Ausdruckes

$$\frac{dq}{dt} = k (A - x)$$

variieren, wo A die ursprüngliche Quantität des Hydrates x, die in der Zeit t zersetzte Menge desselben bedeutet; d. h. die abgegebene

Wassermenge müßte beim Beginn am größten sein, um dann proportional mit dem Hydrate abzunehmen. Diese Proportionalität besteht thatsächlich nicht. Es kommt also hier ein neuer Faktor in Betracht, dessen Funktion zugleich mit dem Anfange der Reaktion beginnt. Dabei drängt sich die Frage auf, ob vielleicht das gebildete Kupferoxyd (CuO) auf katalytischem Wege auf das Hydrat einwirkt.

Wenn das der Fall wäre, so hätte man eine Erscheinung, welche sich mit der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Platinschwamm, oder des Eisenoxyds, oder ähnlicher Substanzen vergleichen ließe. Für diesen Fall wird die Gleichung:

$$\frac{dq}{dt} = k(a - x) + k'x.$$

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir die besprochenen Versuche in der Weise wiederholt, daß wir von Anfang an dem Hydrat eine gewisse Menge Oxyd beimischten, welches durch Zersetzung des Hydrates unter Wasser erhalten wurde.

Um jeden Irrtum auszuschließen, stellten wir einen Kontrollversuch mit der gleichen Menge nicht mit Oxyd vermischten Hydrates an, welches dann genau unter denselben Bedingungen und dieselbe Zeit lang behandelt wurde.

Bei 30° wurden folgende Resultate erhalten:

Das Hydrat verlor ohne Zufügung von Oxyd nach 2½ Stunden 8.90% Wasser.

Mit 21.5% CuO vermischt, verlor es:

Versuch 1.....	9.62
„ 2.....	9.86
„ 3.....	9.70
„ 4.....	9.55

Im Mittel: 9.68% Wasser.

Das Kupferoxyd scheint danach wirklich katalytisch auf das Kupferhydroxyd einzuwirken, was an die Einwirkung von Oxyden auf Wasserstoffsperoxyd erinnert.

7. Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf die Entwässerung.

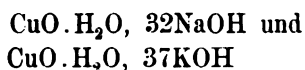
Infolge der Löslichkeit des Kupferhydroxydes in den Alkalien wird die Beobachtung einigermaßen erschwert. Diese Löslichkeit ist bereits von CHODNEW im Jahre 1845 beobachtet worden. PROUST hat dieselbe gemessen und gefunden, daß ein Molekül CuO.H₂O sich in 38.5 Molekülen Kali oder 30 Molekülen Natron auflöst.

Nach unseren Versuchen braucht ein Molekül $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zur vollständigen Lösung 32.5 Moleküle Natron und 37 Kali. Hierauf bestimmten wir die entwässernde Wirkung alkalischen Lösungen, welche 5% Alkali enthielten, auf eine Menge Kupferhydroxyd bei 15° .

Die folgenden Resultate zeigen, daß diese Wirkung ausgeprägte ist:

Zeit	Prozente zersetzten Hydrats	
	durch Natron	durch Kali
5 Tage	27.6	32.5
10 "	55.7	65.0
15 "	82.6	97.5
20 "	99.0	100.0

Die Quantitäten verhalten sich in beiden Fällen gleich. Es scheint demnach, daß in diesem Falle die Anzahl der gelösten Moleküle bei der Entwässerung keine Rolle spielen wollten. Wir wollten übrigens beweisen, daß es voreilig wäre, aus den Fällen in Lösung befindlichen Substanz auf die Anzahl der tatsächlich freien, nicht gebundenen Moleküle einzuschließen zu machen, da wir keinerlei Kenntnis über den Dissoziationsgrad der Komplexe



in verdünnter Lösung haben.

Erhitzt man die alkalischen Kupferhydroxyd-Lösungen auf 45° , so beobachtet man ihre Zersetzung; es fällt ein Pulver nieder, während die Flüssigkeit sich fast vollständig verdunstet. Wir legten uns nun die Frage vor, ob in diesem Falle die Wirkung des Natron und das Kali eine spezifische Wirkung äußern.

Es wurden klare alkalische Kupferhydroxyd-Lösungen verwendet, und es ließ sich konstatieren, daß die Fällung sichtlich nach bestimmten Zeiträumen vollständig war, wenn das Wasser äquivalent d. h. gleiche Gramm-Moleküle von Natron und Kali, gelöst. Folgendes sind die analytischen Resultate:

Bei 30° :

Jede Lösung enthielt 2.573 g Kupferhydroxyd. Nach 24 Stunden enthielt die Natronlösung nur noch 0.043 Hydrat und die Kali-Lösung 0.085, während die als Oxyd gefällte Hydratmenge beziehungsweise

2.530 g und 2.488 g betrug. Diese Mengen dürfen als gleich angesehen werden.

Bei 45°.

Jede der Lösungen enthielt 0.232 g Hydrat; nach 4 Stunden 45 Minuten enthielt die Natronlösung nur noch 0.020 g Kupferhydroxyd und die Kalilösung nur 0.008 g. Bei einem Versuche wie dem vorliegenden dürfen diese Mengen als gleichartig angesehen werden. Will man die Differenz berücksichtigen, so wäre hervorzuheben, daß die Reaktion in der Kalilösung vollständiger verläuft.

Diese Versuche ergeben also, daß die alkalischen Lösungen nicht allein dem Kupferhydroxyd gegenüber wasserentziehend wirken, sondern daß außerdem diese Wirksamkeit derselben zu ihrem osmotischen Druck in Beziehung steht.

8. Einfluss von Salzlösungen auf die Entwässerungsgeschwindigkeit.

In der Mehrzahl der Fälle wird die Feststellung dieses Einflusses durch eine chemische Reaktion, welche sich zwischen dem Hydrate und dem gelösten Salze vollzieht, erschwert.

Das Kupferhydroxyd setzt eine mehr oder weniger große Quantität der Base des Salzes, selbst bei den Alkalisalzen, in Freiheit und es bilden sich mehr oder weniger komplizierte basische Produkte. TOMMASI hat bereits bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf eine Lösung von Chlornatrium oder Natriumkarbonat die Bildung von Ätznatron beobachtet; diese Reaktion ist jedoch niemals einer eingehenden Prüfung unterworfen worden. Es ist natürlich, daß bei Salzen schwacher Basen die doppelte Umsetzung mit dem Kupferhydroxyd vollständiger vor sich geht. Dadurch wird unsere Untersuchung wesentlich eingeschränkt. Dieselbe erstreckt sich auf zehn Salze von Metallen mit ziemlich starker chemischer Energie.

A. Halogensalze.

1. Chlornatrium.

Bei 15°.

Zeit	Zersetztes Hydrat in Prozenten
216 Stunden	23.3
432 "	44.2
648 "	64.8
864 "	90.8

In diesem Produkt läßt sich das Wasser nicht mehr direkt bestimmen, weil die in der Kälte getrocknete Substanz beim Erwärmen Joddämpfe abgibt.

Eine Kupfer- und eine Jodbestimmung ergab:

Cu.....	40.27
J.....	53.71
O + H ₂ O.....	6.02 (Differenz)
	100.00

Die Formel Cu₂J₂.CuO.H₂O erfordert:

Cu.....	39.81
J.....	53.08
O + H ₂ O.....	7.10
	99.99

Es hat also wieder eine teilweise Reduktion der Kupferoxyd-Verbindung stattgefunden. Bei 30° beobachtet man dieselbe Erscheinung; es bleibt dieselbe Menge Wasser gebunden. Bei 45° vollzieht sich die Entwässerung schnell. Sie ist nach 10 Stunden vollständig und man erhält ein Produkt, welches kein Jod mehr enthält.

5. Chlorbaryum.

Bei 15° bildet sich ein wasserhaltiges Oxychlorür. Nach 8 Tagen nimmt der Chlorgehalt in dem Produkte nicht mehr zu; die Analyse desselben hat ergeben:

Cu =	58.19
Cl =	21.46
H ₂ O =	15.10
O =	5.25 (Differenz)
	100.00

Dies führt zu der Formel Cu₂Cl₂.CuO.3H₂O, welche verlangt:

Cu =	57.17
Cl =	21.47
H ₂ O =	16.29
O =	4.82
	99.99

Dieses Oxychlorür wird mit folgender Geschwindigkeit entwässert:

Bei 45°		Bei 30°		Bei 15°	
Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.
192 Stunden	21.1 %	23 Stunden	22.3 %	7 Stunden	58.6 %
384 ..	62.0 ..	46 ..	59.7 ..	14 ..	99.3 ..
576 ..	83.0 ..	69 ..	92.2 ..	—	—

Daraus abgeleitet, vollzieht sich die vollständige Zersetzung:

bei 15° in 720 Stunden
 „ 30° „ 75 „
 „ 45° „ 14 „ .

6. Zinkchlorür.

Die Bildung des Oxychlorürs ist bei 15° nach 9 Tagen vollständig.

Für die Zersetzungsgeschwindigkeit gelten folgende Werte:

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.	Zeit	Entwässer.
216 Stunden	26.5 %	22 Stunden	26.5 %	8 Stunden	42.3 %
432 ..	65.3 ..	44 ..	67.7 ..	16 ..	89.7 ..
648 ..	95.0 ..	66 ..	95.3 ..	—	—

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 696 Stunden
 „ 30° „ 70 „
 „ 45° „ 18¹/₂ „ .

B. Sulfate.

7. Natriumsulfat.

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
288 Stunden	30.0	25 Stunden	41.0	16 Stunden	57
576 ..	55.0	50 ..	41.8	32 ..	88
864 ..	86.4	—	—	—	—

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 1008 Stunden
 „ 30° „ 61 „
 „ 45° „ 33 „ .

8. Magnesiumsulfat.

Die doppelte Umsetzung ist hier deutlich wahrzunehmen. Das gebildete basische Sulfat hat eine hellblaue Farbe und entspricht der Formel $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

	Gefunden	Berechnet
Cu	54.00	53.43
SO ₄	26.86	27.49
H ₂ O	10.26	10.10
O	8.88 (Differenz)	8.97
	<u>100.00</u>	<u>99.99</u>

Die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Salzes ist folgende:

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
264 Stunden	44.5 %	26 Stunden	38.1 %	15 Stunden	50.0
528 „	88.3 „	52 „	90.4 „	30 „	91.4

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 600 Stunden
 „ 30° „ 57 „
 „ 45° „ 33 „

9. Mangansulfat.

Es bildet sich dasselbe basische Sulfat wie oben, nur ist Farbe etwas grauer.

Bei 15°		Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
288 Stunden	48.7 %	26 Stunden	46.0 %	13 Stunden	46.1
576 „	90.1 „	52 „	91.8 „	26 „	90.1

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 15° in 648 Stunden
 „ 30° „ 57 „
 „ 45° „ 29 „

10. Kaliumnitrat.

Bei 15° bildet sich ein basisches Kupfernitrates, welches Formel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei diesem Körper sich die Entwässerungsgeschwindigkeit nicht durch Erhitzen durch partielle Entwässerung erhaltenen Produktes feststellen, das Salz dabei vollständige Zersetzung erleidet.

Bei 30 und 45° findet die Bildung des basischen Nitrates mehr statt; es ergibt sich dann:

Bei 30°		Bei 45°	
Zeit	Zers. Hydrat	Zeit	Zers. Hydrat
21 Stunden	28.9%	12 Stunden	25.3%
42 „	66.5 „	18 „	71.3 „
63 „	94.4 „	24 „	93.5 „

Die Zersetzung ist also vollständig:

bei 30° in 69 Stunden

„ 45° „ 26 „ .

9. Resultate.

Wenn man die bisher mitgeteilten Thatsachen miteinander in **Beziehung** setzt, so bemerkt man zunächst, daß die Temperatur **einen beträchtlichen Einfluss** auf die Entwässerung ausübt. **Thatsächlich** vollzieht sich die spontane Entwässerung des Kupferhydroxydes bei 15° erst im Laufe von 9 Monaten, während sie bei 30° in 86, bei 45° in 38 Stunden vollständig ist und sich das Hydroxyd über 54° überhaupt nicht mehr bildet. Die Kurve für die Entwässerungsgeschwindigkeit scheint erst von 20° an die **Temperaturenaxe** zu überschreiten. Demnach sollte es eine Temperatur **geben**, unterhalb welcher, wenn man so sagen darf, die Entwässerung **überhaupt nicht** vor sich geht. Diese Temperatur wird bei den **verschiedenen Hydraten** wechseln. Es ist das eine Frage, die der **Untersuchung** noch vorbehalten bleibt.

Befindet sich nun das Kupferhydroxyd nicht in reinem Wasser, **sondern** in einer Salzlösung, so verschwindet dieses Mißverhältnis **zwischen** der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 15° und der bei 30° und 45°. In diesem Falle liegt eben die Temperatur von 15° **bereits** oberhalb der Grenze, bei welcher die Entwässerung beginnt. **Andererseits** ist auch die Temperatur, bei welcher die Existenz des **Hydrates** nicht mehr möglich ist, herabgedrückt und verschieden, **je nach** der chemischen Natur des gelösten Salzes. Kurz: die **Gegenwart** eines Salzes im Wasser bringt eine Wirkung **hervor**, welche mit der einer Temperaturerhöhung **vergleichbar** ist.

Stellt man für jede Salzlösung den Wechsel in der **Entwässerungsgeschwindigkeit** bei den in dieser Arbeit angewandten **Temperaturen** graphisch dar, indem man als Abscissenaxe eine Linie **nimmt**, welche dem Wassergehalte des ursprünglichen Hydrates **entspricht** und als Ordinatenaxe die Zersetzungsgeschwindigkeiten,

d. h. den Quotienten aus den abgegebenen Wassermengen und den dafür erforderlichen Zeiten: $\frac{q}{t}$ (siehe Kapitel 6), so sieht man, daß die Geschwindigkeit nicht Schritt für Schritt mit der allmählichen Erschöpfung des Wassergehaltes abnimmt, sondern langsamer. Hier macht sich die katalytische Wirkung des bereits gebildeten Oxydes geltend. Da die Quantität des letzteren sich mit fortschreitender Reaktion stets vermehrt, so ist es klar, daß auch die Entwässerungsgeschwindigkeit sich mit derselben erhöhen muß. Die Größe, welche man in jedem Augenblicke mißt, ist die Resultante zwischen dieser beschleunigenden und der hemmenden Wirkung, welche die Erschöpfung des Wassergehaltes verursacht.

Dieser Umstand allein würde schon eine exakte Feststellung der Beziehung zwischen dem Entwässerungsvermögen einer Salzlösung und ihrem osmotischen Drucke bei den von uns eingehaltenen Bedingungen unmöglich machen; außerdem wird aber die Frage noch durch einen anderen Faktor kompliziert: nämlich durch die Bildung der basischen Kupfersalze (s. oben). Diese wasserhaltigen Salze zersetzen sich nicht mit derselben Leichtigkeit, und so lange man nicht das Maß ihrer Beständigkeit festgestellt hat, kann man sie nicht in Vergleich ziehen. Jedenfalls konnten wir beobachten, daß die Lösungen von Chloriden stets dieselbe Verbindung: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ liefern, für diese ist demnach eine Vergleichung am Platze.

Berechnet man nach den mitgeteilten Daten die Entwässerungsgeschwindigkeiten bei 45° , d. h. bei derjenigen Temperatur, für welche die Beobachtungen vermutlich den höchsten Grad der Genauigkeit beanspruchen dürfen, so erhält man für die mittlere Geschwindigkeit V von Anfang bis zum Ende der Entwässerung:

V	Lösung von
0.62	NaCl
0.69	KCl
1.32	BaCl_2
1.00	ZnCl_2

d. h. die Chloride von einwertigen Metallen wirken fast gleich schnell, aber beinahe um die Hälfte langsamer als die Chloride der zweiwertigen Metalle.

Dieselbe Thatsache wurde bereits bei der Koagulation von

kolloidalen Substanzen beobachtet.¹ Die Metallsalze wirken um so energischer auf die Fällung des Kolloids hin, je höher die Wertigkeit ihrer Metalle ist. Die Entwässerung des Kupferhydroxydes oder der basischen Salze verläuft also ebenso, wie die Koagulation der Kolloide. Die letztere hat man bekanntlich dem osmotischen Drucke der Salzlösungen zugeschrieben.

Es drängt sich hier die Frage auf, ob nicht die Differenz, die wir eben konstatiert haben, in Beziehung steht mit der elektrolytischen Dissoziation der Salze! In diesem Falle würde sie wahrscheinlich durch das Chlor-Jon, und nicht durch das Metall-Jon verursacht werden, da die zweiwertigen Metalle zwei, die einwertigen nur ein *Cl* liefern.

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß die Lösungen der drei untersuchten Sulfate zu derselben Geschwindigkeit führen. Man erhält nämlich für 45°:

V	Lösung von
0.560	Na ₂ SO ₄
0.560	MgSO ₄
0.637	MnSO ₄

Die Anzahl der Ionen SO₄ ist also hier dieselbe, trotz der verschiedenen Wertigkeit der Metalle.

Selbstverständlich sollen diese Erwägungen nur vorbehaltlich einer späteren vollständigeren Beweisführung gelten. Wir haben dieselben hier nur wiedergegeben, weil auf ähnliche Thatsachen, die sich auf die Wirksamkeit von Metalloid-Ionen beziehen, bereits von OSTWALD und neuerdings von P. HENRY² in seiner Arbeit über die Umlagerung der Lactone hingewiesen worden ist.

Wir möchten schliesslich noch auf eine spezielle Frage aufmerksam machen, die sich auf die Bildung der basischen Kupfer-Halogensalze bezieht, welche wir im Laufe dieser Untersuchung erhielten.

Die wiederholt ausgeführte Analyse dieser Körper hat zu folgenden Formeln geführt:

1. Cu₂Cl₂.CuO.3H₂O
2. Cu₂Br₂.CuO.3H₂O
3. Cu₂J₂.CuO.3H₂O.

¹ SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* (1882), 231; *ibid.* (1883), 320; SPRING und WISSINGER. PROST, *Bull. de l'Acad. r. de Belg.* [3], 14, 1887.

² *Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [3], 28, 753, (1892).

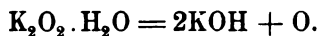
Wir haben hier also nicht gesättigte, d. h. Kupferoxydulverbindungen mit Kupferoxyd kombiniert, welche entstanden sind aus gesättigten, d. h. Kupferoxydverbindungen ohne die Beihülfe einer reduzierenden Substanz. Dieses unerwartete Resultat welches in seiner Art einzig dastehen dürfte, verlangt nach einer Erklärung. Zu diesem Zweck führten wir folgenden Versuch aus:

Reines Kupferhydroxyd wurde in ziemlich großer Menge mit einer Bromkaliumlösung angerührt und bei 25° sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit trat langsame Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde filtriert, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und dann mit Chromsäure und Äther auf Wasserstoffsuperoxyd geprüft. Der Äther wurde deutlich blau gefärbt.

Diese Thatsache liefert die gewünschte Aufklärung; sie beweist nämlich die vorübergehende Bildung von Kaliumperoxyd nach der Gleichung:



Dieses zersetzt sich dann in Berührung mit dem Kupferoxyd sofort:



Ebenso haben wir mittelst direkter Synthese das Kupferoxyd-Oxydulchlorür dargestellt. Man braucht dazu nur Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Kupferchlorid zu vermischen. Entfernt man den Überschuss von Kupferchlorid mittelst Dialyse, so bleibt ein fester, grünlicher Körper zurück, welcher der Analyse nach die Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hat:

Gefunden	Berechnet
Cu 58.20	57.47
Cl 21.50	21.41
H ₂ O 15.46	16.29
O <u>4.84 (Differenz)</u>	<u>4.82</u>
100.00	99.99

10. Zusammenfassung.

Da eine Salzlösung auf das Kupferhydroxyd ebenso wirkt, wie eine Temperaturerhöhung, d. h. da sie Wasserabspaltung bis zur Erschöpfung des Hydrates verursacht, so darf man die Thatsache vielleicht verallgemeinern und die Annahme machen, daß auch die verschiedenen anderen Hydrate unter dem Einflusse von Salzlösungen eine Zersetzung erleiden. In unserer nächsten Arbeit werden wir uns speziell mit dieser Frage beschäftigen. Hier wollen wir nur an

die Worte erinnern, mit denen wir unsere Arbeit einleiteten, nämlich daran, daß in den mitgeteilten Thatsachen zweifellos der Grund zu finden ist, warum gewisse sedimentäre Schichten aus entwässerten Verbindungen gebildet werden, während andere im Hydratzustande geblieben sind. Zum Beispiel enthält Devonschicht, die Schicht von BURNOT, rote Sandsteine und Schiefer, welche ihre Farbe entwässerten Eisenoxydverbindungen verdanken; weiter oben findet man die Sandsteine und Schiefer der Steinkohlenformation, deren gelbe Färbung der des Brauneisenerzes entspricht. Später tritt dann von neuem in außerordentlich großer Ausdehnung rotes sedimentäres Gestein auf, der Sandstein der Triasformation, und nach diesem haben wir wiederum Brauneisenerzgestein von gelber Färbung.

Woher stammt diese Erscheinung? Der Grund für dieselbe ist keinesfalls ein einfacher:

Die verschiedensten bekannten und unbekanntes Ursachen mögen bei der Entwässerung wirksam gewesen sein. Als eine dieser Ursachen bezeichnen wir die Einwirkung der Lösung irgend eines Salzes; möglicherweise sind die roten Schichten der Einwirkung von Salzwasser ausgesetzt gewesen, vielleicht dem Meerwasser, oder auch dem Wasser von noch stärker salzhaltigen, inneren Seen, während die gelben Schichten als Süßwasser-Formationen zu betrachten wären.

Man nimmt an, daß die BURNOTSche Schicht keine Fossilien in ihrer Tiefe birgt, wir wollen aber darauf hinweisen, daß diejenigen, welche man in den höheren Partien dieser Schicht gefunden hat, unzweifelhaft dem Meerwasser entstammen. Die Steinkohlenschicht hat ein üppige Flora von Farren und Palmen gehabt: ohne Zweifel Süßwasserpflanzen!

Bei der Triasformation braucht man sich nur an die großen Mengen von Steinsalz zu erinnern, welche sie enthält, um ihren Ursprung zu charakterisieren. Unser quaternärer gelber Schlamm Boden ist sicher als Süßwasserformation zu betrachten.

Selbstverständlich beabsichtigten wir mit vorliegender Arbeit in keiner Weise die Fragen zu lösen, welche sich an die Oxydations- und Reduktionsvorgänge knüpfen, die sich in gewissen roten Gesteinsarten abgespielt haben; es ist das ein anderes Problem, dessen Lösung wir versuchen wollen, wenn die Umstände es uns gestatten. Für jetzt beabsichtigten wir nur zu zeigen, daß der Grad der Entwässerung der Gesteine oder Mineralien uns aller Wahrscheinlichkeit nach über die Natur des wässerigen Mediums Aufklärung

verschaffen kann, in welchem sich ihre Ablagerung vollzogen hat.

Möglicherweise hat die Mitwirkung sekundärer Faktoren die Klarheit der Thatsachen verschleiert und das komplizierte und häufig dunkle Bild geschaffen, wie es uns jetzt vor Augen liegt. Es wird die Aufgabe späterer Forschungen sein, festzustellen, ob unsere Auffassung von den chemischen Konsequenzen, welche die Ablagerung im Süßwasser oder im Salzwasser nach sich zieht, tatsächlich oder nur scheinbare Hindernisse entgegenstehen.

Institut Chimique de Liège.

Untersuchung über Kobalt.

Von
HUGO REMMLER.

Bei einer genaueren Sichtung der in der Litteratur vorhandenen Mitteilungen über die Eigenschaften bekannter Kobaltverbindungen war es aufgefallen, daß dem Kobaltihydroxyd eine vollkommene Unlöslichkeit in wässerigem Ammoniak zugeschrieben wird;¹ nähere Prüfung zeigte jedoch, daß dieses nicht zutreffend ist. Allerdings scheint es, als ob beim Stehenlassen von frisch gefällt und ausgewaschenem Kobaltihydroxyd anfänglich nichts in Lösung geht; aber nach Verlauf von ungefähr zwei Tagen zeigt die rote Farbe der Flüssigkeit die beginnende Auflösung des Kobalthydroxydes an. Die etwas lange Zeitdauer bis zum Sichtbarwerden der geringen Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Kobaltihydroxyd war Ursache, daß diese Einwirkung bisher übersehen worden ist. Verfasser kam nun einer Aufforderung der Herren G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT nach, sorgfältigst gereinigtes Kobaltmaterial durch langsame Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltihydroxyd fraktioniert in Lösung zu bringen und die Atomgewichte der Metalle zu bestimmen, welche in den aufeinanderfolgend erhaltenen Lösungen vorhanden waren.

Das Atomgewicht des Kobalts ist allerdings schon häufig bestimmt worden, jedoch mit wechselnden Resultaten;² vor allem ist bis jetzt noch nicht durch eine zusammenhängende, gröfsere Reihe von Versuchen gezeigt worden, daß das zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendete Material in seinen einzelnen Teilen absolut homogen war. Man hat bei Untersuchungen über das Verbindungsgewicht einer gröfseren Anzahl von Elementen das für die Versuche erforderliche Material sicherlich nach bestem Wissen und mit möglichster Sorgfalt gereinigt, in vielen Fällen jedoch lediglich wechselnde Gewichtsmengen dieses Materiales zu den einzelnen Analysen verwendet.

¹ GMELIN-KRAUT 3, 442.

² Näheres siehe CL. ZIMMERMANN: Über die Atomgewichte des Kobalts und NICKELS: *Lieb. Ann.* 232, 325.

Anders ist man beispielsweise bei Äquivalentbestimmungen des Lanthans,¹ Thoriums,² Berylliums³ und anderer seltener Elementverfahren; dort hat man das vorliegende Material durch fraktionierte Krystallisation von Verbindungen oder durch fraktionierte Ausfällung, Auflösung oder Zersetzung von Salzen oder Hydroxyden in einzelnen Anteile zerlegt und untersucht, ob alle Fraktionen des Materials oder eine grössere Zahl aufeinanderfolgender Fraktionen, das gleiche Verbindungsgewicht für das zu bestimmende Element ergaben. Strenggenommen ist bei jeder Äquivalentbestimmung:

erstens ein derartiger Beweis für die Homogenität wenigstens eines Teiles des Ausgangsmaterials beizubringen und

zweitens durch sorgfältige Analyse dieses Teiles nach verschiedenen Methoden dann das Verbindungsgewicht des Elementes genau zu ermitteln.

Von dieser Aufgabe versuchte Verfasser beim Kobalt zunächst den ersten Teil zu lösen, und es sei im folgenden über die Resultate dieser Untersuchung berichtet.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurden 1200 Gramm Kobaltchlorür in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst, die filtrierte und erwärmte Lösung in einer grossen Porzellanschale mit drei Liter gesättigtem Bromwasser und dann mit Kalilauge unter fortwährendem Umrühren versetzt, bis deutlich alkalische Reaktion eintrat. Nach etwa zweistündigem Erwärmen wurde das gefällte Kobaltihydroxyd, welches nach Winkelblech der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ ⁴ entspricht, in einen grossen Glascylinder gebracht und durch fünfzehnmalige Dekantation mit je sechs Liter Wasser möglichst von Chlorkalium befreit. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag mit noch weiteren Mengen kalten Wassers gewaschen, bis mittelst Silbernitratlösung nicht die geringste Spur Chlor mehr nachweisbar war. Darauf füllte man das erhaltene Kobaltihydroxyd in zwei grosse Glaskolben von je fünf Liter Inhalt ein und behandelte die ganze Masse mit 10 Liter Ammoniak, wobei der Kolbeninhalt häufig umgeschüttet wurde. In dieser Weise wurde eine Reihe von Auszügen gewonnen, und zwar wurde in den einzelnen Fällen

¹ B. BRAUNER: *Ber. d. K. Akad. d. Wiss.*, Wien (1885), 829—833.

² G. KRÜSS und L. F. NILSON: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 20, 1670.

³ G. KRÜSS und H. MORAHT: *Lieb. Ann.* 262, 58.

⁴ GRAHAM-OTTO 4 [1], 923.

Ammoniak von verschiedener Konzentration angewandt. Die einzelnen, stets filtrierten Lösungen verdampfte man zur Trockene und reinigte die resultierenden Rückstände vor der Analyse mit der größten Vorsicht und Sorgfalt und zwar alle in ganz genau der gleichen Weise. Im ganzen habe ich 25 derartige ammoniakalische Auszüge vorgenommen, wobei ich das Kobalthydroxyd ungefähr drei Viertel Jahr lang mit Ammoniak digerierte. Die Reinigung der Auszüge nahm man wie folgt vor:

Der Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Lösungen wurde mit reiner konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch sich eine reichliche Chlorentwicklung bemerkbar machte, die Säure verdampft und das salzsaure Salz in Wasser gelöst. Die filtrierte, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung gab beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff nur einen geringen, aus Schwefelkupfer bestehenden Niederschlag, den man abfiltrierte. Die klare Flüssigkeit wurde vor dem Fällen mit Schwefelammonium jedesmal auf dem Wasserbad erwärmt und nach Abscheidung von Schwefel und anfangs eventuell nicht ganz ausgefallener Sulfide nochmals filtriert. Hierauf versetzte man das Filtrat mit viel Chlorammonium, neutralisierte mit Ammoniak, um schliesslich überschüssiges, gelbes Schwefelammonium hinzuzufügen. Das gefällte und auf ein Filter gebrachte Kobaltsulfid wurde mit Schwefelammonium, dann mit kaltem Wasser gut gewaschen, bis die alkalische Reaktion vollständig verschwand. Zur Entfernung der Verunreinigungen durch andere Metalle der Schwefelammoniumgruppe, namentlich Eisen, extrahierte man das Sulfid zunächst mit vierprozentiger, später mit siebenprozentiger Salzsäure, und zwar so lange, bis das Filtrat nach der Oxydation mit Salpetersäure, Abrauchen der überschüssigen Säure, Versetzen der Lösung mit Rhodankalium und Ausschütteln mit Äther nicht mehr die so charakteristische Eisenreaktion gab, d. h. bis der Äther sich nicht mehr rot färbte. Nachdem die Salzsäure durch Wasser vollständig verdrängt war, wurde der Niederschlag getrocknet, vom Filter abgelöst und mit Königswasser oxydiert. Den beim Verdampfen der Säure bleibenden Rückstand nahm man mit Wasser auf, filtrierte und neutralisierte die Flüssigkeit mit etwas reiner Kalilauge, worauf, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Gemisch von Chlorkalium und Natriumnitrit zur Trennung des Kobalts vom Nickel hinzugefügt wurde. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen prüfte man mit dem Salzgemisch, ob die Fällung des Kobalts eine vollständige war. In diesem Falle wurde das Kobaltkaliumnitrit auf ein Filter gebracht, mit

einer zehnprozentigen Kaliumacetatlösung vollständig gewaschen bei 110° getrocknet, vom Filter losgelöst und dann mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Verdampfen der freien Säure löste man den Rückstand in Wasser auf, behandelte die Lösung von neuem mit Schwefelwasserstoff,¹ ferner mit Chlorammonium und Schwefelammonium, wie oben. Das gefällte Kobaltsulfid wurde dann wieder mit Schwefelammonium, Wasser, vier- und siebenprozentiger Salzsäure, darauf wieder mit Wasser gewaschen und schließlich das getrocknete Sulfid mit Königswasser oxydiert. Der Rückstand der eingedampften sauren Flüssigkeit wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung, nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels mit überschüssigem Ammoniak zur Trockene verdampft, um die vorhandene Schwefelsäure in Ammonsalze überzuführen. Das bei dem Glühen des Trockenrückstandes — es wurde zunächst auf der Asbestplatte, dann auf dem Gebläse circa eine halbe Stunde erhitzt — entstehende Kobaltoxyduloxyd wurde in Säure gelöst, die Lösung eingedampft, überschüssiges Ammoniak hinzugefügt, abermals getrocknet und verglüht und diese Operation dreimal wiederholt. Das schließlich erhaltene Kobaltoxyduloxyd reduzierte man in einem Wasserstoffstrom und löste hierauf das so gewonnene Metall nochmals in reiner Salzsäure. Dabei zeigte sich bei einigen Präparaten eine Schwefelwasserstoffentwicklung, jedoch nur in sehr geringem Maße, so daß die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak in den meisten Fällen genügt hatte, die Präparate völlig von Schwefel zu befreien. Durch Auflösen dieser Metalle in Salzsäure, Eindampfen und Reduktion des Chlorides, sowie durch eventuelle Wiederholung der Behandlung des Metalles mit Salzsäure konnten die letzten noch vorhandenen Spuren von Schwefel entfernt werden. Die salzsaure Lösung der Metalle wurde dann abermals zur Trockene abgedampft, hierdurch eventuell geringe Mengen von Kieselsäure abgeschieden, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, diese Lösung durch chemisch reines Filtrierpapier filtriert und zur Trockene verdampft. Durch mehrmaliges Eindampfen des resultierenden Kobaltchlorürs mit reiner, selbst destillierter Salpetersäure, die frei von Schwefelsäure war, führt man dasselbe in Kobaltnitrat über, welches man verglühte. Nach

¹ Auch das reinste im Handel vorkommende Nitrit enthält Schwefelwasserstoffmetalle, wodurch ein erneuertes Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich wurde.

dem Zerreiben des Glührückstandes wurde derselbe dann heftig über dem Gebläse bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Das so erhaltene Kobaltoxyduloxyd lieferte beim Glühen im Kohlen-säurestrom über dem Gebläse das zur Analyse benutzte Kobaltooxyd. So wurden die durch obige Behandlung mit Ammoniak erhaltenen fünfundzwanzig Kobaltfraktionen unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen jede für sich gereinigt und hierbei die möglichst größte Sorgfalt im Arbeiten aufgewendet.

Die Methode, deren ich mich zur Atomgewichtsbestimmung des Kobalts bediente, ist im wesentlichen dieselbe, welche schon früher RUSSELL,¹ und dann später ZIMMERMANN² in Anwendung gebracht haben. Sie besteht darin, daß die Oxyde des Kobalts, welche beim Glühen verschiedener Kobaltverbindungen an der Luft entstehen, zuerst durch Erhitzen in indifferenten Gasen in Kobaltooxyd CoO übergeführt werden und letzteres dann durch Wasserstoff zu Metall reduziert wird; aus der Gewichtsabnahme der angewandten Substanz bei der Reduktion des Kobaltooxydes zu metallischem Kobalt ergibt sich dann das Atomgewicht des Metalles, bezogen auf Sauerstoff. Die bei den Versuchen angewandten Reagentien waren lediglich Kohlensäure und Wasserstoff.

Zur Darstellung des Kohlendioxydes kamen möglichst reiner Marmor und reine verdünnte Salzsäure zur Verwendung. Das entwickelte Gas wurde behufs Reinigung durch eine Lösung von Natriumkarbonat und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet; hierauf gelangte dasselbe, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen, in eine lange Glasröhre, welche mit Kupferspiralen beschickt und in einem Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzt ward. Endlich wurde das Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd getrocknet.

Was den Wasserstoff betrifft, so wurde derselbe aus dem reinsten Zink des Handels und aus reiner verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch ein System von Waschflaschen geleitet, welche der Reihe nach Natronlauge, Silbernitrat, konzentrierte Permanganatlösung und konzentrierte Schwefelsäure enthielten. Hierauf passierte der Gasstrom eine 50 cm lange Schicht geglühten Kupfers. Letzteres hatte den Zweck, einerseits allen Sauerstoff, andererseits geringe, noch

¹ *Journ. chem. soc.* [2] 1, 51; *Lieb. Ann.* 126, 330.

² *Lieb. Ann.* 232, 394.

vorhandene Mengen von Arsenwasserstoff, ferner Kohlenwasserstoff sowie mitgerissene Spuren von Säure zurückzuhalten. Schliesslich gelangte der Wasserstoff noch durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie durch ein langes Phosphorsäureanhydridrohr um vollständig trocken zur Verwendung zu kommen.

Dafs die Verschlüsse und Verbindungen der verschiedenen Gefäße u. s. w., welche die Gase zu durchstreichen hatten, mit möglicher Sorgfalt hergestellt und auf ihre Dichte geprüft worden waren, brauche ich nicht besonders zu erwähnen, ebensowenig, da die verschiedenen Gase entsprechend lange Zeit durch das System von Waschflaschen geleitet wurden, bevor man mit dem eigentlichen Versuch begann. Die Wägungen wurden durchgehend erst ausgeführt, nachdem der geglühte Tiegel eine Stunde im Wägezimmer gestanden hatte, und zwar nach dem Verfahren der Schwingungsbeobachtung und Interpolation.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen wurde zunächst eine beliebige Menge des auf oben beschriebene Weise erhaltenen Kobaltoxyduloxydes in einem, bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühten und gewogenen Rosaschen Tiegel im Kohlensäurestrom über dem Gebläse heftig geglüht und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Die Überführung des Kobaltoxyduloxydes in Kobaltoxyd geht ziemlich schwierig vor sich, so dafs bisweilen ein fünf- bis sechsmaliges Glühen von je einer halben Stunde notwendig war, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

Nachdem das Gewicht des Kobaltoxydes auf das Genaueste bestimmt war, wurde das Letztere im Wasserstoffstrom zunächst über einen einfachen BUNSENSchen Brenner, später über dem Gebläse erhitzt. Gewichtskonstanz trat in der Regel schon bei zweimaligem Glühen ein, nur selten war es nötig, das metallische Kobalt noch ein drittes Mal im Wasserstoffstrom eine halbe Stunde lang zu glühen.

1. Fraktion.

Der erste ammoniakalische Auszug wurde in der Weise erhalten, dafs man Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 mit Wasser zu gleichen Teilen drei Tage unter häufigem Umschütteln auf das Kobaltihydroxyd einwirken liess. Die mit dem Heber abgezogene und dann filtrierte Flüssigkeit war schwach rosa gefärbt und nahm beim Eindampfen eine etwas dunklere Nüance an. Beim weiteren Eindampfen

wurde sie misfärben, und es bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine in den verschiedensten Farben schillernde Haut. Der Rückstand selbst war olivengrün-braun und wurde bei fortgesetztem Erhitzen schwarz; beim Auflösen in Salzsäure machte sich deutlich eine Chlorentwicklung bemerkbar. Der erste Auszug lieferte bei der Reinigung nach obigem Verfahren nur geringe Mengen reines Kobaltoxyduloxyd, so daß von einer Atomgewichtsbestimmung dieser Fraktion abgesehen wurde. Jedoch wurde annähernd die Zusammensetzung des Abdampfrückstandes eines solchen ersten ammoniakalischen Auszuges von Kobaltihydroxyd bestimmt.

In 100 Teilen wurden gefunden:

Co	55.93	59.28	—	56.80
O	23.11	24.19	—	—
NH ₃	2.15	2.14	2.31	2.2
H ₂ O	18.61	18.14	—	—

Aus diesen Resultaten läßt sich keine Kobaltoxydammoniakverbindung einfacher Zusammensetzung ermitteln; auch ist es ja denkbar, daß beim Eindampfen, oder beim Erhitzen des Rückstandes, Zersetzung eingetreten ist. Jedenfalls ist bemerkenswerth, daß der auf dem Wasserbad erhitze Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Kobaltlösung noch Ammoniak enthält, sowie daß Kobalt als Oxyd vorhanden ist.

2. Fraktion.

Den zweiten Auszug stellte ich in der nämlichen Weise her wie den ersten, nur daß ich das verdünnte Ammoniak längere Zeit einwirken ließ. In dem Aussehen unterschied sich die jetzt erhaltene Lösung vom ersten Auszug durch eine etwas dunklere Farbe; die Erscheinungen beim Eindampfen und das Aussehen des Rückstandes waren die gleichen. Das Kobaltoxyd besaß eine bräunlich-graue Farbe, das Metall selbst war weißlich-grau glänzend.

0.09938 g CoO	lieferten	0.07837 g Co
CoO : Co	=	0.09938 g : 0.07837 g
" : "	=	1.2680 : 1
Co : O	=	3.7303 : 1
Co : H	=	59.53 : 1

3. Fraktion.

Zum dritten Auszug wandte ich eine Mischung aus zwei Teilen Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 und einem Teil Wasser an, welche ich vier Tage einwirken ließ. Die Lösung war rosa gefärbt

und dunkler, als die beiden ersten Auszüge. In qualitativer Hinsicht bot dieser Auszug nichts bemerkenswertes; das Kobaltoxyd ebenfalls bräunlich-grau, das Metall weißlich-grau glänzend.

0.15021 g CoO ergaben 0.11814 g Co
CoO : Co = 0.15021 g : 0.11814 g
" : " = 1.2714 : 1
Co : O = 3.6838 : 1
Co : H = 58.79 : 1

4. Fraktion.

Der vierte Auszug, bei welchem Ammoniak in denselben Mischungsverhältnissen und unter denselben Bedingungen zuwendung kam, wie bei dem vorhergehenden, unterschied sich Aussehen nach von letzterem in keiner Weise. Das Oxyd ebenfalls bräunlich-grau, das Metall weißlich-grau glänzend.

Aus 0.22062 g CoO erhielt ich 0.17360 g Co
CoO : Co = 0.22062 g : 0.17360 g
" : " = 1.2708 : 1
Co : O = 3.6920 : 1
Co : H = 58.92 : 1

5. Fraktion.

Um den fünften Auszug zu gewinnen, ließ ich Ammoniak spez. Gewicht 0.960 unverdünnt mehrere Tage unter bisweilen Umschütteln auf das Kobaltihydroxyd einwirken und erhielt eine Lösung, welche dunkler rosa gefärbt war, als die vorhergehenden.

Aus 0.39011 g CoO bekam ich 0.30681 g Co
CoO : Co = 0.39011 g : 0.30681 g
" : " = 1.2711 : 1
Co : O = 3.6831 : 1
Co : H = 58.78 : 1

6. Fraktion.

Der sechste Auszug wurde wie die fünfte Fraktion hergestellt

0.28820 g CoO lieferten 0.22661 g Co
CoO : Co = 0.28820 g : 0.22661 g
" : " = 1.2718 : 1
Co : O = 3.6793 : 1
Co : H = 58.72 : 1

7. Fraktion.

Der siebente Auszug schien ein wenig dunkler, als der vorhergehende zu sein, in qualitativer Hinsicht verhielt er sich wie No. 6.

0.34304 g CoO ergaben 0.26968 g Co

CoO : Co = 0.34304 : 0.26968

„ : „ = 1.2720 : 1

Co : O = 3.6761 : 1

Co : H = 58.67 : 1

Die Auszüge 8—25 wurden ebenfalls durch Behandlung des Rückstandes mit Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 hergestellt, und zwar wurde die Digestion beim 8., 9., 10. Auszug je acht Tage, bei den späteren Auszügen je zehn Tage vorgenommen.

Die Bestimmungen der so erhaltenen Fraktionen lieferten für das Atomgewicht des Kobalts folgende Werte.

8. Fraktion.

CoO : Co = 0.43703 g : 0.34321 g

„ : „ = 1.2733 : 1

Co : O = 3.6581 : 1

Co : H = 58.88 : 1

9. Fraktion.

CoO : Co = 0.91477 g : 0.71864 g

„ : „ = 1.2727 : 1

Co : O = 3.6641 : 1

Co : H = 58.48 : 1

10. Fraktion.

CoO : Co = 0.63256 g : 0.49661 g

„ : „ = 1.2737 : 1

Co : O = 3.6528 : 1

Co : H = 58.80 : 1

11. Fraktion.

CoO : Co = 0.32728 g : 0.25701 g

„ : „ = 1.2734 : 1

Co : O = 3.6574 : 1

Co : H = 58.37 : 1

12. Fraktion.

CoO : Co = 0.38042 g : 0.29899 g

„ : „ = 1.2723 : 1

Co : O = 3.6717 : 1

Co : H = 58.60 : 1

13. Fraktion.

CoO : Co = 0.16580 g : 0.13027 g
" : " = 1.2727 : 1
Co : O = 3.6664 : 1
Co : H = 58.51 : 1

14. Fraktion.

CoO : Co = 1.01607 g : 0.79873 g
" : " = 1.2721 : 1
Co : O = 3.6750 : 1
Co : H = 58.65 : 1

15. Fraktion.

CoO : Co = 1.31635 g : 1.03545 g
" : " = 1.2712 : 1
Co : O = 3.6861 : 1
Co : H = 58.88 : 1

16. Fraktion.

CoO : Co = 0.91945 g : 0.72315 g
" : " = 1.2714 : 1
Co : O = 3.6839 : 1
Co : H = 58.79 : 1

17. Fraktion.

CoO : Co = 0.53100 g : 0.41773 g
" : " = 1.2711 : 1
Co : O = 3.6839 : 1
Co : H = 58.86 : 1

18. Fraktion.

CoO : Co = 0.82381 g : 0.64728 g
" : " = 1.2727 : 1
Co : O = 3.6666 : 1
Co : H = 58.52 : 1

19. Fraktion.

CoO : Co = 0.81139 g : 0.63754 g
" : " = 1.2728 : 1
Co : O = 3.6671 : 1
Co : H = 58.58 : 1

20. Fraktion.

CoO : Co = 0.76698 g : 0.60292 g
" : " = 1.2721 : 1
Co : O = 3.6749 : 1
Co : H = 58.65 : 1

21. Fraktion.

CoO : Co = 1.13693 g : 0.89412 g
 „ : „ = 1.2715 : 1
 Co : O = 3.6823 : 1
 Co : H = 58.77 : 1

22. Fraktion.

CoO : Co = 2.00259 g : 1.57495 g
 „ : „ = 1.2715 : 1
 Co : O = 3.6828 : 1
 Co : H = 58.78 : 1

23. Fraktion.

CoO : Co = 1.04629 g : 0.82185 g
 „ : „ = 1.2721 : 1
 Co : O = 3.6618 : 1
 Co : H = 58.44 : 1

24. Fraktion.

CoO : Co = 0.48954 g : 0.38466 g
 „ : „ = 1.2726 : 1
 Co : O = 3.6676 : 1
 Co : H = 58.58 : 1

25. Fraktion.

CoO : Co = 0.69152 g : 0.54826 g
 „ : „ = 1.2729 : 1
 Co : O = 3.6642 : 1
 Co : H = 58.48 : 1

Um annähernd zu bestimmen, mit welcher Genauigkeit die Atomgewichte der vorliegenden 24 Kobaltpräparate ermittelt waren, wurde von drei beliebigen Fraktionen das Atomgewicht der Metalle doppelt bestimmt und hierbei folgende Resultate erhalten:

	3. Frakt.	4. Frakt.	5. Frakt.
Bei der ersten Bestimmung für Co gef. Atomgewicht	58.793.	58.924.	58.784.
Bei der zweiten Bestimmung für Co gef. Atomgewicht	58.775.	58.951.	58.788.

Hieraus ist ersichtlich, daß die angewandte Methode mir stets gut übereinstimmende Resultate lieferte, die untereinander höchstens Differenzen in der zweiten Stelle hinter dem Punkt aufweisen, während die erste Decimale nicht durch Versuchsfehler beeinflusst

ist. Es besitzen also die in den verschiedenen Fraktionen befindlichen Kobaltmetalle in der That Atomgewichte, welche zwischen 59.5 und 58.3 schwanken, oder, wenn man die 2. Fraktion wegen der etwas geringeren Menge der zur Analyse angewandten Substanz vernachlässigt, Werte, welche zwischen 58.9 und 58.3 liegen. Es sind dies Differenzen von 2.09%, beziehungsweise 1.02% des Kobaltatomgewichtes, welche nach obigen Versuchen nicht durch Analysenfehler hervorgerufen sind.

Auffällig erscheint es allerdings, dass, wie aus folgender Tabelle

Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht	Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht	Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht
2	59.53	10	58.80	18	58.52
3	58.79	11	58.87	19	58.53
4	58.92	12	58.60	20	58.65
5	58.78	13	58.51	21	58.77
6	58.72	14	58.65	22	58.78
7	58.67	15	58.83	23	58.44
8	58.38	16	58.79	24	58.53
9	58.48	17	58.86	25	58.48

hervorgeht, die Werte von der zweiten bis zur zehnten Fraktion abnehmen und dann zuerst von Fraktion 10—15—18 oder 19, und ferner von 18 oder 19—22—25 ziemlich regelmäßig anwachsen und dann wieder kleiner werden. Für die Entstehung einer derartigen Erscheinung können verschiedene Gründe vorliegen.

Ist ein Material, wie dieses für den vorliegenden Fall aus obiger Untersuchung hervorgeht, nicht homogen, so kann das Hydroxyd durch Ammoniak je nach Temperaturdifferenzen, wie sie während eines Jahres vorkommen, in verschiedenem Maße angegriffen werden. Oder es kann eine solche Erscheinung auch in der Weise zu stande kommen, dass von einem Gemisch zweier Hydroxyde der eine Bestandteil im angewandten Lösungsmittel eine andere Löslichkeit besitzt, als in einer Auflösung des zweiten Bestandteiles im gleichen Lösungsmittel; es ist nicht absolut erforderlich, dass von zwei verschieden löslichen Körpern zunächst unausgesetzt das Leichterlösliche neben wachsenden Mengen des Schwererlöslichen in Lösung geht. Ebenso wenig krystallisiert in allen Fällen von zwei verschieden löslichen Substanzen zunächst der schwerer lösliche

Körper fortwährend aus, wobei sich demselben anwachsend grössere Mengen des leichterlöslichen Körpers beimengen. Allerdings ist dieses der gewöhnliche Verlauf. Wir besitzen jedoch auch Ausnahmen, so beispielsweise bei der Trennung von Tantal, Niob und Titan nach MARIIGNAC durch fraktionierte Krystallisation der Kaliumdoppelfluoride, bezw. Kaliumoxyfluoride dieser Elemente. Kaliumtantalfuorid — K_2TaF_7 — ist in 180 Teilen Wasser löslich; Kaliumtitanfluorid — K_2TiF_6 — löst sich in 80 Teilen Wasser, während das Kaliumnioboxyfluorid — K_2NbOF_5 — zu seiner Lösung nur 18 Teile Wasser bedarf. Das sind beträchtliche Löslichkeitsunterschiede. Läßt man ein Gemisch dieser drei Körper fraktioniert krystallisieren und bestimmt in den verschiedenen Fraktionen das Atomgewicht des säurebildenden Elementes (Ta, Ti, Nb), so findet man nach G. KRÜSS und L. F. NILSON zunächst in den ersten Krystallisationen Werte von 180, was ungefähr dem Atomgewichte des Tantals entspricht. In den folgenden Fraktionen fallen die Werte bis weit unter das Atomgewicht des Niobs, indem jetzt zumeist Titandoppelsalz auskrystallisiert ist. In weiteren Fraktionen steigt das Atomgewicht des säurebildenden Elementes durch Anreicherung von Niob in diesen Portionen, um dann in den letzten Fraktionen, welche beim Krystallisieren erhalten wurden, wiederum beträchtlich zu fallen. Es wurde nachgewiesen, daß dieses abermalige Sinken des Atomgewichtes darauf beruht, daß nach dem leichter löslichen Kaliumnioboxyfluorid noch beträchtliche Mengen des so sehr viel schwerer löslichen Titankaliumfluorides zur Ausscheidung kommen. Trotzdem das Titandoppelfluorid siebenmal so viel Wasser von 18° als das Nioboxyfluorid zur Auflösung bedarf, krystallisiert es aus einem Gemisch beider zum Teil zuerst, teilweise ganz zuletzt aus und verunreinigt die mittleren Krystallisationen nur wenig. Es beruht dieses darauf, daß Titanfluorkalium nach KRÜSS und NILSON in einer konzentrierten Lösung von Kaliumnioboxyfluorid weit löslicher als in reinem Wasser ist; auch MARIIGNAC hatte Gelegenheit, ähnliche Beobachtungen zu machen. Vielleicht ist eine den angeführten Vorgängen ähnliche Erscheinung Grund für das wiederholte Fallen und Steigen des Kobaltatomgewichtes in den einzelnen Fraktionen.

Trotzdem jedes Material genau wie oben angeführt mit größter Sorgfalt dargestellt war und in demselben nach qualitativer Untersuchung weder Eisen noch Mangan, Nickel oder anderes nach den

üblichen Reaktionen nachgewiesen werden konnten, gelang es nicht, eine größere, aufeinanderfolgende Reihe von Kobaltfraktionen mit solchen Atomgewichten zu erhalten, daß die Werte derselben innerhalb der Versuchsfehler gleich waren. Es deckt sich dieses Resultat mit dem Ergebnis einiger qualitativer Versuche, aus welchen G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT¹ vor einiger Zeit folgerten, daß nach bekannten Methoden sorgfältig gereinigtes Kobalt oder Nickel nicht einheitlich sind; in einer folgenden Abhandlung ist dieser Gegenstand eingehend erörtert.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11.

Atomgewichtsbestimmungen von Nickel.

Von

GERHARD KRÜSS und F. W. SCHMIDT.

Vor einigen Jahren versuchten wir, die Verbindungsgewichte des Nickels und Kobalts genau festzustellen. Es stand uns durch die Arbeiten von CL. ZIMMERMANN¹ das für Atomgewichtsbestimmungen sorgfältigst gereinigte und benutzte Nickel und Kobalt zur Verfügung, desgleichen durch die Untersuchungen von G. KRÜSS² reines Gold von genau ermitteltem Äquivalent; nach der von CL. WINKLER³ beschriebenen Methode⁴ sollten die Atomgewichte dieser Metalle auf dasjenige des Goldes bezogen werden. Unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen beobachteten wir hierbei, wie sich aus bisher für rein gehaltenem Nickeloxyd ein Oxyd abscheiden liefs, das auffallende Eigenschaften besafs; wir berichteten hierüber kurz in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11. In einer zweiten Notiz in den Berichten⁵ teilten wir mit, dafs gereinigtes Nickel in Teile mit niedrigerem und Teile mit höherem Atomgewicht als $\overset{\text{H}}{\text{R}} = 58.6$ zerlegbar war. Wie aus jener Mitteilung zu ersehen ist, beschränkten wir uns auf ungefähre Angaben jener Atomgewichte, denn trotz vieler Mühe war es nicht gelungen, die Körper soweit rein darzustellen, dafs irgendwie genauere Äquivalentbestimmungen vorgenommen werden konnten. Das war auch der Grund, weshalb wir in den beiden in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* veröffentlichten Mitteilungen den aus Nickel in geringer Menge abgeschiedenen Körper nicht mit einem besonderen Namen belegten; wir schrieben demselben weder ein bestimmtes Atomgewicht, noch bestimmte Stellung im System zu.

Da wir glaubten, dafs ein solches Ziel bei weiterer Untersuchung des Nickels zu erreichen sei, so wurden neben anderen Arbeiten auch diese Versuche fortgesetzt; dieselben haben bis jetzt nicht

¹ *Lieb. Ann.* **282**, 325. ² *Lieb. Ann.* **288**, 241.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 22.

⁴ Indem man Natriumgoldchloridlösung durch gewogene Mengen von Kobalt oder Nickel in Gold und die Halogenverbindungen dieser Elemente umsetzt.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2026

dazu geführt, ein neues Element in reinem Zustande zu isolieren.ⁿ Sie zeigten jedoch, daß die Homogenität eines Nickelmaterialies auch dann noch nicht erwiesen ist, wenn man nach sorgfältiger Reinigung des Materialies durch Reduktion von Oxyd zu Metall im Wasserstoffstrom für das Metall das übliche Atomgewicht $\bar{R} = 58.6$ findet; geht dieses aus der folgenden Mitteilung einiger Versuche über das Nickel hervor.

Bei einem Rückblick sieht man, wie zum mindesten fünf und zwanzig sorgfältig ausgeführte, umfangreiche Untersuchungen über die Atomgewichte des Kobalts und Nickels vorliegen;¹ die Atomgewichte weniger Elemente sind so oft einer Bestimmung unterworfen worden. Einmal waren es die Schwankungen zwischen den für diese Element gefundenen Werten, die immer wieder zu erneuten Versuchen anforderten, andererseits bot es auch schon vor Aufstellung des periodischen Systems großes Interesse dar, festzustellen, ob die Atomgewichte zweier verschiedener Elemente gleich groß sein können oder nicht. Hatte man doch sonst die Erfahrung gemacht, daß die Werte für die Atomgewichte der Elemente stets um eine oder mehrere Einheiten von einander verschieden sind; lediglich die Glieder der jetzigen achten Gruppe des natürlichen Systemes schienen Ausnahmen zu bilden. Jetzt wissen wir durch die Arbeiten von K. SEUBERT und anderen, daß auch die Atomgewichte der Elemente Osmium, Iridium, Platin, Gold sich um mehr als je eine Einheit voneinander unterscheiden, und so war man bis vor kürzerer Zeit nur in Bezug auf die Metalle Kobalt und Nickel geneigt, zwei Elementen gleiche Atomgewichte zuzuschreiben.² Es hatten gerade die Arbeiten, welche in Bezug auf Exaktheit das meiste Vertrauen fanden, diejenigen von W. J. RUSSELL,³ sowie von CL. WINKLER,⁴ für beide Elemente eine gleiche Zahl ergeben; allerdings war durch RUSSELL für Co und Ni ein $\bar{R} = 58.59$, dagegen von CL. WINKLER für Co und Ni $\bar{R} = 59.13$, oder 59.10, gefunden worden.

¹ Eine ausführliche Zusammenstellung aller bis 1883 in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen findet sich in der Arbeit: „Über die Atomgewichte des Kobalt und Nickel“ von CL. ZIMMERMANN, *Lieb. Ann.* 232, 325.

² Vergleiche auch die Lehrbücher von ROSCOE und SCROBLEMNER, GMEINER, KRAUT, RICHTER nach den in den achtziger Jahren erschienenen Auflagen.

³ *Lieb. Ann.* 126, 330; *Journ. chem. Soc.* [2], 1, 51.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* 6, 22.

Nach den zuletzt ausgeführten Bestimmungen dieser Elemente durch CL. ZIMMERMANN¹ ist jedoch ein Unterschied zwischen den Atomgewichten des Kobalts und des Nickels vorhanden, wie dieses nach den Prinzipien des periodischen Systems zu erwarten war. So sagt an späterem Orte auch CL. WINKLER: „das inzwischen erstandene Gesetz von der Periodizität der Elemente machte es nun allerdings wahrscheinlich, daß zwischen den Atomgewichten von Kobalt und Nickel eine kleine Abweichung besteht.“²

Immerhin blieb es höchst auffällig, daß die Atomgewichte des Kobalts und Nickels nicht von verschiedenen Autoren in wirklich gut übereinstimmender Weise ermittelt werden konnten, trotzdem diese Metalle leicht in großer Menge zugänglich sind, trotzdem zu den einzelnen Äquivalentbestimmungen beträchtliche Quantitäten zur Verwendung kommen konnten und auch schon eine Reihe der ausgezeichnetsten Forscher zum Teil jahrelange, mühevoll Arbeit zur Bestimmung gerade dieser Atomgewichte eingesetzt hatte. Diese auffällige Erscheinung war es, welche uns veranlaßte, wie oben erwähnt, eine günstige Gelegenheit zu benutzen, die Atomgewichte von Kobalt und Nickel auf dasjenige des Goldes zu beziehen. Es sei zugleich darauf hingewiesen, daß auch in einer Arbeit von G. SCHROEDER³, welche im Jahre 1889 im Laboratorium des Herrn Prof. FINKENER ausgeführt wurde, sich Daten bezüglich der Umsetzung von Natriumgoldchlorid-Lösung mit Kobalt vorfinden.

SCHROEDER erhielt bei Anwendung von 2.5771 g Kobalt 5.5970 g Gold, was dem absonderlichen Atomgewicht von 60.38 für Co (Au = 196.7) entspräche.

Ebenso wie die Ergebnisse unserer ersten Versuche⁴, so weicht auch dieses Resultat von früheren Resultaten CL. WINKLERS ab, und wir sind Herrn CL. WINKLER zu Dank verpflichtet, durch eine eingehende neuere Untersuchung: „Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel“⁵ auf einen wahrscheinlichen Grund für die Verschiedenheit des Ausfalles seiner und der unserigen Versuche über die Umsetzung von Goldchlorid-, bzw. Natriumgoldchlorid-Lösung mit Kobalt oder Nickel hingewiesen zu haben. WINKLER

¹ *Lieb. Ann.*, 282, 324.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 891.

³ *Beiträge zur Kenntnis der Kobalt- und Nickeloxyde.*

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 22, 11.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 22, 890.

macht darauf aufmerksam, daß Kobalt- und Nickel-Metalle, welche sich nicht in geschmolzenem, regulinischem Zustande befinden alkalisch reagieren, diese Eigenschaft jedoch verlieren, wenn sie auf einer Kalkunterlage eingeschmolzen werden. Nicht regulinisch und zugleich doch nicht alkalisch reagierende Metalle erhält man nach WINKLER durch Sublimation der sorgfältig dargestellten Chloride im Chlorstrom und darauffolgende Reduktion des Sublimates im Wasserstoffstrom.

Derartige Metalle verwendete WINKLER bei seinen Atomgewichtbestimmungen und zeigte ferner, daß eine nicht normale Umsetzung zwischen Natriumgoldchlorid und Kobalt-Nickel-Metallen eintritt sowie die Metalle alkalische Reaktion besitzen. In der That reagierten unsere, durch Fällen gereinigter Nickelsalzlösungen mit reinem Quecksilberoxyd,¹ Glühen des Niederschlages und Reduktion im Wasserstoffstrom erhaltenen Metalle alkalisch, desgleichen mehrere auf anderem Wege dargestellte Präparate.

Sucht man nach dem Grund, weshalb solche Nickelmetalle schwach alkalisch reagieren, so muß berücksichtigt werden, daß die alkalische Reaktion verloren geht, sowie man die Metalle auf Kalk einschmilzt; für letztere Erscheinung läßt sich auf zwei Wegen Aufklärung finden. Entweder ist fein verteiltes Nickel in Wasser, analog Blei, in ganz geringen Mengen löslich, und das Metall zeigt im regulinischen Zustande diese Erscheinung nicht, oder das Nickel enthält einen in Wasser spurenweise löslichen, schwach alkalisch reagierenden Bestandteil, der sich beim Einschmelzen vor dem Gebläse teilweise verflüchtigt, oder hierbei eine stabilere Verbindung mit dem Nickel eingeht.

CL. WINKLER ist der Ansicht, daß derartiges Nickelmaterial, wie es von CL. ZIMMERMANN und auch von uns benutzt worden war, „ohne Zweifel einen kleinen Alkaligehalt besessen habe“.² WINKLER stellte dann Kobalt- und Nickel-Metalle möglichst unter Ausschluß von Alkalien und durch schließliche Reduktion der gewonnenen Oxyde im Wasserstoffstrom dar und fand, daß auch diese Metalle alkalisch reagierten, teilte aber mit, daß sogar durch spektral-analytische Untersuchung das Alkali nicht mit Sicherheit

¹ Dasselbe hinterließ beim Verdampfen größerer Mengen in einer Platinschale nicht den geringsten Rückstand. Die Methode, Nickelsalze mit reinem Quecksilberoxyd zu fällen, war auch von CL. ZIMMERMANN angewandt worden.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 22, 896.

chweisbar war, und daß auch Calcium, Baryum, Strontium
cht in nennenswerter Menge zugegen sein konnten.¹ Auch
rch diese Versuche war es demnach nicht möglich, die Natur
r Substanz, welche dem metallischen Nickel alkalische Reaktion
leiht, zu erkennen; immerhin ist gerade dieser Körper vielleicht
ntisch mit demjenigen, welcher früher von uns beschrieben wurde.²
eser Körper war nach dem Glühen noch minimal in Wasser löslich
d reagierte auf schwach rosafarbenes, befeuchtetes Lackmuspapier
atlich alkalisch.³ Da diese alkalisch reagierende Verunreinigung
s Nickels, wenn auch in höchst geringem Grade, so doch in
asser löslich ist, versuchten wir durch lang fortgesetztes Behandeln
r Metall mit Wasser etwas greifbarere Mengen in Lösung zu
ngen.

Mehrere Gramme, von CL. ZIMMERMANN für Atomgewichts-
stimmungen gereinigtes Nickel wurden fast ein Jahr lang mit
stilliertem Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, das über dem
tall stehende Wasser zeitweise erneuert und alle wässerigen
uszüge vereinigt. Die Auszüge wurden dann zur Ausscheidung von
eselsäure wiederholt mit Salzsäure zur Trockene verdampft,⁴ die
ünlich gefärbte, saure Chloridlösung mit Schwefelwasserstoff be-
ndelt und das Filtrat nach Zusatz großer Mengen von Chlor-
monium mit Ammoniumsulfhydrat gefällt. Das ausgefallene,
hwarze Sulfid behandelte man lange Zeit mit 10—15%iger
lzsäure, oxydierte mit Salpetersäure, dampfte mit überschüssiger
hwefelsäure ein, so daß man eine stark schwefelsaure Lösung
hielt, die noch etwas Salpetersäure zurückgehalten hatte. Die
üssigkeit wurde mit freier Flamme erhitzt, die Masse beim
stwerden gut umgerührt und die überschüssige Schwefelsäure

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 897.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **22**, 11.

³ Zu diesen Versuchen wurde stets nur solches Wasser verwendet, das aus
atinretorten frisch destilliert war.

⁴ Das Nickel war in Porzellanschalen, bezw. in Kolben aus böhmischem
as und nicht in Plattingefäßen mit Wasser digeriert. Hierbei konnte außer
r minimalen Wasserlöslichkeit eines Teiles des Metalles eventuell noch die
wirkung verdünnter Alkalisilikatlösung auf das Metall gleichzeitig zur Wirkung
ommen; ob eine solche jedoch überhaupt vorhanden ist, konnte nicht nach-
wiesen werden. Jedenfalls löst sich Nickel nach WINKLERS und der Verfasser
ersuche in Wasser, das aus Plattingefäßen destilliert war, und diese Wasser-
löslichkeit mußte auch beim Digerieren von Metall mit Wasser in Porzellan-
gefäßen zur Geltung kommen.

abgeraucht, bis die Entwicklung weißer Dämpfe plötzlich schwächer zu werden begann. Dieses konnte als Zeichen dafür angesehen werden, daß nur mehr geringe Mengen von freier Schwefelsäure zugegen waren; zugleich konnte man sicher sein, durch derartige Abtreiben der Schwefelsäure die letzten Spuren von Salpetersäure entfernt zu haben. Das rückständige, schwach saure Sulfat wurde in Wasser gelöst und die klare, schwach grünliche Lösung in einem HEMPEL-Exsiccator unter Phosphorpentoxyd zur Krystallisation gestellt. Nachdem der größte Teil des Sulfates auskrystallisiert und die überstehende, schwach saure Mutterlauge abgegossen war, wiederholten wir die Umkrystallisation aus Wasser in gleicher Weise noch zweimal, versetzten dann die konzentrierte, wässrige Lösung der Sulfatkrystalle mit Alkohol, durch welchen neutrales Metallsulfat ausgefällt wurde. Dieses wusch man mit absolutem Alkohol, bis derselbe schon einige Zeit nicht mehr die geringste saure Reaktion zeigte.

0.3955 g dieses Sulfates lieferten 0.1829 g Oxyd¹ und 0.3972 g BaSO₄; nach den beiden letzteren Daten enthielt das Sulfat ein Metall mit $\bar{R} = 91.1$. Auch weitere geringere Portionen von neutralem Sulfat, welches aus den soeben erwähnten, sauren Mutterlauge gewonnen war, lieferte ähnliche hohe Werte; dieselben waren noch etwas zu niedrig für den Fall, daß das aus schwach saurer Lösung mit Alkohol gefällte Sulfat geringe Schwefelsäuremengen eingeschlossen hatte. Als ferner ein aus obigen Nickelsulfaten gewonnenes Oxyd, das frei von basischem Sulfat und nach spektroskopischer Untersuchung frei von Kalium war, der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen wurde, lieferten 0.1518 g Oxyd 0.1228 g Metall; hieraus berechnet² sich ein $\bar{R} = 67.8$.

¹ Zur Gewinnung des Oxydes wurde die verdünnte heiße Lösung des Sulfates mit geringem Überschuss von reiner Kalilauge längere Zeit gekocht, quantitativ filtriert und gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und zur Entfernung von basischem Sulfat wiederholt in gleicher Weise mit Kalilauge gefällt. Alle Filtrate und Waschwässer von den Oxydfällungen wurden vereinigt, zunächst noch schwach alkalisch gelassen und eingedampft, um minimale in Lösung gegangene Mengen von Hydroxyd auszuschleiden und diese mit der Hauptmasse von Oxyd zu vereinigen und nach dem Glühen zur Wägung zu bringen.

Das Gesamtfiltrat von Hydroxyd wurde nach dem Ansäuern in üblicher Weise zur Schwefelsäurebestimmung verwendet.

² Bei der Berechnung dieser und aller folgenden Analysen wurde schon wegen bequemerer Rechnung O = 16 gesetzt.

Aus dem weiteren Verlauf dieser Untersuchung ist ersichtlich, **dafs** die Bestimmung von Ni durch Überführung von Oxyd in Metall unter Erhitzen im Wasserstoffstrom zunächst zu niedrige Werte liefert, so **dafs** im soeben besprochenen Metall ein Körper vorlag, der ein $\bar{R} > 67.8$ besitzt; das Verbindungsgewicht scheint nach diesen beiläufigen Bestimmungen zwischen 35 und 45 zu liegen, oder noch etwas höher zu sein.

Hierdurch war festgestellt, **dafs** der aus dem Nickelmetall beim Kochen mit Wasser in höchst geringen Mengen in Lösung gehende Teil ein beträchtlich höheres Verbindungsgewicht besitzt, als für das gewöhnliche Nickel bisher angenommen ist. Der Hauptmasse des Nickels kommt also wahrscheinlich ein etwas unter den zumeist angenommenen Werten 58.6 — 58.8 liegendes Atomgewicht zu. Das Auskochen mit Wasser bewirkt keine quantitative Trennung und liefert höchst geringe Ausbeute. Auch wurde eine Reihe zeitraubender Versuche angestellt, Nickelhydroxyd fraktioniert mit Ammoniak zu lösen, oder ferner Nickelnitrate durch längeres Erhitzen partiell zu zersetzen; ebenso wurden gröfsere Reihen von fraktionierten Hydroxydfällungen an gereinigten Nickelsalzlösungen durchgeführt. Stets wurde zu allen Versuchen sorgfältigst gereinigtes Nickelmaterial, dessen Atomgewicht zuvor ermittelt war, verwendet und dann immer das Atomgewicht der Teile des Ausgangsmateriales wieder bestimmt, sowie nur eine Operation mit dem Material vorgenommen war.

Im folgenden sei von einer gröfseren Anzahl derartiger Versuche eine Reihe wiedergegeben, welche besonders eigenartige Resultate ergab; sie beschäftigt sich mit einer fraktionierten Destillation des Nickels als Tetrakarbonylverbindung und den Atomgewichten der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Metalle.

In den letzten Jahren ist das Nickel einem eingehenderen Studium unterworfen worden, als dieses seit Jahrzehnten der Fall gewesen; die wichtigste Entdeckung auf diesem Gebiete ist die Darstellung des Nickel-tetrakarbonyls — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — durch LUDWIG MOND, C. LANGER und F. QUINCKE.¹ Es zeigte sich ferner, **dafs** auch das Eisen² und demgemäfs wohl auch noch andere, dem Nickel

¹ *Journ. Chem. Soc.* (1890) 57, 749.

² Siehe: L. MOND und F. QUINCKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891) 24, 2248 und M. BERTHELOT, *Compt. rend.* (1891) 112, 1343.

verwandte Elemente beim Behandeln mit Kohlenoxyd flüchtig Kohlenoxydverbindungen liefern. Wir unterwarfen demnach sorgfältigst gereinigtes Nickelmetall im Kohlenoxydstrom einer fraktionierten Destillation und bestimmten die Atomgewichte der aus den einzelnen Destillaten gewonnenen Metalle.

Zu diesem Zweck wurde käufliches Nickelsalz zunächst gereinigt indem man in die schwach saure Lösung stundenlang in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitete, filtrierte und das Filtrat der gleichen Behandlung in der Wärme unterwarf. Das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wurde vom überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit, dann beträchtliche Mengen Chlorammonium hinzugefügt, mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und in die klar alkalische, zuvor filtrierte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der erhaltene Sulfidniederschlag wurde von der Lösung abgesogen, etwas mit zwölfprozentiger Salzsäure gewaschen und dann zwei Tage lang zunächst durch Digestion, hierauf durch Waschen auf dem Filter mit zwölfprozentiger, etwas erwärmter Salzsäure behandelt, bis die ablaufende Säure nach dem Eindampfen in staubfreier Atmosphäre und Aufnehmen mit Wasser schon seit einigen Stunden keine Eiserhodonreaktion mehr lieferte. Das jetzt noch rückständige Sulfid wurde nach Oxydation mit Königswasser und Eindampfen der Flüssigkeit in schwach saure Lösung übergeführt; dieselbe enthielt kein Mangan, Eisen oder andere Elemente der Schwefelammoniumgruppe. Diese Lösung wurde mit Bromwasser übersättigt und mit verdünnter Kalilauge Nickeloxydhydrat, gemengt mit etwas Kobaltoxyd ausgefällt; die Fällung wurde durch Dekantation so lange gewaschen bis in der überstehenden Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Der Niederschlag enthielt jedoch noch Spuren von basischem Sulfat; er wurde deshalb nach dem Lösen in Salzsäure abermals in bromhaltender Lösung mit Kalilauge gefällt und gewaschen und diese Operation so oft wiederholt, bis nicht nur das Waschwasser, sondern auch der Niederschlag bei Untersuchung größerer Mengen sich als vollständig frei von Schwefelsäure erwies. Das Hydroxyd wurde nach langer Behandlung mit Wasser noch ausgekocht, bis im Niederschlag auch spektroskopisch kein Kalium mehr nachweisbar war, dann getrocknet, geglüht und zu den folgenden Versuchen verwendet. Geringe Mengen vorhandener Kobaltoxydes liefs man dem Nickeloxyd beigemengt, da Kobalt beim Behandeln mit Kohlenoxyd sich nicht verflüchtigt und zunächst nur auf die Destillationsprodukte Rücksicht genommen wurde.

20 Gramm des in dieser Weise dargestellten, trockenen Nickeloxydes wurden in einem schwer schmelzbaren Rohre nach **MOND**, **LANGER** und **QUINCKE**¹ bei niederer Temperatur mit reinem, trockenem Wasserstoff reduziert und reines, trockenes Kohlenoxyd darüber geleitet; hierauf führte man abwechselnd Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd durch das Rohr. Die austretenden, mit geringen Mengen von Kohlenoxydnickel beladenen Gase ließen wir mehrere **WINKLERSche** Absorptionsschlangen passieren, welche mit reinem Königswasser gefüllt waren, um die Gase wieder von Nickelkohlenoxyd zu befreien. Sowie nach längerem Durchleiten des Gases die vorgelegte Säure recht deutlich grün gefärbt war, entleerte man die Absorptionsgefäße, dampfte die sauren Lösungen zusammen ein, trocknete und reduzierte das rückständige Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur im Schiffchen mittelst Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz. So wurde das Metall gewonnen, das beim Behandeln des angewandten Materiales im Kohlenoxydstrom zuerst übergang; es wurde mit Destillat No. 1 bezeichnet. Das im Rohr zurückgebliebene Nickel wurde weiterhin in eben beschriebener Weise abwechselnd mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd behandelt und jeweils in Absorptionsschlangen, welche mit frischem Königswasser gefüllt waren, die übergehenden Anteile des Nickels zurückgehalten. Auf diese Weise wurden neun fernere Metallfraktionen, No. 2 bis No. 10, gewonnen.

Um die Atomgewichte der in diesen 10 Fraktionen vorliegenden Metalle zu bestimmen, versuchten wir anfangs, dieselben direkt auf Wasserstoff zu beziehen; dieser Weg wurde auch früher schon von **W. J. RUSSELL** eingeschlagen. Die vorliegenden Metalle waren durch Reduktion von Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur erhalten und dann bei höherer Temperatur im Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dieselben wurden in abgewogenen Mengen unter Luftabschluss in Salzsäure zur Lösung gebracht in einem Apparat, aus welchem zuvor durch ungefähr zwölfstündiges Durchleiten von reiner Kohlensäure alle Luft vertrieben war. Den Wasserstoff führte man durch den ununterbrochenen Kohlensäurestrom vollständig in ein mit Kalilauge gefülltes Messgefäß über. Trotz Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln fanden wir auf diesem Wege nicht das durchschnittlich angenommene Atomgewicht für Ni = 58.6, sondern Werte wie 57.7, 57.2, 57.06 und in einigen

¹ l. c

Fällen auch unter 57 liegende Atomgewichtswerte. Ergiebt sich bei diesen Bestimmungen infolge irgend eines Einflusses ein zu großes Wasserstoffvolumen, so findet man bei der Berechnung ein zu kleines Atomgewicht. In der That enthält nach unseren und anderen Autoren Versuchen das ziemlich kompakte, frisch reduzierte Nickel Wasserstoff, der das Gewicht des Metalles allerdings nicht in merkbarer Weise beeinflusst, jedoch das Volumen des aus dem Metall und Salzsäure entwickelten Wasserstoffes in meßbarer Weise vergrößern kann. So entwickelte frisch reduziertes Metall im Eudiometer über Quecksilber beim Erwärmen sichtbare, wenn auch nicht beträchtliche Mengen von Wasserstoff. Die Methode, das Atomgewicht des Nickel direkt auf Wasserstoff zu beziehen, schien deshalb nicht für unsere Zwecke geeignet zu sein; wir griffen wieder zurück auf die früher benutzte und auch in den Händen anderer Autoren scheinbar bewährte Methode der Reduktion von Oxyd zu Metall und Beziehung des Atomgewichtes auf Sauerstoff. Es ergaben sich hierbei folgende sehr merkwürdige Erscheinungen.

Atomgewichtsbestimmungen der Metalle aus den Destillaten No. 1—10.

Analyse der 1. Fraktion.

Das Material war nach Reduktion des Chlorides im Wasserstoffstrom zunächst viermal zur Bestimmung der äquivalenten Menge Wasserstoff benutzt worden. Hierbei hatte man das Metall in verdünnter, reiner Salzsäure, die beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ, gelöst, nach der Austreibung des Wasserstoffes die Chloridlösung unter Einhaltung von Vorsichtsmaßregeln gegen Staub eingedampft und den Rückstand nach dem Trocknen stets wieder durch Wasserstoff bei niedriger Temperatur im Schiffchen zu Metall reduziert. Der Wasserstoff wurde in allen Fällen nach den in *Lieb. Ann.* 232, 304, angegebenen Vorschriften gereinigt, zum Teil auch noch nach WINKLERS Vorschlag über längere Schichten von glühenden Eisenspiralen geleitet.

Das Metall lösten wir dann in einer Salpetersäure auf, die selbst destilliert, frei von Schwefelsäure war und sich ohne Rückstand verflüchtigte, dampften zur Trockene ein und zersetzten das Nitrat sehr langsam durch ganz allmähliches Erhitzen, was man bei einiger Sorgfalt ohne jegliches Spritzen der Masse durchführen kann. Das Nitrat schmilzt, wird teigig und läßt die nitrösen Dämpfe unter

Bildung von großen Blasen, die durch sehr zähflüssige Häute gebildet werden, entweichen. Nachdem der Rückstand schwarz geworden, steigert man die Temperatur und erhitzt schliesslich stundenlang auf einem Wasserstrahlgebläse bis zur beginnenden Weissgluth. Hierdurch wird das Nitrat vollständig zersetzt, und es tritt Gewichtskonstanz ein; zugleich war in den auf diese Weise erhaltenen Produkten keine Spur von Salpetersäure mehr nachweisbar. So konnte quantitativ eingewogenes Metall in Oxyd übergeführt werden; es war dieses ein Weg, der früher zur Atomgewichtsbestimmung des Nickels nach der uns vorliegenden Litteratur noch nicht eingeschlagen worden ist. Bisher benutzte man stets das umgekehrte Verfahren, indem man gewogene Mengen von Oxyd durch Wasserstoff zu Metall reduzierte. Auf letzterem Wege erhielten wir mit dem Material aus Destillat No. 1 zunächst folgendes Resultat:

0.3722 g Oxyd lieferten 0.2926 g Metall;

Hieraus berechnet sich ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.81$.

Dann führten wir in angegebener Weise vom selben Metall eine gewogene Menge quantitativ in Oxyd über und erhielten aus:

0.5870 g Metall 0.7471 g Oxyd.

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.66$.

Dieses Oxyd lieferte quantitativ das angewandte Metall zurück: 0.7471 g Oxyd ergaben bei der Reduktion 0.5870 g Metall;

$\overset{\text{II}}{\text{R}} = 58.66$.

Es war dieses ein Beleg dafür, dass bei beiden Methoden, Überführung von Metall in Oxyd und von Oxyd in Metall, keine Versuchsfehler vorgekommen sind. Immerhin erschien es auffällig, dass bei der zuerst vorgenommenen Reduktion von Oxyd zu Metall sich für Ni ein Wert von 58.81 und bei dem zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Versuche ein Atomgewicht von 58.66 für scheinbar dasselbe Material ergeben hatte. Es wurden deshalb auch die Metalle, welche aus den ferneren Nickelkohlenoxyd-Destillaten erhalten waren, in obiger Weise stets abwechselnd auf den beiden entgegengesetzten Wegen analysiert.

Analyse der 2. Fraktion.

Das aus dem zweiten Kohlenoxydestillat erhaltene Nickel war, ebenso wie Metall No. 1, schon wiederholt zu Versuchen, Metall

auf Wasserstoff zu beziehen, benutzt und deshalb einige oben angegebener Weise von Chlorid in Metall übergeführt w

Die weiteren Analysen ergaben dann folgende Resultate:

0.6011 g Metall lieferten	0.7659 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 5$
0.7659 g Oxyd ergaben	0.60085 g Metall;	$\frac{II}{R} = 5$
<hr/>		
0.5961 g des soeben erhaltenen		
Metalles ergaben	0.7606 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 5$
0.7606 g Oxyd lieferten	0.5961 g Metall;	$\frac{II}{R} = 5$

Analyse der 3. Fraktion.

0.7988 g Metall lieferten	1.0175 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 5$
1.0175 g Oxyd gaben	0.7984 g Metall;	$\frac{II}{R} = 5$
<hr/>		
0.9913 g Metall lieferten	1.2631 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 5$
1.2631 g Oxyd „	0.99065 g Metall;	$\frac{II}{R} = 5$
<hr/>		
0.9868 g Metall ergaben	1.2582 g Oxyd;	$\frac{II}{R} = 5$
1.2582 g Oxyd „	0.9868 g Metall;	$\frac{II}{R} = 5$

Analyse der 4. Fraktion.

0.4093 g Metall wurden übergeführt in	0.5193 g Oxyd;	$\frac{II}{R} =$
0.5193 g Oxyd „ „ „	0.4076 g Metall;	$\frac{II}{R} =$

Eine zweite Probe von Fraktion No. 4 ergab bei der analyse ein gleiches Resultat; beide Metalle wurden vereinig schaftlich einmal von Chlorid in Metall übergeführt un Atomgewichtsbestimmungen unterworfen.

0.7216 g Metall gaben	0.9200 g Oxyd;	$\frac{I}{R} =$
0.9200 g Oxyd „	0.7215 g Metall;	$\frac{I}{R} =$

Die Differenz im Gewicht des zuletzt angewandten erhaltenen Metalles um $\frac{1}{10}$ mg wurde als innerhalb der $\sqrt{}$ liegend betrachtet, weshalb wir von weiterer Atomgewic $\sqrt{}$ absahen.

Analyse der 5. Fraktion.

Ein Teil des vorliegenden Metalles ergab aus:

0.3194 g Metall	0.4052 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 59.56;$
0.4052 g Oxyd	0.3179 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.26.$

Der andere Teil von Fraktion No. 5 lieferte gleiches Resultat. Nach einer gemeinschaftlichen Reduktion beider Teile von Chlorid zu Metall wurde gefunden:

0.5111 g Metall	0.6518 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.12;$
0.6518 g Oxyd	0.5111 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.12.$

Analyse der 6. Fraktion.

0.4415 g Metall ergab	0.5623 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.48;$
0.5623 g Oxyd	„	0.4399 g Metall;	$\frac{H}{R} = 57.50.$

0.4350 g Metall lieferten	0.5556 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 57.71;$
0.5556 g Oxyd	„	0.4350 g Metall;	$\frac{H}{R} = 57.71.$

Analyse der 7. Fraktion.

0.7752 g Metall lieferten	0.9831 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 59.66;$
0.9831 g Oxyd	„	0.7724 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.65.$

0.7667 g Metall ergaben	0.9765 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.47;$
0.9765 g Oxyd	„	0.7646 g Metall;	$\frac{H}{R} = 57.73.$

0.7558 g Metall ergaben	0.9639 g Oxyd;	$\frac{H}{R} = 58.11;$
0.9639 g Oxyd	„	0.7557 g Metall;	$\frac{H}{R} = 58.07.$

Analyse der 8. Fraktion.

Während die Metalle aus den Destillaten 1—7 zunächst einige Male benutzt waren, um das Verhältnis von Metall zu Wasserstoff ausfindig zu machen, und dann erst in Oxyd und von Oxyd zu Metall übergeführt wurden, bestimmten wir die Atomgewichte der Fraktionen 8, 9 und 10 auf letzterem Wege direkt, sowie die Metalle

nach dem Eindampfen der Königswasserlösungen und Reduktion d
Chloride im Wasserstoffstrom konstantes Gewicht angenommen hatte

Angew. Metall = 0.4555 g, gef. Oxyd = 0.5756 g; $\frac{II}{R} = 60.6$

„ Oxyd = 0.5756 g, „ Metall = 0.4538 g; $\frac{II}{R} = 59.6$

Angew. Metall = 0.4456 g, gef. Oxyd = 0.56765 g; $\frac{II}{R} = 58.4$

„ Oxyd = 0.56765 g, „ Metall = 0.4451 g; $\frac{II}{R} = 58.1$

Angew. Metall = 0.44415 g, gef. Oxyd = 0.5663 g; $\frac{II}{R} = 58.1$

„ Oxyd = 0.5663 g, „ Metall = 0.4438 g; $\frac{II}{R} = 57.9$

Angew. Metall = 0.4423 g, gef. Oxyd = 0.5642 g; $\frac{II}{R} = 58.0$

„ Oxyd = 0.5449 g, „ Metall = 0.4272 g; $\frac{II}{R} = 58.0$

Analyse der 9. Fraktion.

Angew. Metall = 0.2508 g, gef. Oxyd = 0.3174 g; $\frac{II}{R} = 60.2$

„ Oxyd = 0.3174 g, „ Metall = 0.2491 g; $\frac{II}{R} = 58.3$

Nachdem das soeben erhaltene Metall nochmals qualitativ nach
der Nitratmethode in Oxyd übergeführt und dann wieder zu Metall
reduziert war, ergab eine fernere quantitative Bestimmung die
folgenden Werte:

Angew. Metall = 0.2467 g, gef. Oxyd = 0.3148 g; $\frac{II}{R} = 57.9$

„ Oxyd = 0.3148 g, „ Metall = 0.2467 g; $\frac{II}{R} = 57.9$

Analyse der 10. Fraktion.

Angew. Metall = 0.3918 g, gef. Oxyd = 0.4976 g; $\frac{II}{R} = 59.2$

„ Oxyd = 0.4976 g, „ Metall = 0.3904 g; $\frac{II}{R} = 58.2$

Angew. Metall = 0.3891 g, gef. Oxyd = 0.4961 g; $\frac{II}{R} = 58.1$

„ Oxyd = 0.4961 g, „ Metall = 0.3891 g; $\frac{II}{R} = 58.1$

Aus dieser zusammenhängenden Reihe von Atomgewicht
bestimmungen sieht man, wie die so zuverlässig scheinende Metho

der Reduktion von Oxyd zu Metall keineswegs unbedingt zuverlässige Resultate liefert. Die Untersuchung aller Fraktionen ergab bei Ausführung der ersten Doppelanalysen stets eine Gewichtsabnahme des angewandten Metalles; es wurden weniger Gramm Metall bei der Reduktion des Oxydes erhalten, als zur Darstellung des Oxydes angewandt waren. Gewichtsverluste bis über 2 Milligramm wurden beobachtet, und es ist nicht möglich, daß solche Differenzen durch mangelhafte Ausführung der Versuche hervorgerufen wurden. Die zu den Bestimmungen angewandten Metalle waren stets sorgfältigst bis zur Gewichtskonstanz im Wasserstoffstrom reduziert, eine Einwirkung von Flammgasen auf die Metalle bei der Reduktion ferngehalten, sowie durch Einschaltung eines fein durchlochtem Platinsiebes in den Reduktionstiegel dafür Sorge getragen, daß der in den Tiegel eintretende Gasstrom von Wasserstoff sich sanft über das Oxyd verteilte und nichts vom Oxyd fortführte. Die obigen Versuche enthalten selbst die besten Belege für die sorgfältige Ausführung der Bestimmungen, indem die von den Analysen der einzelnen Fraktionen stets zuletzt ausgeführten Versuche fast ohne Ausnahme exakt dieselbe Menge Metall bei der Reduktion des Oxydes lieferten, wie zur Darstellung des Oxydes angewandt war. Es ergibt sich in diesen Fällen also auch stets dasselbe Atomgewicht, ob man nun Metall in Oxyd verwandelt, oder das Umgekehrte vornimmt; dieses war bei den ersten Analysen der obigen Fraktionen stets nicht der Fall.

Beim Glühen des Oxydes bis zur Gewichtskonstanz konnten wir keinerlei Anzeichen für Verflüchtigung von Oxyd wahrnehmen; hieraus folgte zunächst, daß die quantitative Überführung von Metall in Oxyd das wirkliche Äquivalent, bezw. Atomgewicht des vorliegenden Metalles ergab.

Bei der Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrom sah man jedoch das austretende Gas mit einer eigentümlich rot-violetten, äußerst schwach leuchtenden Flamme brennen; es verflüchtigten sich bei solchen Reduktionen innerhalb ein bis zwei Stunden einige Zehntel Milligramm Substanz, weshalb die Flammenfärbung zu schwach war, um mit Sicherheit spektroskopisch untersucht werden zu können. Immerhin war diese Erscheinung, wie obige Analysen zeigen, sicher durch die Wage verfolgbar.

Nachdem die Überführung von Metall in Oxyd und die Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom mehrfach wiederholt war, schien bei abermaliger Reduktion von Oxyd der austretende Wasserstoff

immer noch schwach rötlich-violett, jedoch noch weniger intensiv als bei der ersten Reduktion, zu brennen. Jedenfalls ist zu berücksichtigen, daß die Überführung von Metall in Oxyd, wobei keine

Verflüchtigung eintrat, zunächst höhere Werte für $\frac{R}{RO}$ als späterhin ergab, nachdem ein Teil des Materiales im Wasserstoffstrom flüchtig gegangen war. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß in den überdestillierenden Kohlenoxydnickel eine schwer entfernbare Beimengung irgend eines anderen Körpers vorhanden war, dessen

Metall unter der Voraussetzung der Verbindungsform $\frac{R}{RO}$ ein höheres Atomgewicht als 58.5 besitzt und in höchst geringem Grade bei der Reduktion von Oxyd im Wasserstoffstrom flüchtig ist.

Bei Äquivalentbestimmungen kann man mit Sicherheit nachweisen, ob von einem oder mehreren Decigramm Metall ein Milligramm, oder auch nur einige Zehntel Milligramm flüchtig gehen. Schwerlich wird man jedoch bei Untersuchung anorganischer Verbindungen durch Siedepunktsbestimmungen stets feststellen können, ob eine destillierbare Substanz, wie das Kohlenoxydnickel durch geringe Mengen eines anderen Körpers verunreinigt ist oder nicht, man müßte denn ganz beträchtliche Quantitäten der flüchtigen Verbindung zur Verfügung haben. Man denke beispielsweise an die Darstellung von Tantal- und Titan-Verbindungen, zu deren Trennung man sich am besten immer noch der MARIIGNACSchen Methode der Krystallisation von Fluorsalzen bedient, obgleich Tantalchlorid bei 241.6° und Titanchlorid schon bei 136° siedet. Trotz der mehr als 100° betragenden Differenz der Siedepunkte der Chloride können diese Körper durch fraktionierte Destillation nicht von einander getrennt werden; das Tantalchlorid verflüchtigt sich beträchtlich schon gut 100° unterhalb seines Siedepunktes und geht mit dem Titanchlorid konstant über. Noch undurchführbarer ist auf diesem Wege beispielsweise eine Trennung von Niob und Titan, da Niobchlorid trotz eines Siedepunktes von 240° schon bei 125° anfängt sich zu verflüchtigen, und Nioboxchlorid sogar unterhalb seines Schmelzpunktes vollständig verdampft.

Der konstante Siedepunkt, wie man ihn an einigen Hundert Gramm einer destillierbaren anorganischen Verbindung beobachtet, ist noch kein sicherer Beleg dafür, daß nicht mit dem Hauptprodukt geringe Mengen einer Substanz, die weit unter ihrem Siedepunkt flüchtig ist, konstant mit übergehen.

Bei Untersuchung der oben beschriebenen 10 Fraktionen hinterblieb

schliesslich zumeist ein Metall vom ungefähren Atomgewicht 58.1. Entweder kann man annehmen, dass irgend eine flüchtige Beimengung bei der angewandten Versuchstemperatur im Wasserstoffstrom quantitativ sich verflüchtigt hat, und dass das zurückbleibende Nickel ein Element mit dem Atomgewicht 58.1 ist. Oder es tritt unter den benutzten Versuchsbedingungen ein Gleichgewichtszustand nach einiger Zeit ein, und bei beträchtlich höherer Temperatur würde abermals teilweise Verflüchtigung des Metalles stattfinden. — Die Untersuchung der Nickelkohlenoxydfractionen deutete ferner darauf hin, dass bei fortschreitender Destillation etwas mehr von dem im Wasserstoff flüchtigen Anteile übergeht. So wiesen besonders die letzten Fractionen anfangs ein hohes $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ bei Überführung von Metall in Oxyd auf, und vor allem fiel hier das Atomgewicht bei Überführung von Oxyd in Metall verhältnismässig schnell; es hatte den Anschein, als ob sich ein Körper mit höherem Gewicht im Rückstand etwas angehäuft hatte. Wir untersuchten deshalb das Metall, welches nach Ausführung obiger 10 Kohlenoxyddestillationen noch im Rohre zurückgeblieben war. Dasselbe enthielt entsprechend den Angaben von L. MOND vornehmlich Kobalt und ausserdem noch einen Teil des angewandten, nach oben mitgeteilter Methode¹ gereinigten Nickels.

Das Metall wurde in schwacher Salzsäure gelöst, geringe Flocken von Kohle und von aufgenommener Kieselsäure abgeschieden, die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und einigen Tropfen Salzsäure gekocht. Durch Hinzufügen von Bromwasser wurde dann in fünf Fractionen gefällt; die lange ausgewaschenen Niederschläge erwiesen sich als vollständig kobaltfrei und wurden von den letzten Mengen Alkalisalz befreit, indem man das getrocknete Oxyd bei möglichst gelinder Wärme zu Metall reduzierte und dieses mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spuren von Kaliumsalz auskochte. Die Metalle wurden dann im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Die 1. Fällung, welche in dieser Weise aus dem Rückstand der Kohlenoxyddestillationen erhalten wurde, lieferte bei der Atomgewichtsbestimmung folgende Werte:

0.3903g Metall ergab 0.4938g Oxyd; $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 60.34$

0.4938g Oxyd „ 0.3887g Metall; $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 59.17$.

¹ Diese Zeitschr. 2, 242.

Die 5. Fällung aus dem Rückstand der Kohlenoxydestillation
ergab aus:

0.0620g Metall 0.0775g Oxyd; $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 64.00$

0.0775g Oxyd 0.0618g Metall: $\overset{\text{II}}{\text{R}} = 62.98.$

Der Rückstand von der Nickelkohlenoxydestillation enthielt

also in der That ein $\overset{\text{II}}{\text{R}} > 58.6$. Es steht dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Mitteilung, welche wir zuletzt über das Nickel machten.¹ Auch die in jener Abhandlung mitgetheilten Versuche ergaben, gleich den oben beschriebenen Auskochungen² von Nickel mit Wasser, daß das gereinigte Nickel vom gewöhnlichen Atomgewicht 58.6, welches Metall uns als Ausgangspunkt diente, einen Körper mit beträchtlich höherem Atomgewicht in geringer Menge enthält.

Ob diese Erscheinungen veranlaßt werden durch die Anwesenheit irgend eines bekannten selteneren Elementes, von welchen geringen Beimengungen in verschiedenen Fällen nur schwierig wirklich vollständig vom Nickel entfernt werden können, oder ob sie durch das Vorhandensein eines unbekanntes Elementes bewirkt werden, ließe sich durch obige Versuche nicht feststellen. Dieselben zeigten jedoch daß das Nickel ein Atomgewicht besitzt, welches wahrscheinlich nicht größer als 58.1 ist.

Ohne Zweifel kann man durch Reinigung eines Nickelmaterial verhältnismäßig leicht zu einem Metall gelangen, welches bei der Reduktion von Oxyd zu Metall ein Atomgewicht von 58.4, 58.5 oder auch 58.6 -- 58.8 aufweist. So haben auch L. MOND, C. LANGMUIR und FR. QUINCKE,³ als sie das Atomgewicht eines Teiles des als Kohlenoxydverbindung übergehenden Metalles bestimmten, die Zahl 58.5 für Nickel erhalten. Man ist bisher bei Atomgewichtbestimmungen ja häufig so vorgegangen, daß man lediglich beliebig wechselnde Mengen eines gereinigten Atomgewichtsmaterials zu den einzelnen Bestimmungen verwendete. In irgendwie zweifelhaften Fällen darf man sich jedoch dieses bequemeren Weges nicht bedienen, sondern muß die Erfahrungen verwerten, welche vornehmlich bei Untersuchung seltener Elemente gemacht worden sind. Für das gereinigte Material, das zur Untersuchung dienen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2027.

² Siehe pag. 239--241 dieser Mitteilung.

³ Journ. chem. soc., (1890), 58, 749.

soll, ist zunächst durch Fraktionierung nach verschiedensten Methoden und viele sorgfältige Äquivalentbestimmungen der einzelnen Fraktionen der Beweis der Einheitlichkeit beizubringen, d. h. in unserem Falle, daß das Material in allen Teilen ein Nickel von gleichem Verbindungsgewicht enthält. Dann erst ist für ein derartiges Material das Äquivalentgewicht in üblicher Weise nach mehreren Methoden möglichst exakt zu ermitteln, nachdem man zugleich eingehendst die Zuverlässigkeit der anzuwendenden Methoden geprüft hat.

Die oben mitgeteilte Untersuchung über das Nickel ist ein Versuch, in dieser Richtung vorzugehen.

Zugleich möchten wir die Gelegenheit benutzen, um auf zwei Veröffentlichungen von P. SCHÜTZENBERGER hinzuweisen, da in denselben ähnliche Versuche mitgeteilt sind, wie auch wir sie im Laufe der Nickeluntersuchung angestellt haben. SCHÜTZENBERGER zeigte im vergangenen Jahre,¹ daß bei der Reduktion von Nickelchlorid im Wasserstoffstrom ein Teil des Metalles zugleich mit der entstehenden Salzsäure flüchtig ging.

Er sprach die Vermutung aus, daß bei dieser Reaktion geringe Mengen einer flüchtigen Verbindung NiH_2 , oder $NiHCl$, oder $NiCl_2(HCl)$ entstehen. Auch wir beobachteten vor längerer Zeit beträchtliche Verflüchtigung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelchlorid und können die von SCHÜTZENBERGER beschriebene Erscheinung bestätigen. Zur Auslegung derselben ist vielleicht in Betracht zu ziehen, daß W. SPRING² vor kurzem gezeigt hat, wie bei der Reduktion von Nickelchlorid durch Wasserstoff in der Hitze ein Teil des entstehenden Metalles im Moment der Reduktion sich in einer Art von „allotropischem“ Gaszustand befindet. Vielleicht werden geringe Mengen des im Gaszustand befindlichen Metalles durch den überschüssigen Wasserstoff mechanisch mit fortgeführt,³ oder es wird trotz der Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff die Bildung einer der von SCHÜTZENBERGER vermuteten Verbindungen erleichtert, weil Gelegenheit zur Einwirkung von Salzsäuregas auf Nickel im Gaszustande gegeben ist.

¹ *Compt. rend.*, 118, 177—179.

² *Diese Zeitschr.* 1, 240.

³ Es ist bekannt, wie schwer in manchen Fällen auch sehr verschiedenartige Gase wirklich quantitativ voneinander zu trennen sind.

Nach einer zweiten, vor kurzem erschienenen Mitteilung¹ stellt SCHÜTZENBERGER Nickeloxyd durch Erhitzen von Sulfat dar und ermittelte das Nickelatomgewicht durch vollständige Reduktion solchen Oxydes. War das Oxyd bei Rotglut dargestellt, so liefert es bei der Reduktion ein $\bar{R}^{\text{II}} = \text{ca. } 58.5$, wurde es dagegen bis zu Weißglut erhitzt, dann gewogen und reduziert, so ergab es ein $\bar{R}^{\text{II}} = 60.0$. SCHÜTZENBERGER giebt der ersteren Zahl den Vorzug da nach seinen Versuchen bei Rotglut erhitztes Nickeloxyd Sauerstoff verliert, wenn es ohne Beeinflussung reduzierender Flammengase zu Weißglut erhitzt wird.

Sauerstoffverlust konnten wir durch irgend eine direkte Methode nicht bestätigen, möchten jedoch darauf hinweisen, daß ein Oxyd, welches durch schwaches Glühen von Nickelsalz dargestellt ist, zumeist ein feines Pulver bildet, das häufig hygroskopisch ist, daß dagegen Nickeloxyd beim Erhitzen auf Weißglut zusammenbackt und dann weniger hygroskopisch und exakter wägbare ist. Sicherlich tragen auch die Beobachtungen von SCHÜTZENBERGER dazu bei zur allmählichen Erreichung eines unanfechtbaren Atomgewichtswertes für das Nickel zu verhelfen.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

¹ *Compt. rend.*, 114, 1149—1154.

Ueber Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle

von H. L. WELLS und H. L. WHEELER,
nebst ihrer Krystallographie von S. L. PENFIELD.¹

Mit 7 Figuren im Text.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Alkali-Trihalogenide² gelangten wir auch zu den Verbindungen $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ und $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$. Das Kaliumsalz ist schon lange von FILHOL³ beschrieben worden. Dieser Autor stellte auch den Körper $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ dar und erhielt eine ähnliche Magnesiumverbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{J} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Aber er machte keine weiteren Versuche, in gleicher Weise die analogen Salze des Natriums und anderer bekannter Metalle darzustellen.

Aus dem besonderen Verhalten des Cäsium-Tribromids und Trijodids, welches in den früheren⁴ Abhandlungen erwähnt wurde, ging hervor, daß noch ein höheres Bromid resp. Jodid existieren müsse. Letztere wurden nun als Pentahalogenide identifiziert.

Im Zusammenhang mit diesen Körpern haben wir außerdem das Natrium- und Lithium-Analogon von FILHOL's Salz dargestellt. Diese unterscheiden sich von allen anderen Polyhalogenverbindungen, welche wir untersucht haben, durch ihren Gehalt an Krystallwasser.

Eine große Zahl anderer Alkali-Pentahalogenide ist theoretisch möglich; aber wir konnten, obgleich wir zahlreiche Versuche zur Darstellung der am meisten versprechenden Verbindungen durchführten, nicht zu dem gewünschten Ziele gelangen. Es mag darauf hingewiesen werden, daß wir besondere Anstrengungen machten, ein Kalium- und Rubidium-Pentajodid zu erhalten.



Der Körper bildet sich in unreinem Zustand als eine schwarze, gegen 73° erstarrende Flüssigkeit, wenn man Cäsiumtrijodid mit heißem Wasser, oder festes Jod mit einer heißen Lösung von Cäsiumjodid behandelt. Alle künstlichen Gemische von Cäsiumtrijodid und

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

² Diese Zeitschr. 1. 85 und 93, sowie 97.

³ Journ. Pharm. 25. (1839). 431.

⁴ Diese Zeitschr. 1. 93, 97.

Jod, welche von CsJ_4 bis CsJ_9 in der Zusammensetzung variierten, schmelzen durchweg bei der gleichen Temperatur von ungefähr 73° . Daraus geht hervor, daß die Zusammensetzung der schwarzen Flüssigkeit nicht durch ihren Schmelzpunkt kontrolliert werden kann.

Cäsiumtrijodid, welches in Alkohol spärlich löslich ist, wird sehr viel leicht löslicher in diesem Lösungsmittel bei Gegenwart von zwei Atomen Jod auf ein Molekül des Salzes. Eine analog bereitete, sehr konzentrierte Lösung giebt beim Abkühlen Krystalle des Pentajodide, aber ein weit besseres Produkt wird erhalten, wenn man über Schwefelsäure eindunstet, wobei ein kleiner Überschufs von Jod angewandt wurde, um den Verlust durch Verdampfen auszugleichen. Die Krystalle sind gut ausgebildet und besitzen eine glänzend schwarze Farbe. Sie können von Jod-Krystallen, welche sich manchmal bei Anwendung eines zu großen Überschusses dieser Substanz abscheiden, leicht unterschieden werden durch ihre Sprödigkeit sowohl, wie durch ihre Form. Der Körper schmilzt unscharf bei 73° . An der Luft verliert er Jod ungefähr so rasch, wie Jod selbst sich verflüchtigt. Er enthält weder Wasser noch Alkohol.

Drei Proben der Krystalle, welche rasch zwischen Papier getrocknet wurden, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Dargestellt durch Abkühlen.	Durch Verdampfung; verschiedene Produkte.		Berechnet für CsJ_5 .
Cäsium	15.20	20.96	16.02	17.32
Jod	—	—	—	82.68

$CsBr_5$.

Wenn eine konzentrierte Lösung von Cäsiumbromid mit einem großen Überschufs von Brom aufgeschüttelt wird, so findet keine Abscheidung von Cäsiumtribromid statt, wie in jenem Fall, in welchem man die hierfür theoretische Menge Brom verwendet. Ein großer Teil des Cäsiumbromides geht in dem flüssigen Brom in Lösung, und sobald eine genügende Menge von Cäsiumbromid aufgenommen ist, wird die Farbe der Flüssigkeit heller als die des Broms selbst.

Eine in dieser Weise dargestellte Lösung von Cäsiumbromid in Brom überläßt man der freiwilligen Verdampfung unter 0° . Schließlich schied sich eine dunkelrote feste Substanz aus, welche zur Analyse bei der gleichen Temperatur zwischen Papier geprefst wurde. Nachdem das anhaftende Brom entfernt war, gab die Substanz sehr rasch dampfförmiges Brom ab.

	Gefunden.	Berechnet für CsBr ₃ .
Cäsium	29.93	24.95
Brom	—	75.05

Die Analyse stimmt mit der Formel CsBr₃ so gut, als bei der grossen Unbeständigkeit der Verbindung erwartet werden konnte.

CsCl. ClJ₃

Diese Substanz läßt sich darstellen durch Auflösen von 40g Cäsiumchlorid in einem Gemisch von 600 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierter Salzsäure, welchem 30g Jod (ein Atom) zugegeben worden, und Durchleiten von Chlor bis zur Sättigung.

Während der Operation wird die Temperatur hinreichend hoch erhalten, um jede der etwa ausfallenden gelben Verbindungen wieder aufzulösen; schliesslich kühlt man zum Krystallisieren ab. Die Anwendung von Salzsäure verhindert eine gleichzeitige Bildung, resp. Fällung eines sauren Cäsiumjodates.

	Gefunden.	Berechnet für CsCl. Cl ₃ J.
Cäsium	32.44	33.09
Chlor	34.79	35.32
Jod	31.11	31.59

Die Krystalle haben eine blafs orangegelbe Farbe. Sie bilden dünne Prismen, welche gewöhnlich in paralleler Richtung in Form plattenähnlicher Gruppen angeordnet sind. Der Körper ist nur spärlich in Wasser löslich und kann daraus unter geringer Zersetzung unkrystallisiert werden. An der Luft ist er fast vollkommen beständig. Beim Erhitzen wird er augenscheinlich umgewandelt in CsCl. ClJ, denn er schmilzt in der offenen Kapillare wie diese Substanz bei 238° (unkorrigiert).

RbCl. ClJ₃

Der Körper kann bequem bereitet werden, wenn man 40g Jod zu einer fast gesättigten Lösung von 38g Rubidiumchlorid hinzufügt und durch die Flüssigkeit Chlor bis zum Vorwalten des letzteren hindurchleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich durch die eintretende Reaktion, und beim Abkühlen erhält man grosse orangegelbe Platten.

	Gefunden.	Berechnet für RbCl. Cl ₃ J.
Rubidium	24.12 23.63	24.11
Chlor	39.00 —	40.05
Jod	35.31 —	35.83

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und wird von Äther nicht angegriffen. Beim raschen Erhitzen in der offenen Kapillare schmilzt sie unter teilweiser Zersetzung bei 213° (unkorrigiert) und wird gegen 270° vollkommen weis. Diese Zahlen stimmen durchaus mit dem Schmelzpunkt und der Temperatur des Weißwerdens von $RbCl \cdot Cl_3J$ so daß sicherlich zunächst ein Verlust von zwei Atomen Chlor eintritt, bevor weitergehende Zersetzung stattfindet. In Anbetracht dieser Thatsache ist es bemerkenswert, daß, wenn zwei Proben von $RbCl \cdot Cl_3J$ und $RbCl \cdot ClJ$ nebeneinander der Luft während dreier Monate ausgesetzt werden, die Verbindung mit größerem Chlor-Gehalt fast vollständig zersetzt ist, während die andere beinahe unverändert bleibt. Es ist daher wahrscheinlich, daß $RbCl \cdot Cl_3J$ bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt, indem Cl_3J als Ganzes entweicht, wogegen beim Erhitzen eine andere Zersetzung Platz greift.

KCl. Cl₃J.

Diese Verbindung, welche FILHOL zuerst beschrieb, ist dargestellt worden wegen eines genaueren Studiums ihrer Krystallform. Sie wird leicht erhalten nach der bei der entsprechenden Rubidium-Verbindung angegebenen Methode. Die beim Abkühlen sich ausscheidenden Krystalle haben die Form sehr dünner Nadeln, ab durch Verdampfen ihrer Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich dickere, für Messungen brauchbare Prismen.

	Gefunden.	Berechnet für $KCl \cdot Cl_3J$.
Kalium	11.98	12.66
Chlor	45.31	46.10
Jod	42.50	41.23

NaCl. Cl₃J. 2H₂O.

Um diesen Körper darzustellen, werden Chlornatrium und Jod in den berechneten Mengen mit so viel Wasser, daß es auch beim Erwärmen zur Auflösung des Chlornatriums nicht genügt, zusammengebracht; hierauf leitet man bei gelinder Wärme Chlor bis zur Sättigung durch die Mischung und filtriert die noch warme Flüssigkeit. Das Filtrat giebt beim Abkühlen auf niedere Wintertemperatur ein Haufwerk dünner Nadeln; durch Abdampfen im Exsiccator erhält man jedoch bessere Krystalle. Letztere lieferten, nach raschem Trocknen zwischen Papier, bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet für NaCl. Cl ₂ J. 2H ₂ O.
Natrium	7.17	7.01
Chlor	42.92	43.29
Jod	38.23	38.71
Wasser	12.84 ¹	10.97

Das Wasser bestimmte man durch direktes Wägen im Chlorcalciumrohr, wobei die Halogene durch ein erhitztes Gemenge von Bleioxyd und Bleichromat zurückgehalten wurden.

Der Körper wird an der Luft rasch zersetzt. Er schmilzt langsam zwischen 70 und 90° und wird gegen 115° weifs. Starker Alkohol, sowie Äther zersetzen ihn.



Man stellt es dar durch Zugeben von 60g Jod zu einer heifs gesättigten Lösung von 20g Lithiumchlorid in verdünnter Salzsäure, Sättigen mit Chlor und Abkühlen. Eine grosse Menge von langen, gelben Nadeln wurde erhalten. Beim Verdunsten der Mutterlauge im Exsiccator schieden sich gröfsere Prismen ab.

	Gefunden.		Berechnet für LiCl. Cl ₂ J. 4H ₂ O.
Lithium	2.03	2.16	2.01
Chlor	39.96	39.94	40.80
Jod	37.54	36.77	36.49
Wasser	20.93	—	20.68

Läfst man die Substanz an der Luft liegen, so zerfließt sie rasch unter Bildung einer gelben Flüssigkeit. Letztere verliert nach und nach ihre Farbe, indem schliesslich eine Lösung von Lithiumchlorid zurückbleibt. Der Körper schmilzt zwischen 70 bis 80° und wird weifs gegen 180°. Die Krystalle dieser Verbindung wurden nicht gemessen.

Krystallographische Eigenschaften.

Das Krystall-System von CsJ₂ ist triklin. Durch langsames Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator resultierten Krystalle von fast 10 mm Durchmesser. Krystalle von zwei Darstellungen wurden untersucht; bei der einen herrschte der in Fig. 1 gezeigte Habitus vor, während die Krystalle der zweiten etwas mehr modifiziert waren, wie in Fig. 2 und 3.

¹ In einer besonderen Portion bestimmt.

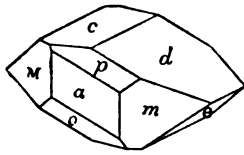


Fig. 1.

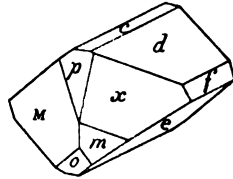


Fig. 2.

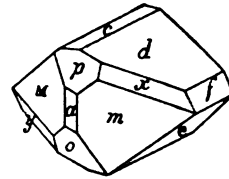


Fig. 3.

Beobachtete Formen sind:

$a, 100, i\bar{i}$	$d, 011, 1\bar{i}'$	$o, \bar{3}11, 3\bar{3}'$
$c, 001, O$	$f, 041, 4\bar{i}'$	$x, 341, -4\frac{1}{2}'$
$m, 110, I'$	$e, 0\bar{2}1, 2\bar{i}$	$y, \bar{3}41, 4\frac{1}{2}'$
$M, 1\bar{1}0, I$	$p, 311, -3\bar{3}'$	

Das Axen-Verhältnis gestaltet sich folgendermaßen:

$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9890 : 1 : 0.42765$$

$$\alpha = 96^\circ 56' \quad \beta = 89^\circ 55\frac{1}{2}' \quad \gamma = 90^\circ 21\frac{1}{2}'$$

Die Krystalle gaben im Goniometer gute Reflexionen. In den folgenden Tabellen sind die Messungen, welche als Grundlage gewählt wurden, mit einem Sternchen bezeichnet:

Gemessen.		Berechnet.	Gemessen.		Berechnet.
$a \wedge c,$	$100 \wedge 001 = *90^\circ 2'$		$c \wedge m,$	$001 \wedge 110 = 85^\circ 8'$	$85^\circ 9'$
$m \wedge M,$	$110 \wedge 1\bar{1}0 = *89^\circ 47'$		$c \wedge M,$	$001 \wedge 1\bar{1}0 = 85^\circ 7'$	$85^\circ 7\frac{1}{2}'$
$a \wedge m,$	$100 \wedge 110 = *44^\circ 43'$		$e \wedge m,$	$0\bar{2}1 \wedge 1\bar{1}0 = 65^\circ 9'$	$65^\circ 3'$
$c \wedge e,$	$001 \wedge 0\bar{2}1 = *43^\circ 26'$		$e \wedge M,$	$0\bar{2}1 \wedge 1\bar{1}0 = 65^\circ 8'$	$65^\circ 18'$
$e \wedge d,$	$0\bar{2}1 \wedge 011 = *65^\circ 25'$		$d \wedge m,$	$011 \wedge 110 = 70^\circ 3'$	$70^\circ 2'$
$a \wedge M,$	$100 \wedge 1\bar{1}0 = 45^\circ 4'$	$45^\circ 4'$	$d \wedge M,$	$011 \wedge 1\bar{1}0 = 70^\circ 6'$	$70^\circ 4'$
$a \wedge e,$	$100 \wedge 0\bar{2}1 = 90^\circ 6'$	$90^\circ 16'$	$p \wedge m,$	$311 \wedge 110 = 40^\circ 41'$	$40^\circ 41'$
$a \wedge d,$	$100 \wedge 011 = 89^\circ 57'$	$89^\circ 54'$	$f \wedge d,$	$041 \wedge 011 = 32^\circ 30'$	$32^\circ 37\frac{1}{2}'$
$a \wedge p,$	$100 \wedge 311 = 41^\circ 18'$	$41^\circ 19'$	$x \wedge m,$	$341 \wedge 110 = 25^\circ 46'$	$25^\circ 44\frac{1}{2}'$
$a \wedge o,$	$100 \wedge \bar{3}11 = 41^\circ 31'$	$41^\circ 25'$	$y \wedge M,$	$\bar{3}41 \wedge 1\bar{1}0 = 25^\circ 56'$	$25^\circ 52'$



Fig. 4.

Das $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ kristallisiert monoklin. Bei zahlreicher Krystallisationen wurde dieses Salz immer in Nadeln erhalten welche manchmal eine Länge von über 20 mm und der Habitus in Fig. 4 besaßen.

Beobachtete Formen:

$b, 010, i\bar{i}$	$p, 212, -1\bar{2}$	$s, \bar{2}11, 2\bar{2}$
$l, 210, i\bar{2}$	$q, 211, -2\bar{2}$	$d, 041, 4\bar{i}$

Das Axen-Verhältnis ist folgendes:

$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9423 : 1 : 0.4277, \beta = 100 \wedge 001 = 86^\circ 20'$$

Gemessen. Berechn.		Gemessen. Berechn.	
$l \wedge l, 210 \wedge \bar{2}\bar{1}0 =$	$50^\circ 22'$	$l \wedge s, \bar{2}\bar{1}0 \wedge \bar{2}\bar{1}1 =$	$28^\circ 35' \quad 28^\circ 34'$
$l \wedge p, 210 \wedge 212 =$	$44^\circ 51'$	$p \wedge p, 212 \wedge \bar{2}\bar{1}2 =$	$32^\circ 59' \quad 33^\circ 2'$
$p \wedge s, 212 \wedge \bar{2}\bar{1}1 =$	$106^\circ 35'$	$p \wedge b, 212 \wedge 010 =$	$73^\circ 31' \quad 73^\circ 29'$
$l \wedge q, 210 \wedge 211 =$	$27^\circ 3' \quad 27^\circ 7'$	$b \wedge d, 010 \wedge 041 =$	$31^\circ 0' \quad 30^\circ 21'$

Das Krystall-System von $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ ist monoklin. Dieses Salz wurde sehr oft umkrystallisiert, wobei es immer in Platten von manchmal über 20 mm Breite, aber selten 1 mm Dicke zurückblieb. Den Habitus zeigt Fig. 5.

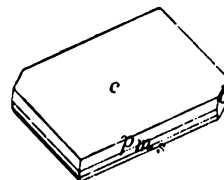


Fig. 5.

Beobachtete Formen:

$b, 010, i-i$	$m, 110, I$	$s, \bar{1}11, 1$
$c, 001, O$	$p, 111, -1$	

Das Axen-Verhältnis ist folgendes:

$$a : b : c = 1.1390 : 1 : 1.975, \beta = 100 \wedge 001 = 67^\circ 6\frac{1}{2}'$$

Gemessen.		Gemessen. Berechnet.	
$c \wedge m, 001 \wedge 110 =$	$74^\circ 26'$	$c \wedge s, 001 \wedge \bar{1}11 =$	$82^\circ 12' \quad 82^\circ 15'$
$c \wedge p, 001 \wedge 111 =$	$55^\circ 20'$	$s \wedge m, \bar{1}\bar{1}1 \wedge \bar{1}10 =$	$23^\circ 20' \quad 23^\circ 19'$
$p \wedge p, 111 \wedge \bar{1}\bar{1}1 =$	$76^\circ 21'$	$p \wedge m, 111 \wedge 110 =$	$19^\circ 5' \quad 19^\circ 6'$

Im Polarisations-Mikroskop zeigen die Blättchen Auslöschung parallel ihren Diagonalen. Im konvergenten Licht ist das Ring-system nicht sichtbar, aber ein dunkler Balken kreuzt das Feld in der Richtung der Symmetrie-Ebene zum Beweis, daß das Clino-Pinacoid Ebene der optischen Axen.

Der Krystall-Habitus und die Axen-Verhältnisse von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ und $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ sind derart verschieden, daß alle Versuche, irgend welche Ähnlichkeit oder mathematische Beziehung aufzufinden, fehl-schlagen müssen. Wir haben uns bemüht, eine etwa vorhandene, versteckte Beziehung zu entdecken, indem wir verschiedene Krystallisationen von Lösungen, welche beide Salze enthielten, untersuchten. So wurde jede Form für sich oder ein Gemisch von beiden erhalten, aber es konnten keine Krystalle einer intermediären Form beobachtet werden. Eine ungemischte Krystallisation vom Habitus und den Winkeln des $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ enthielt ungefähr sechzehn Prozent von $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, während in einer anderen vom Habitus und den Winkeln des $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ gegen elf Prozent von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ vorhanden war.

Diese Resultate zeigen, daß isomorphe Mischungen jeder Form darstellbar sind, abhängig von dem Vorherrschen des einen oder anderen Salzes; hierbei führt uns das Nichtvorhandensein einer intermediären Form oder mathematischer Beziehungen zwischen den beiden Arten von Krystallen auf den Gedanken, daß die Verbindungen dimorph auftreten.



Fig. 6.

Das $KCl \cdot Cl_2J$ krystallisiert monoklin. Wenn man eine warm gesättigte Lösung krystallisieren läßt, resultiert das Salz meistens in feinen nadelförmigen, und zwar zu kleinen Krystallen, um gemessen werden zu können. Durch langsames Verdunsten im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur erhält man aber gedrungene Prismen von über 20 mm Länge und 2 mm Durchmesser, welchen den Habitus in Fig. 6 besitzen. Dieselben gaben ausgezeichnete Reflexion und ließen sich bei niedriger Temperatur (0°) ohne Schwierigkeit messen.

Beobachtete Formen sind:

$$\begin{array}{ll} a, 100, i\bar{1} & n, 120, i\bar{2} \\ m, 110, I & d, 023, \frac{1}{2}i \end{array}$$

Das Axen-Verhältnis beträgt, wie folgt:

$$a : b : c = 0.9268 : 1 : 0.44725, \beta = 100 \wedge 001 = 84^\circ 18'$$

Gemessen.		Gemessen. Berechnet	
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}10 = 85^\circ 22'$	$a \wedge d, 100 \wedge 023 = 84^\circ 32'$	$n \wedge n, 120 \wedge \bar{1}20 = 56^\circ 58'$	56° 56'
$d \wedge d, 023 \wedge 0\bar{2}3 = 33^\circ 3'$			

Die Stellung und die Krystall-Symbole, welche für dieses und das entsprechende Cäsium-Salz in Anwendung kamen, wurden ausgewählt, um eine Ähnlichkeit der Axen-Verhältnisse darzulegen. Beide Salze gleichen sich im prismatischen Habitus, aber die Formen, welche sie zeigen, sind bei beiden durchaus verschieden. Wenn wir nicht diese Ähnlichkeit in den Axen-Verhältnissen darlegen wollten, könnte die Krystallographie beider Salze etwas vereinfacht werden, indem man dem oberen Doma d die einfacheren Indices 011 gibt und das Prisma wie die Pyramiden des Cäsium-Salzes als zum Ganzen gehörig betrachtet, anstatt diese zu der makrodiagonalen Reihe zu rechnen.

Die wasserfreien Pentahalogenide der Alkalimetalle bilden keine wohl definierte krystallographische Reihe, obgleich Beziehungen zwischen drei derselben vorhanden sind, welche uns mehr als nur

zufällig erscheinen. Diese Ähnlichkeit geht aus der folgenden Tabelle hervor:

CaCl ₂ .Cl ₂ I	monoklin	$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9423 : 1 : 0.4277, \beta = 86^\circ 20'$
KCl.Cl ₂ I	„	$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9268 : 1 : 0.44725, \beta = 84^\circ 18'$
CaI ₂	triklin	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.9890 : 1 : 0.42765 \\ a = 96^\circ 56', \beta = 83^\circ 55\frac{1}{2}', \gamma = 90^\circ 21\frac{1}{2}' \end{array} \right.$

Das NaCl.Cl₂J.2H₂O krystallisiert rhombisch. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator bilden sich Krystalle von über 10 mm Länge und dem Habitus in Fig. 7.

Beobachtete Formen sind:

$b, 010, i\bar{i}$	$p, 111, 1$
$m, 110, I$	$d, 021, 2\bar{i}$

Das Axen-Verhältnis beträgt:

$$a : \bar{b} : \bar{c} = 0.6745 : 1 : 0.5263.$$

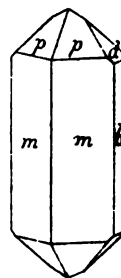


Fig. 7.

Die Krystalle wurden bei einer 0° nahe liegenden Temperatur gemessen und gaben ausgezeichnete Bilder.

	Gemessen.	Gemessen.	Berechnet.
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 =$	$68^\circ 0'$	$m \wedge b, 110 \wedge 010 =$	$56^\circ 0'$
$m \wedge p, 110 \wedge 111 =$	$46^\circ 44'$	$b \wedge d, 010 \wedge 021 =$	$43^\circ 29'$

Sheffield Scientific School, April 1892.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Chemische Laboratoriumsversuche, von A. VON KALECSINSZKY. (*Zeitschr. physik. chem. Unterr.* 5, 25—27.)

Verfasser beschreibt einen einfachen Destillierapparat zur Herstellung nähernd chemisch reinen Wassers, sodann ein Wassergebläse, welches nur eine sehr kleinen Wasserdruck erfordert, endlich eine Vorrichtung für luftdichte Verbindungen bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe. Hofmann.

Ein Versuch über die Darstellung des Wassergases, von R. LÜPKA. (*Zeitschr. physik. chem. Unterr.* 5, 118—123.)

Derselbe gestattet, das in der Technik angewandte Verfahren in einfacher Weise zu demonstrieren. Hofmann.

Über die Einwirkung des Schwefels bei Gegenwart von Wasser auf die Salze mehrbasischer Säuren, von J. B. SENDEBENS. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 511—516.)

Ebenso wie Verfasser früher (*Bull. soc. chim.* 6, 800) in dem Grade und der Geschwindigkeit der Zersetzung von Salzen einbasischer Säuren durch Schwefel und Wasser einen Maßstab für die Acidität derselben verschiedenen Basen gegenüber gewann, so gelingt es ihm jetzt bei den mehrbasischen Säuren auf dieselbe Weise die wechselnde Stärke der sauren Gruppen festzustellen. Es läßt sich z. B. nachweisen, daß in den Trialkaliphosphaten die eine Hälfte Alkaliphosphaten die andere locker gebunden ist, während in den entsprechenden Erdalkaliphosphaten $\frac{2}{3}$ der Base fest und $\frac{1}{3}$ weniger fest gebunden ist. Die Untersuchung, welche sich auf eine ganze Reihe von Salzen mehrbasischer Säuren und ihre Zersetzungsprodukte erstreckt, kann hier im einzelnen nicht wiedergegeben werden. Rich. Jos. Meyer.

Über die Affinitätsgrößen der Säuren, von EUGEN LELLMANN und JOHANNES SCHLIEHMANN. (*Lieb. Ann.* 270, 208—235.)

Verfasser bestimmen dieselben, indem sie m. Oxyanthrachinon als Normal Säure in alkoholischer Lösung auf die Baryum- resp. Kaliumsalze der zu untersuchenden Säure wirken lassen und auf spektrophotometrischem Wege ermitteln, wieviel Oxyanthrachinon und wieviel zugesetztes Salz unverändert geblieben sind. Daraus hieraus nach dem GULDBERG-WAAGESchen Gesetz ermittelten Konstanten:

$$\sqrt{\frac{(\text{Salz der Säure}) \times (\text{Oxyanthrachinon})}{(\text{Oxyanthrachinonsalz}) \times (\text{Säure})}} = \text{Konstante, zeigen vielfach keine}$$

Parallelismus mit den nach dem elektrischen Verfahren ermittelten Werten, weshalb Verfasser allen bisher ermittelten Affinitätsgrößen die ihnen zugeschriebene allgemeine Gültigkeit absprechen. Hofmann.

Photometrische Untersuchungen, von O. LUMMER und E. BRODHUN. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 132—139.)

Verfasser beschreiben ein neues Spektralphotometer, welches sich dadurch von den bisherigen Apparaten unterscheidet, daß statt der Einstellung zweier Felder auf gleiche Helligkeit das Kontrastprinzip (*Zeitschr. Instr.-Kunde* (1889))

461) mit Hilfe eines aus zwei rechtwinkligen Glasprismen bestehenden Würfels in Anwendung kommt. Um das auf den Kollimatorspalt auffallende Licht in meßbarer Weise zu schwächen, ohne die Spaltweite zu ändern, kann ein sektorenartiger Ausschnitt zwischen Lichtquelle und Spalt in schnelle Rotation versetzt werden.

Hofmann.

Einrichtung der Spalten an Polarisationsphotometern, um auch ohne Achromatisierung der Kalkspathprismen vollständige Achromasie der Grenzlinie zu erhalten, von S. CZAPSKI. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 161—162)

Hofmann.

Zur Absorption des Lichtes durch Natriumdampf, von MERKELBACH. (*Zeitschr. physik. chem. Unterr.* 5, 253.)

Vor einer durch Kochsalz gefärbten Oxydationsflamme eines BUNSENbrenners wird eine Kugelhöhre mit Natriumdämpfen gefüllt (Erhitzen eines Stückchens von metallischem Natrium), wodurch dieselbe dunkel erscheint.

Hofmann.

Ein Intensivnatronbrenner, von H. DU BOIS. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 165—167.)

Aus einem Gemenge von Natriumbichromat, Natriumbromid und Traganth werden Stifte angefertigt, welche mit ihrer Spitze in den heißesten Teil der Gebläseflamme reichen.

Hofmann.

Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe, von A. BATELLI. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 394—425.)

Gesamtwärme der Dämpfe, von CH. ANTOINE. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 426—432.)

Über die Bildungswärme des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure, von BERTHELOT und MATIGNON. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 423—425.)

Über die Bildungswärme der Permolybdate und der Permolybdänsäure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 115, 227—229; vgl. *diese Zeitschr.* II. Ref. S. 111.)

Die spezifische Wärme der Atome und ihre mechanische Konstruktion, von G. HINRICHS. (*Compt. rend.* 115, 239—242.) *Rich. Jos. Meyer.*

Anorganische Chemie.

Über die Zusammensetzung des Wassers und das Volumgesetz von GAY-LUSSAC, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 115, 11—44.)

Die Dichte des Sauerstoffs, auf Wasserstoff bezogen, ist genau 15.90; das für den Sauerstoff angenommene Atomgewicht 15.96 muß also zu hoch sein und ist nach den Atomgewichtsbestimmungen des Verfassers auf 15.88 zu reduzieren. Danach wären die STASSCHEN Zahlen mit dem Faktor 0.995 zu multiplizieren. Hierin liegt zugleich eine Bekräftigung des GAY-LUSSACSCHEN Gesetzes, welches mit den alten Zahlen nur annähernd Geltung hatte.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Anwendung von komprimiertem Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 559—560.)

Einige neue Beobachtungen über die Anwendung der kalorimetrischen Bombe, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 115, 201—203.)

Über die Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Metalloxyde, P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* 114, 1476—1497.)

Über die Einwirkung des Stickstoffoxydes auf Metalle und Metalloxyde

VON P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7 502—507.)

Abgesehen von der oxydierenden Wirkung des Stickstoffoxyds, welche der Gegenstand einer früheren Arbeit war, (vgl. *diese Zeitschr.* 1, 111, Ref.) kommt demselben unter gewissen Bedingungen auch eine reduzierende Wirkung auf verschiedene Metalloxyde zu. *Rich. Jos. Meyer.*

Über anorganische Derivate des Phenylhydrazins, von A. MICHAELIS

(*Liéb. Ann.* 270, 108—113.)

Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen für die schweflige und phosphorige Säure die Formeln HSO_2OH resp. $\text{HPO}(\text{OH})_2$. *Hofmann.*

Untersuchungen über die Überschwefelsäure und ihre Salze, von BERTHELOT

(*Ann. Chim. Phys.* [6], 26, 526—555 und *Bull. soc. chim.* (1892), 417—422.)

Im wesentlichen eine Wiedergabe der in den *Compt. rend.* 114, 875—88 veröffentlichten Arbeit. (Ref. s. *diese Zeitschr.* 1, 461.) *Rich. Jos. Meyer.*

Darstellung und Eigenschaften des Kohlenstoffprotojodürs, von H. MOISSAN

(*Compt. rend.* 115, 152—155.)

Das Kohlenstofftetrajodür zersetzt sich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oder der Wärme in Jod und in glänzende gelbe Nadeln von Kohlenstoffprotojodür C_2J_4 ; zur Darstellung des letzteren wird das Tetrajodür in Chlorkohlenstoff — oder Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte mit Silberstaub reduziert. Das Protojodür schmilzt bei 185° , ist sublimierbar, löslich in Alkohol und Äther, wird von Wasserstoff bei 200° nicht reduziert und von Kaliumpermanganat-, Chromsäurelösung und Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen. *Rich. Jos. Meyer.*

Über einige Salze der Unterphosphorsäure, von C. RAMMELSBURG. (*Journ. prakt. Chem.* (1892), 153—160.)

Vermischt man Lösungen von LiCl und normalem Natronhypophosphat (1 T.:2.5 Tle.), oder löst man in freier Unterphosphorsäure so viel Lithioncarbonat, daß die Flüssigkeit noch stark sauer reagiert, so krystallisiert das Salz $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 7\text{aq}$ aus; die Mutterlauge liefert das saure Salz $\text{HLiPO}_3 + \text{aq}$. Das saure Ti_2PO_5 scheidet sich beim Neutralisieren einer heißen Lösung der Säure mit Thalliumcarbonat in seidenglänzenden Nadeln ab, das saure Salz hat die Zusammensetzung $2\text{HTiPO}_5 \cdot \text{Ti}_2\text{PO}_5$. Das normale Barytsalz BaPO_3 wird aus der Lösung in Säuren durch NH_3 gefällt, das saure Salz $\text{H}_2\text{BaP}_2\text{O}_7 + 2\text{aq}$ krystallisiert aus der Lösung des normalen in Chlorwasserstoffsäure. $\text{MgPO}_3 + 6\text{aq}$ wird mit MgSO_4 aus der Lösung des normalen Natronsalzes gefällt; erhitzt man es mit Essigsäure und etwas Salzsäure, so entsteht $\text{MgPO}_3 + 12\text{aq}$. Analog wird das Berylliumsalz: $2\text{BePO}_3 + 3\text{aq}$ erhalten. Erhitzt man die Hypophosphate unter

Luftabschluss, so zersetzen sie sich nach der Gleichung $7\text{RPO}_3 = 3\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{R}_2\text{O}$

Rich. Jos. Meyer.

Über ein Phosphorstickstoffbromür, von A. BÉSSON. (*Compt. rend.* 115, 1479—1481.)

Aus der Verbindung $\text{PBr}_3 \cdot 9\text{NH}_3$ wird durch Erhitzen mit einem Überschuß von PBr_3 im geschlossenen Rohr auf 250 — 275° das Phosphorstickstoffbromür PBr_2N erhalten: farblose, rhomboedrische Krystalle, Schmelzpunkt 188 — 190° , unlöslich in Wasser, sublimierbar. Ähnlich wird das entsprechende Phospho-

stickstoffchlorür: PCl_2N aus Phosphorpentachlorid-Ammoniak dargestellt. (Vergl. **Besson. Compt. rend.** 114, 1264; *Ref. d. Zeitschr.* 1, 462.)

Rich. Jos. Meyer.

Doppelchlorüre aus Chlorlithium und den Chlorüren der Mangangruppe,

von A. CHASSEVANT. (*Compt. rend.* 115, 113—115.)

Es werden die Doppelchlorüre aus Chlorlithium mit Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Nickelchlorür beschrieben; ihre Zusammensetzung entspricht der Form $2\text{MCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Durch Wasser zerfallen sie alle leicht in ihre Bestandteile, dagegen sind sie beständig bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorlithium. Diese Doppelchlorüre besitzen die Farbe des wasserfreien Chlorürs des betr. Metalls, so ist das Cobaltdoppelsalz blau; durch Wärme werden sie unter Bildung von Metalloxyd oder Oxychlorür zersetzt; in trockener Luft verwittern sie und verlieren Salzsäure; die Salze sind isomorph.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein basisches Calciumnitrat, von A. WERNER. (*Compt. rend.* 115, 169—171.)

Fügt man zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von Calciumnitrat Kalkmilch, solange sich noch etwas löst, so erhält man nach einiger Zeit einen Brei von langen Nadeln, welche die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ besitzen und bei 160° Wasser verlieren unter Bildung von $\text{Ca} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$;

Wasser zersetzt das Salz sofort. Es werden die thermochemischen Daten für die Reaktion gegeben.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Darstellung eines in Nadeln krystallisierenden basischen Zinknitrates, von A. TERREIL. (*Bull. soc. chim.* (1892), [3], 7, 553—554.)

Dieses Salz wurde in relativ beträchtlicher Ausbeute erhalten durch ein- bis zweistündiges Kochen einer Zinknitratlösung mit einem Überschusse von metallischem Zink und Verdampfen der Lösung bei mäßiger Temperatur; es hat die Zusammensetzung $5\text{ZnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein krystallisiertes Quecksilberphosphür, von GRANGER. (*Compt. rend.* 115, 229—230.)

Durch zehnstündiges Erhitzen von Quecksilber und Jodphosphor im geschlossenen Rohr bei 300° und Waschen des Reaktionsproduktes mit Jodkalium erhält man metallisch glänzende Krystalle von der Zusammensetzung Hg_2P_2 .

Rich. Jos. Meyer.

Studie über das Bortrisulfid, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 115, 203—208.)

Das Bortrisulfid B_2S_3 von FREMY wurde nach folgenden Methoden erhalten:

1. durch Überleiten von Schwefeldampf über amorphes Bor, das im Porzellanrohr erhitzt wird;
2. durch Erhitzen von Borjodid mit Schwefel;
3. in theoretischer Ausbeute durch Einwirkung von H_2S auf reines Bor bei Rotglut;
4. durch Einwirkung von CS_2 -Dampf oder einigen Metallsulfüren auf erhitztes Bor.

Das Bortrisulfid krystallisiert in weißen Nadeln, die bei 310° schmelzen, ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, wird durch Wasser in Borsäure und H_2S zersetzt und giebt mit Schwefel ein Pentasulfid. Näheres s. im Original.

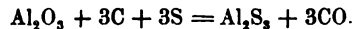
Rich. Jos. Meyer.

Über das Borpentasulfid, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 115, 271—273.)

Borpentasulfid B_2S_5 wurde durch Erwärmen von Borjod in Schwefelkohlenstoff mit einem Überschuss von Schwefel-Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade in nicht ganz reinem Zustande in Form eines leichten, weissen, krystallinischen Pulvers erhalten. Schmelzpunkt 390° .
Rich. Jos. Meyer.

Über die Bildung von Schwefelaluminium, von A. H. BUCHERER. (*Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 483—484.)

Verfasser hat gefunden, dass bei Weissglut Kohle und Schwefel auf Thonerde unter Bildung von Schwefelaluminium einwirken:



Diese Herstellung von Schwefelaluminium lässt sich im grossen Massstab billig bewerkstelligen, was den Gedanken nahelegt, durch Auffindung einer geeigneten chemischen Reduktionsmethode des Sulfids die wenig ökonomisch elektrolytische Darstellung des Aluminiums zu ersetzen.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure, von C. CRAMER. (*Thonindustr.-Ztg.* (1892), 82, 747—748 und *Zeitschr. angew. Chem.* (1892), 484—486.)

In einem DEVLLESchen Ofen wurde ein Bruchstück von klarem Bergkrystall nach erfolgter Wägung im Kohlentiegel unter Anwendung eines kräftigen Luftstromes und 4 kg Retortengraphit geglüht. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operation gelang es so, 4.157 g reine Kieselsäure zu schmelzen und vollständig zu verflüchtigen.

Rich. Jos. Meyer.

Über das Siliciumtetrachlorid, von GUSTAV RAUTER. (*Lieb. Ann.* 270, 235—266.)

Die Arbeit enthält zunächst eine ausführliche Angabe der einschlägigen Litteratur. Der experimentelle Teil erstreckt sich auf die Einwirkung des Siliciumchlorides

1. auf Elemente und auf sauerstofffreie anorganische Verbindungen;
2. auf Sauerstoff enthaltende anorganische Körper;
3. auf organische Verbindungen.

Hofmann.

Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums auf aromatische Hydrazine, von A. MICHAELIS und F. OSTER.
(*Lieb. Ann.* 270, 123—139.)

Hofmann.

Über die Zersetzung basischer Nitrate durch Wasser, von G. ROUSSEAU und G. TITE. (*Compt. rend.* 115, 174—175.)

Das von DITTE dargestellte basische Wismutnitrat $2Bi_2O_3 \cdot N_2O_5$ wurde durch Behandeln mit Wasser und etwas Marmor im geschlossenen Rohr (vgl. *Die Zeitschr.* 1, 567, Ref.) während 90 Stunden bei 200° vollständig in Wismutoxyd und Salpetersäure zersetzt. Ein wohldefiniertes basisches Urannitrat konnte nicht erhalten werden.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Übermolybdänsäure, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 11-1481—1483.)

Lösungen der freien Übermolybdänsäure werden erhalten:

1. durch Zersetzung von Baryumpermolybdat mit Schwefelsäure;
2. durch Erwärmen von Molybdänsäurehydrat mit Wasserstoffsuperoxyd;
3. durch Einwirkung des letzteren auf blaues Molybdänoxyd oder metallisches Molybdän in der Kälte.

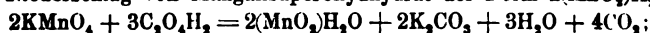
Aus den gelben Lösungen, welche durch Kochen, sowie durch starke Säuren, mit Ausnahme der Salzsäure, nicht zersetzt werden, krystallisiert beim Eindampfen im Vacuum ein gelbes, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver $\text{Mo}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$; bei 100° verliert dasselbe 4 Mol. aq.; das letzte Molekül und der Sauerstoff entweichen erst bei viel höherer Temperatur. Dem Hydrat, von welchem sich die früher beschriebenen Salze ableiten, wird die Formel $\text{HMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben. (Die Verbindung $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist früher von CAMMERER beschrieben worden. *Chem. Ztg.* 15, 957. d. Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

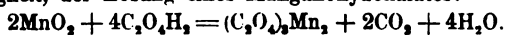
Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf organische Säuren.

Neue Manganoxysalze, von A. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 538—542.)

Fügt man zu einer Permanganatlösung, ohne Zusatz von Schwefelsäure, in der Kälte eine Lösung von Oxalsäure, so bildet sich unter CO_2 -Entwicklung ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyhydrat der Form $2(\text{MnO}_2)\text{H}_2\text{O}$:



dieses löst sich in einem Überschuss der Säure unter CO_2 -Entwicklung zu einer braunen Flüssigkeit, der Lösung eines Manganoxydoxalates:



Solche Lösungen werden durch Erwärmen, oder durch Einwirkung des Lichtes mit größter Leichtigkeit reduziert und scheiden weißes, krystallinisches Manganoxydoxalat ab. Aminbasen werden durch diese Lösungen in derselben Weise zu Farbstoffen oxydiert, wie durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure: Eigenschaften, welche der eine der Verfasser zur Ausarbeitung eines interessanten photographischen Verfahrens benutzt hat. (Vgl. *Bull. soc. franç. de fotogr.* 1892.) Andere leicht oxydierbare organische Säuren verhalten sich ganz ähnlich.

Rich. Jos. Meyer.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen, von S. M. JÖRGENSEN. X. Über die Rhodosochromsalze. (*Journ. prakt. Chem.* [1892], 45, 260—274.)

Verfasser hat das bereits früher erwähnte (s. *ibid.* 30, 2 und 3), rote Chromammoniakchlorid durch mehrmonatliches Stehenlassen des zur Darstellung der Luteochromsalze dienenden oxydierten Gemisches in verschlossenen Flaschen in größerer Menge erhalten und Rhodosochromchlorid genannt. Dasselbe krystallisiert in mikroskopischen, schief abgeschnittenen, flachen karmoisinroten Prismen von der Zusammensetzung: $(\text{OH})_2(\text{Cr}_2 \cdot 6\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die dunkelrote wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich in der Kälte allmählig, beim Kochen momentan unter Abscheidung von Chromoxydhydrat; sie giebt farbige Fällungen mit verschiedenen Säuren und Salzen. Näher beschrieben werden folgende Verbindungen, in Bezug auf deren Bildungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften auf das Original verwiesen sei: das Goldchloriddoppelsalz, zwei Platinchloriddoppelsalze, Bromid und Jodid, saures und normales Sulfat, Chromat, ein Persulfid und ein saures Oxalat.

Rich. Jos. Meyer.

Zur Konstitution der Cobalt-Chrom- und Rhodiumbasen, von S. M. JÖRGENSEN. III. (*Journ. prakt. Chem.* [1892], 45, 274—280.)

Die Abspaltung von Chlorotetraminchromchlorid aus Rhodosochromchlorid durch HCl läßt darauf schließen, daß in diesem Salz einmal die beiden Chromatome verschieden gebunden sind und daß außerdem in ihm ein Rest vom Chloro-

MOND, LANGER und QUINCKE geglückt, indem er Kohlenoxyd bei 45° über Eisen leitete, welches aus gefälltem Eisenoxyd oder aus Eisenoxalat durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur erhalten wurde.

Rich. Jos. Meyer.

Über neue Eisensalze, von MARCEL LACHAUD und CH. LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 356—359.)

Schmilzt man Ammoniumsulfat und Schwefelsäure in molekularen Mengen zusammen, bis die Masse ruhig fließt (bei ca. 121°) und fügt der Schmelze ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Ferrisulfat oder Eisenammonalaun hinzu, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen und je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene krystallisierte Verbindungen. Durch Ausziehen mit Alkohol sind dieselben von dem überschüssigen Ammonsulfat zu befreien. Es wurden so erhalten:

1. $(SO_4)_2Fe_2$, SO_4Fe , $4(NH_4)_2SO_4$, $3H_2O$
2. $(SO_4)_3Fe_2$, $3(NH_4)_2SO_4$
3. $(SO_4)_2Fe_2$, $SO_4(NH_4)_2$
4. $(SO_4)_2F$

Durch Calcinieren der beiden letzteren, krystallisierten Verbindungen erhält man Fe_2O_3 in hexagonalen Blättchen krystallisiert. *Hofmann.*

Über das Verwittern des Kupfersulfates und einiger anderer Metallsulfate, von H. BAUBIGNY und E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* 115, 171—174.)

Aus den Untersuchungen, welche sich auf die Sulfate des Kupfers, des Kobalts, des Zinks und einige Doppelsulfate erstrecken, ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Verwitterung ganz wesentlich gesteigert wird, wenn die Lösung, aus welcher die betreffenden Salze auskrystallisierten, geringe Mengen Schwefelsäure enthält, so daß man sich, um beständige Krystalle zu erhalten, von der absoluten Neutralität der Mutterlauge überzeugen muß. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die krystallbildende Wirkung des Ammoniumsulfates, von T. KLOBB. (*Compt. rend.* 115, 230—232.)

Verfasser hatte in einer vorläufigen Mitteilung gezeigt, daß durch Erhitzen von Metallsulfaten mit geschmolzenem Ammoniumsulfat und Verflüchtigen des letzteren krystallisierte wasserfreie Sulfate erhalten werden. (*Diese Zeitschr.* 1, Ref. S. 467.) Auf demselben Wege stellt er jetzt die krystallisierenden Sulfate von Blei und Kupfer dar. Letzteres entsteht aus dem sich in erster Linie bildenden Doppelsalz: $2CuSO_4(NH_4)_2SO_4$, giebt bei weiterem Erhitzen erst das basische Salz $2CuO \cdot SO_3$, ein braunes Pulver, und dann krystallinisches Kupferoxyd. (Vergl. damit die analogen Beobachtungen von LEPIERRE und LACHAUD.)

Rich. Jos. Meyer.

Über eine neue Klasse von Verbindungen, die Nitrometalle, und über die Eigenschaften des Stickstoffdioxydes, von P. SABATIER und J. B. SENDRENS. (*Compt. rend.* 115, 236—239.)

Im Anschluß an ihre Arbeiten über das Stickstoffoxyd (*Diese Zeitschr.* 2, Ref. S. 111) haben die Verfasser die oxydierende Wirkung des Stickstoffdioxydes auf niedere Oxyde und Metalle studiert und gefunden, daß dabei i. a. bei Temperaturen zwischen 200 und 400° die höchsten Oxyde entstehen. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich Aluminium und Magnesium. Im Wasserstoffstrom reduziertes Kupfer und Kobalt verbindet sich mit Stickstoffdioxyd in der Kälte unter erheblicher Wärmeentbindung zu $Cu_2 \cdot NO_2$ resp. $Co_2 \cdot NO_2$, amorphen Körpern,

welche sich mit Wasser unter Abgabe von NO und Bildung einer Nitratlösung auf das heftigste zersetzen. Beim trockenen Erhitzen im N-Strom bleibt ein Gemisch von Metall und Oxyd zurück. Die Kobaltverbindung zersetzt sich explosionsartig.

Rich. Jos. Meyer.

Über Phosphorpalladiumverbindungen, von E. FINK. (*Compt. rend.* 111, 176—177.)

Analog den Phosphorplatinverbindungen von SCHÜTZENBERGER erhielt Verfasser durch Erhitzen von Palladium mit PCl_5 bei 200° ein aus Benzol in braunen Nadeln krystallisierendes Chlorphosphorpalladium: $\text{PCl}_5 \cdot \text{PdCl}_2$, welches durch Wasser oder Alkohole in HCl und eine Säure: $\text{P}(\text{OH})_2\text{PdCl}_2$, bezw. deren Äther: $\text{P}(\text{OR})_2\text{PdCl}_2$ zerfällt. Das Chlorphosphorpalladium verbindet sich noch mit PCl_5 zu gelben Nadeln, welche mit Wasser und Alkohol analoge Zersetzungen erleiden.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein Dichlorkaliumpalladiumnitrit, von M. VÉZES. (*Compt. rend.* 115, 111—113.)

Analog dem vom Verfasser dargestellten Platinsalze $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{K}_2$ (s. folgen des Ref.) wurde die entsprechende Palladiumverbindung $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2\text{K}_2$ erhalten: 1. durch Einwirkung von HCl auf $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$, 2. von KNO_3 auf PdCl_4K_2 und 3. von $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$ auf PdCl_4K_2 . Gelbbraune dichroitische Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Rich. Jos. Meyer.

Über stickstoffhaltige Platinsalze, von M. VÉZES. (*Compt. rend.* 115, 44—45.)

Eine vorläufige Mitteilung über verschiedene neue Salze, welche sich von den beiden Typen: $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$ und $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2\text{X}_2$, wo $\text{X} = \text{Cl}$, Br oder J ist, durch successiven Ersatz der (NO_2) -Gruppen durch Halogene ableiten; es sind dies gut krystallisierende, gelbe, in Wasser leicht lösliche Verbindungen. (Vergl. *Compt. rend.* 110, 757; 112, 616; 113, 696.)

Rich. Jos. Meyer.

Über die Herstellung von reinem Platin, von F. MYLIUS und F. FÖRSTER. (*Zeitschr. Instr.-Kunde* 12, 93—97.)

Dieselbe gelingt sowohl nach dem DEVILLE-DEBRAYSchen Verfahren, als auch in der bei HERAEUS in Hanau üblichen Weise.

Hofmann.

Analytische und angewandte Chemie.

Welches sind die zweckmäßigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse?

von H. NISSENSON und C. RÜST. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 451—455.)

Verfasser bespricht die Anwendung von Elementen mit einigermaßen konstantem Strom und mäsigem Spannungsabfall, insbesondere die von MEIDINGER und LECLANCHÉ, sowie die Accumulatoren und ihre Bedeutung für die technische Elektrolyse.

Rich. Jos. Meyer.

Trennung des Eisens von anderen Elementen nach einem neuen Verfahren, von J. W. ROTHE. (*Mitteil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin.* [1892], 132—142.)

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, daß Eisenoxydsalze bei Gegenwart von Salzsäure bestimmter Konzentration beim Ausschütteln mit Äther vollständig als Chlorid in ätherische Lösung übergehen, während die Chloride anderer Metalle, Cu , Mn , Al , Cr , Co , Ni etc., unter denselben Bedingungen unlöslich bleiben. Ein für diesen Zweck geeigneter Extraktionsapparat wird

beschrieben. Die analytischen Ergebnisse lassen eine befriedigende Übereinstimmung mit den mit der Acetat-Methode erhaltenen erkennen. Die Vorteile des neuen Verfahrens sind an weit über 100 Analysen von Stahl, Eisen, Ferro-manganen in der chemisch-technischen Versuchsanstalt erprobt worden. (Vergl. LANBIOT, *Bull. soc. chim.* Febr. 1892 und *Chem.-Zt.* [1892], 422.)

Rich. Jos. Meyer.

Über die Bestimmung der Dichte von Gasen, von H. MOISSAN und H. GAUTIER. (*Compt. rend.* 115, 82—86.)

Verfasser geben eine neue Methode der Gasdichtebestimmung, deren Prinzip analog ist dem der DUMASschen Dampfdichtebestimmung: es wird die Differenz zwischen dem Gewicht eines bekannten Volumens des Gases und dem Gewicht eines gleichen Volumens Luft gemessen. Der zu diesem Zweck konstruierte, verhältnismäßig einfache Apparat gestattet, mit 100 ccm Gas in kurzer Zeit eine annähernd scharfe Dichtebestimmung auszuführen, und empfiehlt sich vorzugsweise für analytische Zwecke im Laboratorium.

Rich. Jos. Meyer.

Über ein neues Gasvolumeter, von J. A. MÜLLER. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 507—511.)

Handelt es sich darum, die durch ein Gas verdrängte Luft genau zu messen, und ist das Entwicklungsgefäß im Vergleich zum Volumen des zu messenden Gases sehr groß, so muß bei der Anwendung des Apparates von LUNGE die verdrängte Luft wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Quecksilbers erst über Wasser aufgefangen werden, bevor sie in den Gasvolumeter übergeführt wird. Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher diesen Umweg entbehrlich macht, insofern er die durch Temperatur- und Druckschwankungen während der Versuchsanstellung bedingten Fehler zu korrigieren gestattet.

Rich. Jos. Meyer.

Einfache Kalibrierungsmethode für Pipetten, von F. CLOWES. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 327.)

Rich. Jos. Meyer.

Über einige neuere Wagenkonstruktionen der Firma J. Nemetz in Wien, von B. PENSKY. (*Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 12, 221—228.)

Die im Original einzusehenden Verbesserungen beziehen sich erstens auf die Seitenverschiebung, zweitens auf die Auflegung von Zulagegewichten, wobei eine Öffnung des Wägekastens umgangen wird, drittens auf eine bequeme Arretierung der Wageteile, viertens auf die Änderung der Empfindlichkeit, fünftens wird durch Anwendung eines kleinen Gummigebläses die Regulierung der Schwingungen ermöglicht.

Hofmann.

Zur Anwendung der Centrifuge im Laboratorium, von G. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 488—490.)

Laboratorium-Kugelmühle, von FR. REBER. (*Thonindustr.-Ztg.* [1892], 84, 799—800.)

Ein neuer Laboratoriums-Brenner, von N. TECLU. (*Journ. pr. Chem.* [1892], 45, 281—286.)

Rich. Jos. Meyer.

Filtriermethode, von ALBERT UNGERER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 418—419.)

Betriebsresultate bei Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten, von F. LUTY. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 385—389.)

Über Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 419.)

Rosenheim.

Über den Angriff von Glas durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben, von E. PFEIFER. (*Wied. Ann.* 44, 289.)
Hofmann.

Über die geeignete Form von Destillationsretorten zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser und zur Befreiung des Wassers von organischer Substanz, von J. B. COLEMAN. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 327.)

Die Fabrikation von Sauerstoffgas, von F. FANTA. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 312—319.)

Enthält Mitteilungen über die praktische Durchführbarkeit des Prozesses von TESSIÉ DU MOTAY zur konstanten Erzeugung von Sauerstoff aus Mangansuperoxyd und Ätznatron mit eingehender Beschreibung der technischen Führung, sowie der Apparate.
Rich. Jos. Meyer.

Über die wechselnde Zusammensetzung von kaustischer Soda in demselben Fasse, von J. WATSON. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 322—324.)

Die Herstellung von reiner Phosphorsäure und Natriumphosphat und einige Versuche über die Fabrikation nach der Phosphor-Salpetersäuremethode, von G. WATSON. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 224—228.)

Die volumetrische Bestimmung von Calciumphosphat mittelst Uranlösung, von J. B. COLEMAN und J. D. GRANGER. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 328—329.)

Die Untersuchung ergibt, daß bei der volumetrischen Bestimmung von Calciumphosphat mit Uranlösung die letztere mit Calciumphosphat gestellt werden muß, und daß der Phosphorsäuregehalt in dem zur Titerstellung benutzten Salze gewichtsanalytisch zu ermitteln ist.
Rich. Jos. Meyer.

Über die Zusammensetzung fossiler Knochen und den Wechsel ihres Fluorgehaltes in den verschiedenen geologischen Schichten, von A. CARNOT. (*Compt. rend.* 115, 243—246.)

Vgl. *Diese Zeitschr.* I. Ref., S. 475.

Magnesium und seine hauptsächlichste Verwendung, von J. F. SCHUSTER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 334—335.)

Es werden die technischen Verwendungsarten des Magnesiums kurz besprochen.
Rich. Jos. Meyer.

Über das Aluminium, von BALLAND. (*Compt. rend.* 114, 1586—1588.)

Versuche haben ergeben, daß sich das Aluminium zur Herstellung von häuslichen Gebrauchsgegenständen mit Vorteil verwenden läßt, da es durch Luft, Wasser und die verschiedensten Nahrungsmittel weniger angegriffen wird, als Eisen, Kupfer und Blei. Vergl. dazu LUNGE und SCHMID. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 7. Ref. *Diese Zeitschr.* 1, 258.)
Rich. Jos. Meyer.

Die Fabrikation und der Handelswert des Aluminiums, von J. H. J. DAGGER (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 124—128.)

Über einige Aluminiumlegierungen, von A. WRIGHT. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 492—494.)
Rich. Jos. Meyer.

Mikrographische Analyse von Legierungen, von G. GUILLEMIN. (*Compt. rend.* 115, 232—234.)

Behandelt man die polierte Fläche einer Metallegierung mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure unter dem Einflusse eines schwachen elektrischen Stroms

und prüft dieselbe dann mikroskopisch, so beobachtet man bestimmte Bilder in Form von Furchen, die mit glänzenden Partien abwechseln, welche für jede Legierung charakteristisch sind, eine Erscheinung, welche Verfasser darauf zurückführt, daß das Metall im Momente der Erstarrung infolge einer Seigerung sich in mehrere einfache Legierungen von bestimmter Zusammensetzung scheidet, welche durch Säuren in verschiedenem Maße angreifbar sind. Diese Bilder gestatten bei einiger Übung, nicht nur die qualitative, sondern auch annähernd die quantitative Zusammensetzung einer Legierung zu erkennen. Minimale Mengen von Aluminium oder Phosphor sind in Messing und Bronzen auf diese Weise noch sicher nachweisbar. Auch die Art der Fabrikation und der mechanischen Bearbeitung prägt sich deutlich aus, so daß die mikrographische Analyse für die schnelle Prüfung von Bronzen und Handelegierungen vorteilhafte Verwendung finden dürfte. Verfasser will seine Untersuchungen — die übrigens das Eisen unberücksichtigt lassen — auf Münzlegierungen und die Edelmetalle ausdehnen.

Rich. Jos. Meyer.

Beitrag zur direkten Verarbeitung arsenreicher Phosphate, von L. SCHUCHT. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 356—357.)

Im Anschlusse an eine frühere Abhandlung (*Zeitschr. angew. Chem.* [1891], 667) wird die Vervollkommnung des dort beschriebenen Reduktionsverfahrens mitgeteilt.

Rich. Jos. Meyer

Neuer Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen auf gasvolumetrischem Wege, von C. REINHARDT. (*Stahl und Eisen* 12, 648—655.)

Versuche zwecks Trennung des Schwefels vom Roheisen durch Alkalien, von BALL und WINGHAM. (*Stahl und Eisen* 12, 647—648.)

Eine Kritik des durch den Titel bezeichneten Vortrages, den die Verfasser vor dem „Iron and Steel Institute“ London, Maimeting 1892, gehalten haben: Dem „Hörder Entschwefelungsverfahren“, das durch Zusatz von Manganeisen dem Roheisen den Schwefel als Schwefelmangan entzieht, wird der Vorzug vor der Methode von BALL und WINGHAM gegeben.

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Schwefels in Pyrit-Abbränden, von G. LUNZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 447—449.)

Über die Verwendung des gerösteten Pyrits zur Fabrikation von Eisensalzen, von A. und P. BUISINE. (*Compt. rend.* 115, 51—53.)

Es wird empfohlen, die Pyritrückstände der Schwefelsäurefabrikation, welche aus fast reinem, in Säuren löslichem Eisenoxyd bestehen und bisher nur in den Hochöfen mitverarbeitet werden, vorteilhafter für eine direkte, billige Darstellung von Eisenoxydsalzen im großen zu benutzen, welche in den verschiedensten Betrieben Verwendung finden könnten.

Rich. Jos. Meyer.

Neue Methoden zur Bestimmung von Chrom in Ferrochrom und Stahl, von J. CLARK. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 501—504.)

Der englische Antimon-Schmelzproceß, von E. RODGER. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 16—19.)

Über die Verwendung der Steinkohle bei Verhüttung der Bleierze im Schachtöfen, von G. KROUPA. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 81, 370—372.)

Über die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im Kalorimeter, von W. HEMPEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 389—393.)

Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern, von W. HEMPEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1892], 393—394.)

Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß man die Schwefelbestimmung in organischen Körpern ohne Schwierigkeit in einer großen Glasflasche durch Verbrennung mittelst elektrischer Zündung in Sauerstoffatmosphäre quantitativ durchführen kann, wodurch eine sehr genaue, äußerst schnell auszuführende Methode gegeben ist. Das nähere s. im Original. *Rich. Jos. Meyer.*

Über den Verbrennungswert der Kohle und die Formeln, mit deren Hilfe man denselben zu bestimmen sucht, von SCHEUBER-KESTNER. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 475—480.)

Verfasser wendet sich gegen die Ausführungen von BUNTE. (*Diese Zeitschr.* 1, Ref. S. 393), nach welchen sich der Heizwert der Kohle mittelst der DULONGSchen Formel berechnen läßt, und hält seine Ansicht aufrecht, daß man zu sicheren Schlüssen nur durch die kalorimetrische Untersuchung der Kohle, nicht durch eine auf die Zusammensetzung derselben sich gründende Rechnung kommen könne. *Rich. Jos. Meyer.*

Zur Wertbestimmung der Kohle, von SCHEUBER-KESTNER und H. BUNTE. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasservers.* [1892], 21, 413—414.)

Enthält im ersten Teile eine Wiedergabe der im *Bull. de la soc. chim.* (s. vorig. Ref.) veröffentlichten Entgegnung von SCHEUBER-KESTNER, im zweiten Teile eine Erwiderung von BUNTE, welcher die Richtigkeit einer von seinem Gegner als Hauptbeweismittel für seine Ansicht angeführten Elementaranalyse einer Baskoupkohle in Frage stellt. *Rich. Jos. Meyer.*

Einige weitere Notizen über Stickstoff im Leuchtgas, von E. DAVIS. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 496—497.)

Modifikation an KREUSLERS Salpetersäure-Apparat zur Bestimmung von in Wasser gelösten Gasen, von J. ROBSON. (*Journ. soc. chem. Ind.* [1892], 504.) *Rich. Jos. Meyer.*

Einige neue Beobachtungen über die Bestimmung des Schwefels in der Pflanzenerde und über die Art der Bindung in derselben, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 435—437.)

Vergl. das Ref. *Diese Zeitschr.* 1, 396.

Untersuchungen über die Humussubstanzen, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 441—446.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 397.

Kalorimetrische Untersuchungen über die Humussäure aus Zucker, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 446—451.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 397.

Über die spontane Oxydation der Humussäure und der Pflanzenerde, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 451—453.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 1, 397.

Über die Kieselsäure in den Pflanzen, von BERTHELOT und ANDRÉ. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 437—441.) *Rich. Jos. Meyer.*

Beiträge zum Studium der Mineralwässer; über den Gehalt derselben an Aluminium, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 115, 125—126.)

Die verbreitete Ansicht, daß die Thonerde in natürlichen Wässern nur selten vorkommen sei, ist nicht gerechtfertigt; alle vom Verfasser untersuchten Quellen enthalten 0,001—0,015 pro Liter. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Veränderung der Zusammensetzung eisenhaltiger Mineralwässer bei der Aufbewahrung, von J. RIBAN. (*Compt. rend.* 114, 1483—1485.)

Die Untersuchung einer ganzen Reihe eisenhaltiger Mineralwässer hat ergeben, daß dieselben bei der Aufbewahrung den Gesamtgehalt, oder den größten Teil des Eisens abscheiden, was ihre therapeutische Wirkung unkontrollierbar macht, so daß eine Reform in der Art der Aufbewahrung angestrebt werden muß.

Rich. Meyer.

Über die Veränderung, welche eisenhaltige Mineralwässer erleiden, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 115, 53—55.)

Eine ausführlichere Erörterung der bereits in der ersten Mitteilung (*Compt. rend.* 114, 1363) aufgestellten Gesichtspunkte mit Anführung neuer analytischer Belege. Die Behauptung von RIBAN (*Compt. rend.* 114, 1483 s. vorig. Ref., daß manche französische Mineralwässer während der Aufbewahrung ihren Gesamteisengehalt abschieden, wird bezweifelt.

Über die Aufbewahrung von eisenhaltigen Mineralwässern, von J. RIBAN. (*Compt. rend.* 115, 185.)

Richtet sich gegen die Ausführungen von PARMENTIER. (S. voriges Ref.)

Über eisenhaltige Mineralwässer, von F. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 115, 288.) Erwiderung. (S. voriges Ref.)

Rich. Jos. Meyer.

Über die Analyse der eisen- und schwefelsäurehaltigen Quelle „von Roufaque“ im Gebiete von Collioure (Pyrénées-Orientales) von J. Ch. ESSNER. (*Bull. soc. chim.* [1892], [3], 7, 480—483.)

Rich. Jos. Meyer.

Analyse des Julianenbrunnens und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen, von R. FRESSENIUS. (*Journ. prakt. Chem.* [1892], 45, 287—296.)

Rich. Jos. Meyer.

Mineralogie und Krystallographie.

Über Magnetit, von F. BLEICHSTEINER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 80, 355—358.)

Über die Leucit-Nephelingruppe, von C. RAMMELSBERG. (*Sitzungsber. d. kgl. preuss. Akad. d. Wissensch.* Juni 1892, 279—297.)

Verfasser warnt vor der Aufstellung von Mineralformeln auf Grund hypothetischer Vorstellungen und tadelt zumal die neuerdings mehrfach hervortretende Tendenz, die Isomorphie ungleich zusammengesetzter Mineralien um jeden Preis durch analoge Formeln auszudrücken, häufig mit Vernachlässigung der chemischen Grundgesetze, während doch die Isomorphie nur eine Folge der gleichen Struktur der Krystallmoleküle, nicht der Stellung der Atome in den Molekülen ist. Verfasser unternimmt es auf rein empirischer Grundlage durch vergleichende Kritik der bisherigen analytischen Ergebnisse, sowie mit Berücksichtigung der natürlichen und künstlichen Umwandlungen für die einzelnen Glieder der Leucit-nephelingruppe die rationalen Formeln abzuleiten.

Rich. Jos. Meyer.

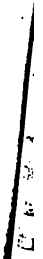
Über die künstliche Darstellung von reinem Kali-Nephelin, von A. DUBOIS. (*Compt. rend.* 115, 56—57.)

Dem Verfasser gelang es, ähnlich wie den Leucit (*Compt. rend.* 114, 1361),

so auch den Kali-Nephelin durch Einwirkung von Thonerde und Kieselsäure
auf geschmolzenes saures Fluorkalium in gut ausgebildeten rhombischen Prismen
zu erhalten, welche aber in ihrer arragonitähnlichen Gruppierung und einigen
optischen Eigenschaften eine ausgesprochene Neigung zur hexagonalen Symmetrie
des Natron-Nephelins zeigen. *Rich. Jos. Meyer.*

Berichtigung.

In Band 2, Heft 1, Seite 111, Zeile 13 und 15 v. o., ist zu lesen: ~~statt~~
„Stickstoffdioxyd“ Stickstoffoxyd, und statt „NO₂“ NO.



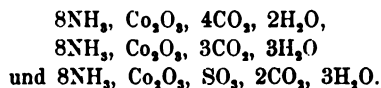
zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

IV.¹

Schon 1877 beschrieb VORTMANN² einige kohlenensäurehaltige Amminkobaltsalze, nämlich die Verbindungen:



Auf die erste derselben kommt er 1882 zurück,³ indem er fol. Wasser mehr darin findet als früher. Aber es ist doch erst 19,⁴ da er aufs neue das Sulfat und außerdem das Nitrat und Chlorid:

$8\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ und $8\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_2\text{Cl}_2, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ schreibt, daß er sich eine bestimmte Vorstellung von der Konstitution dieser Verbindungen gebildet zu haben scheint. In der ersten Handlung werden die zwei Karbonate einfach saures und neutrales Amminkarbonat genannt, das Sulfat erhält den etwas eigentümlichen Namen: kohlen-saures Oktammin-sulfat. 1889 aber nennt er das Nitrat Nitratokarbonat, das Sulfat Sulfatokarbonat u. s. w. und nimmt daß diese Verbindungen der Oktamminreihe „den von JÖRGENSEN gehend untersuchten Nitrato-, Sulfato-, Chloro- u. s. w. Purpureosalzen Decamminreihe entsprechen“. Das Einzige jedoch in VORTMANN'S Handlung, welches als Beweis für die Richtigkeit dieser Auf-sung angeführt werden konnte, ist, daß sein Nitratokarbonat, $\frac{1}{3}(\text{Co}, 4\text{NH}_3)\cdot\text{CO}_3$, in der richtigen Menge kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Weingeist ein Salz abscheidet, das die Zusammensetzung $\text{NO}_3(\text{Co}, 4\text{NH}_3)\cdot\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ hat, und welches er Nitrosulfat nennt. Für diese Betrachtung des Salzes führt er aber weder keinen anderen Beweis an als die Bildungsweise. Und doch ist ein Beweis hier sehr von nöthen, denn es giebt Pentamminroseo-ze von der analogen Zusammensetzung. So ist Pentamminroseo-

¹ Die früheren drei Abhandlungen finden sich im *Journ. pr. Chem.* [2], 41, 42, 206 und 45, 274.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1457. ³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 1895.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 2649.

kobaltnitratsulfat,¹ $(\text{Co}, 5\text{NH}_3, \text{OH}_2) : \frac{\text{NO}_3}{\text{SO}_4}$, mit dem Nitratokobaltsulfat $\text{NO}_3 \cdot (\text{Co}, 5\text{NH}_3) \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nur isomer, aber keineswegs identisch. Aber zudem entsteht VORTMANN'S Nitratosulfat nach meinen Untersuchungen gar nicht unter den angegebenen Umständen. Aus der nach seiner Angabe bereiteten Lösung scheiden 2 Vol., in Anteil zugesetzter Weingeist von 95% Tr. allerdings ein krystallinisches Salz ab; dasselbe ist aber Tetramminroseosulfat. Es zeigt alle für diese Salzreihe charakteristischen Reaktionen (vgl. unten) und enthält nur Spuren von Salpetersäure (gef. 46.36% CoSO_4 , 36.21% SO_3 , 8.17% Verlust neben Vitriolöl; Rechn. 46.41; 35.93; 8.08; vgl. unten). Die Mutterlauge ist noch ziemlich stark gefärbt und liefert mit mehr, am besten absolutem Weingeist eine blafsrote Fällung, zweifelsohne von Tetramminroseonitrat, das jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Der einzige Beweis VORTMANN'S hat somit vollständig versagt.

In der That hat nun auch ein näheres Studium VORTMANN'S kohlen säurehaltiger Tetramminsalze (wie sie wohl richtiger zu nennen sind) mir gezeigt, daß die Salze, welche er als Nitrat-, Sulfat-, Chlorokarbonat betrachtet, eine ganz andere Konstitution haben, indem sie alle derselben Reihe angehören und das Nitrat, Sulfat, Chlorid und Karbonat einer Reihe Tetrammin-Karbonatopurpureosalze (oder vielleicht richtiger einer Art Violeosalze³) darstellen. Allerdings werden sie fast augenblicklich und schon in der Kälte durch verdünnte Säuren unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, indem sie nach Umständen Tetramminpurpureo- oder Tetramminroseosalze der betreffenden Säuren bilden. Um ein Beispiel anzuführen, geht das feste Karbonatochlorid: $\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ mit halbverdünnter Salzsäure in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung fast vollständig in Tetrammin-Chloropurpureochlorid, $\text{Cl} \cdot (\text{Co}, 4\text{NH}_3, \text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_2$ über; mit ganz verdünnter, z. B. normaler, Salzsäure entsteht dagegen fast ausschließlich Tetramminroseochlorid, $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_2$. Diese Erscheinung, daß die Karbonatopurpureosalze schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren ihre Kohlensäure entwickeln, liegt offenbar in der eigentümlichen Natur der Kohlensäure. Sonst aber zeigt die Kohlensäure dieser Salze nicht ihre gewöhnlichen Reaktionen. Obwohl der Gehalt an dieser Säure zuweilen bis $\frac{1}{3}$ des Gewichts

¹ Journ. pr. Chem. [2], 31, 51. ² Das. [2], 23, 244.

³ Das. [2], 41, 448.

ler Salze steigt, läßt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht **lurch** ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak nach-**weisen**. Beim Kochen aber scheidet sie sich als Calciumkarbonat, **und** zwar vollständig, aus. Noch deutlicher geht der Charakter dieser **Salze** aus ihren Doppelzersetzungen hervor. Denn hierbei bleibt die **Gruppe** CO_3 unversehrt, während das eine Äquivalent elektro-negative **Radikal** mit anderen vertauscht wird. So ist das Platinchlorid-**doppelsalz** $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$, das Goldchloriddoppelsalz $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{AuCl}_4$ u. s. w. Außerdem haben aber die löslichen Salze **gemeinsame** Reaktionen. So liefern das Nitrat, das Sulfat, das **Chlorid**, das Bromid, das Jodid, das normale Karbonat sämtlich mit **Natriumdithionat** beim Schütteln oder kurzem Stehenlassen das **prachtvoll glänzende** Karbonatodithionat, $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3)_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_6$, als **rhomboidale** Tafeln von 68° . Ebenfalls geben das Nitrat, das Sulfat **und** das Chlorid genau dieselben Reaktionen mit Natriumplatinchlorid, **Kaliumplatinchlorür** und Kaliumgoldchlorid. Endlich kann ich als **experimentum crucis** anführen, dafs in dem normalen Karbonat, $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3)_2$, CO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$, ein Drittel und nur ein Drittel der **Kohlensäure** schon in der Kälte durch Chlorcalcium gefällt wird, **wobei** die früher stark alkalische Flüssigkeit neutral wird, indem **sich** Karbonatochlorid bildet.

Betreffend die Darstellung, so werden die erwähnten schwer lös-**lichen** Salze durch Fällung mittelst neutraler Fällungsmittel, die leicht **löslichen** direkt aus den entsprechenden Kobaltosalzen wesentlich nach **VORTMANN'S** Darstellungsweise bereitet. Auf letztere Weise werden **besonders** das Nitrat, das Sulfat, das Bromid und das Jodid leicht **und** in reichlicher Menge beim Auskrystallisieren aus den langsam **erkalteten** Lösungen erhalten, das Chlorid dagegen mufs durch **Weingeist** aus der passend eingeengten Lösung ausgeschieden werden.

Folgende Salze dieser Reihe habe ich etwas genauer untersucht.

Karbonatosulfat, $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3)_2 \cdot \text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. — Zur Dar-**stellung** löst man 20 g Kobaltkarbonat unter Erwärmen in der eben **nötigen** Menge verdünnter Schwefelsäure und giefst die klare Lösung **(etwa 100 ccm)** in ein Gemisch von 250 ccm konz. Ammoniak mit **einer** Lösung von 100 g kohlensaurem Ammoniak in 500 ccm **Wasser**. Die entstandene tiefviolette Lösung wird durch 2- bis **3-stündiges** Durchsaugen von Luft oxydiert, und die jetzt blutrote Lösung, **welche** basisches Pentamminroseosalz enthält, wird auf dem Wasser-**bade**, unter recht häufigem Zusatz von einem Stück kohlensaurem **Ammoniak**, auf 300 ccm eingeengt, dann von ein wenig abgeschiedenen

schwarzen Kobaltoxyden abfiltriert und weiter auf dieselbe Weise auf 200 ccm eingedampft. Bei langsamem Erkalten scheidet sich dann in reichlicher Menge das Salz als prachtvolle, granatroth glänzende, anscheinend quadratische Prismen ab, oftmals 1 cm lang und ein paar Millimeter im Durchmesser. Nach Abgießen der Mutterlauge abtropfenlassen auf Filtrierpapier und einmaligem Waschen mit der gesättigten Lösung des abgetropften, trockenen Salzes sind sie rein. So werden etwa 16 g reines Salz erhalten, aber bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak kann noch ebensoviel erhalten werden. Das am letzten auskristallisierte scheidet sich in Tafeln aus. Es zeigt dieselben Reaktionen wie das Nitrat (s. u.). In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Kohlensäureentwicklung als Tetramminrosekobaltsulfat (s. unten.). Erheblich schwieriger löslich in Wasser als das Nitrat. Verliert alles Wasser neben Vitriolöl, dann nichts bei 100°. Die Analyse ergab genau die von VORTMANN gefundene Zusammensetzung.

0.4870 g verloren neben Vitriolöl 0.0486, dann bei 100° nur noch 0.0007 und ließen beim schwachen Glühen 0.2883 g CoSO_4 , welche beim Anfeuchten mit konz. Schwefelsäure und wiederholtem, schwachem Glühen nicht ihr Gewicht änderten.

		Rechnung	Gefunden
Co	59	22.52	22.52
SO_4	80	15.27	15.27
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10.31	10.21.

Karbonatonitrat, $2(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3)$, H_2O . — Wird wie das Sulfat dargestellt, nur mit Anwendung verdünnter Salpetersäure statt Schwefelsäure. Die bei obigen Mengen zuerst auskristallisierenden 20 g des Salzes sind rein; die beim Einengen der Mutterlauge unter Zusatz von kohlensaurem Ammon noch zu gewinnenden 5 bis 8 g enthalten, jedoch nur in sehr geringen Mengen, das entsprechende Pentamminsalz. Sie werden daher in 15 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter Schütteln gelöst, wobei das weit schwerer lösliche Pentamminsalz zurückbleibt, und die klare Lösung, mit 2 bis 3 Vol. Weingeist von 95% Tr. in Anteilen versetzt, das reine Salz, obwohl nicht ganz vollständig, in glänzenden, karmoisinroten Krystallblättchen abscheidet, mit Weingeist unter Saugen zu waschen und an der Luft zu trocknen. Rhombische Tafeln, nicht selten rektangulär, aber mit einem oder mehreren Ecken unter einem Winkel von 35° abgeschnitten. Löst sich in etwa 15 Tln. kaltem

sser mit tief karmoisinroter Farbe. Die konz. Lösung wird sehr
 1 durch Natriumdithionat, die mit 2 Vol. Wasser versetzte durch
 kalium, Natriumgoldchlorid oder Kaliumplatinchlorür, die noch
 stärker verdünnte durch Natriumplatinchlorid gefällt unter
 scheidung der unten zu beschreibenden Salze. Das Karbonatnitrat
 t sich unverändert neben Vitriolöl, verliert aber bei 100° sein
 stallwasser und nimmt es beim Stehen über Wasser wieder auf.
 ine Analysen bestätigen ganz die von VORTMANN gefundene Zu-
 mensetzung.

0.4349 g, welche in lufttrockenem Zustande bei 24stündigem Stehen neben
 iol nur unerhebliche Spuren verloren hatten, verloren in 24 Stunden bei 100°
 53, in weiteren 24 Stunden nur noch 0.0002 g. Auf dem Wasserbad mit
 lünnter Schwefelsäure abgedampft und dann schwach geglüht, ließen sie
 06 g CoSO₄, nach Anfeuchten mit konz. Schwefelsäure und wieder geglüht,
 113 g.

0.4106 g (desgl.) verloren in 24 Stunden bei 100° 0.0147 g und wogen nach
 tündigem Stehen neben Wasser 0.4100 g.

0.5050 g wurden mit einem vorher gekochten und filtrierten Gemenge von
 orcalcium und Ammoniak gekocht. Es gelang jedoch nicht, das abgeschiedene
 iumkarbonat ganz kobaltfrei zu waschen. Nach Weißglühen wurden 0.1135 g
 + Co₂O₃, welche nach Auflösen in Salzsäure, Übersättigen mit Ammon und
 atz von Schwefelammonium etwas Schwefelkobalt lieferte, das in 0.0084 g
 O₂ umgewandelt wurde.

		Rechnung	Gefunden	
Co	59	22.87	22.84	
CO ₃	60	23.26	23.19	
1/2H ₂ O	9	3.49	3.52	3.58

Karbonatochlorid, (CO₃ : Co.4NH₃).Cl. — Das Salz wurde
 1 VORTMANN durch Erhitzen des Nitrats mit konz. Salmiaklösung
 1 Ausfällung durch Alkohol erhalten. Weiteres teilt er über das
 z nicht mit, aber seine Analysen zeigen, daß dasselbe nicht rein
 r. Ich habe eine ähnliche Darstellungsweise versucht, indem ich
 der kalt gesättigten Lösung von 2 g des Nitrats 5 g reinen
 miak löste und die Flüssigkeit mit 3 Vol. Weingeist von 95% Tr.
 Anteilen versetzte. Hierbei schied sich bald ein prächtig glän-
 ades, blättriges, karmoisinrotes Salz ab, das sich jedoch unter
 Flüssigkeit nach einigen Stunden in Nadeln verwandelte. Das
 einem Gemenge von 3 Vol. Weingeist und 1 Vol. Wasser
 waschene Salz zeigte sich jedoch noch salpetersäurehaltig und
 rde erst bei Wiederholung der ganzen Operation rein (s. u. die
 te Analyse). Bei dem großen Verlust, welchen diese Darstellungs-
 ise mitführt, habe ich es daher vorgezogen, das Salz etwa wie das

Sulfat herzustellen. Die oxydierte Lösung wird unter stetigem Zusatz von festem, kohlenurem Ammon bis auf 250 ccm eingengt und filtriert, das Filtrat auf 300 ccm verdünnt und kalt mit 2 bis 3 Vol. Weingeist in Anteilen versetzt. So wird das Salz in prachtvoll glänzenden, aber selten gut ausgebildeten, karmoisinroten Blättchen abgeschieden. Sie bilden rhombische Tafeln und scheinen sehr nahe von derselben Gestalt wie die des Nitrats. Unter der Flüssigkeit verändern sie sich im Verlauf einiger Stunden in einen weit weniger voluminösen Niederschlag von vier- und sechsseitigen Prismen, durch verschiedene Domen beendigt. (Besonders häufig scheint $\infty \bar{P}_2 . \bar{P} \infty$ zu sein.) Das Salz wird wie oben gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 24 g an rohem Salz, das zum Reinigen wieder in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt wird. Aus dem Jodid erhält man beim Zusammenreiben mit frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser sogleich eine reine Lösung des Chlorids. Sehr leicht löslich. Die Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie das Nitrat. Verliert neben Vitriolöl nur Spuren. Bei 100° verliert es langsam aber stetig an Gewicht. Bei dem entsprechenden Bromid geschieht dies schneller. Ich habe hier einen Gewichtsverlust von über 26% beobachtet im Verlauf von 16 Tagen, ohne dass das Gewicht konstant wurde. Nach VORTMANN hält das Chlorid $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (auf 1 At. Co); aber seine Analyse stimmt überhaupt nicht gut. Nach meinen Chlorbestimmungen ist das Salz zweifellos wasserfrei, wie das Bromid und Jodid.

0.4640 g (aus dem Nitrat; Nadeln, welche in mehreren Tagen neben Vitriolöl nur Spuren verloren hatten) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.3000 g AgCl.

0.4961 (Blättchen; aus CoCl_2 ; desgl.) lieferten 0.3133 g AgCl.

0.5069 (Nadeln; desgl.) ergaben 0.3259 g AgCl.

	Rechnung	Gefunden		
Cl	35.5	15.96	15.99	15.71 15.86.

Karbonatobromid, $(\text{CO}_3 : \text{Co} . 4\text{NH}_3) . \text{Br}$. — Krystallisiert leicht und kann daher ganz wie das Sulfat dargestellt werden, nur mit Anwendung verdünnter Bromwasserstoffsäure. Nur die erste Krystallisation ist rein, doch ist die Ausbeute etwa 24 g schöne, bräunlichviolette, ziemlich große Nadeln von derselben Gestalt, wie die des Chlorids. Verliert nichts neben Vitriolöl, zersetzt sich langsam bei 100° (vgl. das Chlorid). Weit schwieriger löslich als das Chlorid.

0.4652 g lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.3282 g AgBr.

	Rechnung	Gefunden
Br	80	29.96 30.02.

Karbonatojodid. $(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{J}$. — 1. Wird fast vollständig gefällt aus einer Lösung von 2 g Nitrat in 50 ccm kaltem Wasser auf Zusatz von 5 g festem Jodammonium als karmoisinroter Niederschlag von kleinen Nadeln, — mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Weingeist von 95% zu waschen. Ausbeute 2.2 g (Rechn. 2.43), aber das so dargestellte hält noch Salpetersäure, nur Spuren. — 2. Man löst 20 g kohlensaures Kobaltoxydul in eben nötigen Menge verdünnter Jodwasserstoffsäure, füllt das Nitrat auf 100 ccm auf und gießt es in ein Gemisch von 250 ccm zentriertem Ammoniakwasser mit 200 g kohlensaurem Ammonium. Liter Wasser gelöst (wird nicht so viel kohlensaures Ammonium verwendet, scheidet sich CoJ_2 , 6NH_3 ab, das schwierig oder gar nicht dem Sauerstoff der Luft beeinflusst wird), oxydiert wie gewöhnlich dampft unter stetigem Zusatz von kohlensaurem Ammonium auf 100 ccm ein. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in reichlicher Menge als braunviolette, etwas bronzeglänzende Nadeln ab und ist auf gelbem Papier stark zu pressen und mit der gesättigten Lösung des gepressten Salzes zu waschen. Die Mutterlauge liefert noch 1.5 g; im ganzen werden über 40 g reines Salz erhalten. Weit schwieriger löslich als das Chlorid und Bromid. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.5185 g (aus dem Nitrat; hielt Spuren von Salpetersäure) ergaben nach dem Waschen mit Natron u. s. w. 0.3854 g AgJ,

0.5069 g (aus CoJ_2) ergaben 0.3778 g AgJ.

	Rechnung	Gefunden
J. 127	40.45	40.17 40.28.

Karbonatogoldchlorid, $2[(\text{CO}_3 : \text{Co} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Fällt man 2 g des Nitrats, in 40 ccm kaltem Wasser gelöst, in 100 ccm einer Lösung von neutralem Natriumgoldchlorid ein, wovon $\text{m} = 0.050$ g Gold, so scheidet das Salz sich sehr bald als weißlicher bräunlichroter, glänzender, großkrystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als rhomboidale Tafeln, Aggregate derselben, und flache Nadeln erscheint. Nach einigem Stehen zuerst schwerlich mit kaltem Wasser, dann einmal mit Weingeist von 50%, endlich mit Weingeist von 95% zu waschen. In letzterem fast gänzlich unlöslich, in Wasser etwas löslich. Ausbeute an lufttrockenem Salz 3.10 g (Rechn. 4.14). Verliert nichts neben Vitriolöl; bei 100° verliert das Krystallwasser fort.

0.4854 g (welche in 24 Stunden neben Vitriolöl nicht an Gewicht verloren gegangen), verloren bei 100° in 5 Std. 0.0081, in 24 Std. nur noch 0.0002 g, wurden in heißer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Trockne verdampft und

schwach geglüht, wo 0.3270 g Au + CoSO₄ blieben, die, nach Befeuchten mit Schwefelsäure wieder geglüht, 0.3264 g wogen und 0.1790 g Au hielten.

0.4592 g (desgl.) ergaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure 0.1697 g Au. Aus dem Filtrat wurden nach Wegkochen der schwefligen Säure 0.4892 g AgCl erhalten.

	Rechnung		Gefunden	
Co	59	11.03	11.14	—
Au	197	36.82	36.88	36.73
4Cl	142	26.54	—	26.46
½H ₂ O	9	1.67	1.70	—

Karbonatoplatinchlorür, (CO₃ : Co.4NH₃)₂.PtCl₄. — Die Lösung von 2 g des Nitrats in 40 ccm kaltem Wasser wird durch eine Lösung von 2 g K₂PtCl₄ in 25 ccm kaltem Wasser sehr bald und annähernd vollständig gefällt. Die obenstehende Flüssigkeit hält deutlich genug Überschufs von Platinsalz. Der Niederschlag ist glänzend, karmoisinrot und zeigt sich unter dem Mikroskop als breite, farnkrautähnlich gebaute Blätter, häufig kreuzweise zusammengewachsen. Wird zuerst mit kaltem Wasser, das sehr schwer löst, dann mit Weingeist von 50%, schliesslich mit starkem Weingeist, der gar nicht löst, gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2.58 g (Rechn. 2.73). Verliert nichts neben Vitriolöl, oder während 24 Stunden bei 100°.

0.5182 g ergaben nach Schmelzen mit Natriumkarbonat 0.2548 g Co₃O₇ + Pt, welche in 0.3653 g CoSO₄ + Pt verwandelt wurden, die 0.1421 g Platin hielten; ausserdem wurden 0.4159 g AgCl erhalten.

	Rechnung		Gefunden	
Co	59	16.60	16.46	
Pt	195	27.43	27.42	
4Cl	142	19.97	19.86	

Karbonatoplatinchlorid, (CO₃ : Co.4NH₃)₂.PtCl₆, 2H₂O. — Eine verdünnte Lösung des Nitrats oder des Chlorids (1 : 100) giebt mit ganz säurefreiem Natriumplatinchlorid eine fast vollständige Fällung. Der Niederschlag ist rötlich-chamoisfarben und zeigt unter dem Mikroskop häufig nur Warzen, deren Ränder Krystallblättchen zeigen, häufig aber auch Sterne von flachen Nadeln. Aus noch verdünnterer Lösung (1 : 150) erscheint die Fällung langsamer, ist weit deutlicher krystallinisch und eigentümlich bräunlich-rot und zeigt unter dem Mikroskop gewöhnlich quadratische Tafeln. Zur Darstellung wurden 2 g des Chlorids oder Nitrats in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Lösung von entwässertem Natriumplatinchlorid (1 : 20) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen unter häufigem Umrühren wurde filtriert, ei-

r mal mit kaltem Wasser unter Saugen, dann mit Weingeist raschen, in welch' letzterem das Salz ganz unlöslich ist. Die Probe ist fast die berechnete. Neben Vitriolöl verliert das Salz Hälfte, bei 100° die andere Hälfte seines Krystallwassers.

0.5090 g (an der Luft getrocknet; aus dem Nitrat) verloren neben Vitriolöl 0.25 g, bei 100° in 24 Stunden noch 0.0115 g, in weiteren 24 Stunden kaum merkbares und lieferten, wie das Platinchlorürdoppelsalz behandelt, 0.2183 g O₇ + Pt, 0.3136 g CoSO₄ + Pt, 0.1205 g Pt und 0.5474 g AgCl.

0.5075 g (desgl.; aus dem Chlorid) verloren neben Vitriolöl 0.0134 g, bei 100° 0.0102 g und gab beim Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen 0.3095 g O₄ + Pt und 0.1220 g Pt.

		Rechnung	Gefunden	
2Co	118	14.42	14.44	14.22
Pt	195	23.84	23.67	24.02
6Cl	213	26.04	26.20	—
H ₂ O	18	2.20	2.45	2.66
H ₂ O	18	2.20	2.66	2.20

Karbonatodithionat, (CO₃:Co.4NH₃)₂.S₂O₈. — Die kalt gesättigten Lösungen des Nitrats, Chlorids, Bromids, Sulfats (und auch des Jodids, wegen seiner größeren Schwerlöslichkeit jedoch langsamer) liefern alle mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumdithionat einen prachtvollen, krystallinischen, karmoisinroten Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus rhomboidalen Tafeln bestehend zeigt. Mit wenig kaltem Wasser, dann mit verdünntem Weingeist zu waschen. Aus 3 g des Nitrats wurden mit 15 ccm einer Lösung von Natriumdithionat (40 : 250) 2.70 g (Rechn. 3.10) lufttrockenes Salz erhalten. Verliert neben Vitriolöl schwache Spuren.

0.4667 g (neben Vitriolöl getrocknet), lieferten, nach schwachem Glühen, mit konz. Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, 0.2700 g CoSO₄.

0.4075 g (desgl.; 2. Darst.) ergaben 0.2350 g CoSO₄.

0.5259 g wurden in schräg gestellter Flasche mit Salpetersäure und Salzsäure versetzt, im Tiegel zur Trockne verdampft und schwach geglüht. So wurden 0.48 g CoSO₄ erhalten.

		Rechnung	Gefunden	
2Co	118	22.10	22.02	22.01
S ₂ O ₈	160	29.96	—	29.92

Karbonatokarbonat, (CO₃:Co, 4NH₃)₂.CO₃, 3H₂O. — Wird nicht rein erhalten beim Zusammenreiben von 5 g gepulvertem Karbonatojodid mit dem aus 10 g Silbernitrat frisch gefälltem Silbercarbonat und nicht viel mehr Wasser, als letzteres einschließt. Das Nitrat von den unlöslichen Silbersalzen ist tief karmoisinrot, silberfarben und scheidet auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. starkem

Weingeist in Anteilen das Karbonatokarbonat aus als glänzenden, blättrig-krystallinischen karmoisinroten Niederschlag, der, mit einem Gemenge von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist gewaschen und trocken gesogen, sogleich in einer Glocke neben Vitriolöl in etwa 12 Stunden getrocknet wird. So wird er vor der Kohlensäure der Luft geschützt, verliert jedoch gleichzeitig etwa 1 Prozent seines Krystallwassers. Unter dem Mikroskop zeigt er sich aus dünnen rhombischen Blättern von etwa 72° bestehend. Sehr leicht in Wasser löslich mit stark alkalischer Reaktion. Die Lösung wird fast sogleich und annähernd vollständig durch Natriumdithionat in gewöhnlicher Weise gefällt. Neben Vitriolöl verliert das Salz alles Wasser, nimmt aber dann neben Wasser in 24 Stunden genau 3 Vol. Wasser auf und dann nicht mehr. Bei 100° tritt Zersetzung ein. In der Kälte fällt Chlorcalcium $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure als Calciumcarbonat. Beim Sättigen der konz. Lösung des Salzes mit Kohlensäure und Fällen mit Weingeist, wird wie es VORTMANN¹ angab, das saure Carbonat in schief abgeschnittenen Nadeln leicht erhalten. Die Analyse des normalen Salzes ergab genau die von VORTMANN ermittelte Zusammensetzung.

0.4217 g (neben Vitriolöl vollständig getrocknet) ergaben 0.2994 g CoSO₄.

0.5535 g (desgl.) ergaben, mit Chlorcalcium in der Kälte gefällt u. s. w., 0.0702 g gebrannten Kalk.

0.6488 g (desgl.) nahmen in 24 Stunden, neben Wasser gestellt, 0.0798 g auf = 12.45%, dann nicht mehr. (Rechn. für 3H₂O = 12.44%).

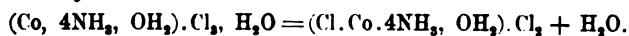
	Neben Vitriolöl	Rechnung	Gefunden
	2Co	118	27.19
			27.10
	CO ₂	60	13.82
			13.56

Die Hauptveranlassung obiger Untersuchung waren indessen nicht die Karbonatotetramminsalze selbst, sondern die mit Hülfe jener darstellbaren Tetramminroseokobaltsalze, von welchen VORTMANN ein paar dargestellt und flüchtig beschrieben hat, über welche unsere Kenntnisse aber höchst unvollständig sind. Schon 1877 stellte VORTMANN² das Chlorid dieser Reihe dar, doch gelang es ihm nicht, dasselbe in reinem Zustande und besonders nicht frei von Pentamminroseochlorid zu erhalten. Jedoch teilt er mit, dafs es kleine hochrote, glänzende Krystalle bildet, und dafs es bei 100° in

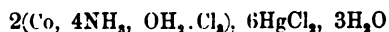
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1896.

² " " " " 10, 1454.

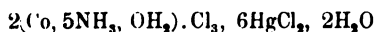
Chlorotetramminchlorid übergeht unter Abgabe von 1 Mol. Wasser, **das** er als Krystallwasser betrachtet:



Die Darstellungsweise, welche er, doch ohne dieselbe geprüft **zu** haben, als die beste betrachtet, ist Lösen des Chlorotetramminchlorids in schwachem, erwärmtem Ammoniak und Fällen der gut **ab**gekühlten Lösung mit konz. Salzsäure. Dafs diese Weise nicht **zum** Zweck führt, indem man so Pentamminroseochlorid erhält, habe **ich** später nachgewiesen.¹ Auch das Tetramminroseosulfat, welches **VORTMANN** gleichzeitig,² obwohl als ein dem Praseokobaltchlorid **entsprechendes** Salz, beschrieb, bietet seiner Darstellungsweise nach **keine** Garantie für Reinheit, obwohl besonders eine der angeführten **Analysen** sehr nahe mit der von mir gefundenen Zusammensetzung **des** reinen Salzes stimmt (vergl. unten). Von den Eigenschaften des **Sulfats** wird nur erwähnt, dafs es hochrote Nadeln bildet und bei **110°** alles Wasser verliert und dabei violett wird. 1882 kommt **VORTMANN**³ wieder auf das Tetramminroseochlorid zurück, welches er **nun** auch einmal mit 3 Mol. Wasser (auf 1 At. Kobalt) erhält, ohne **dafs** aber Darstellungsweise oder Eigenschaften gröfsere Reinheit als **früher** verbürgen. Jetzt stellt er auch ein Quecksilberchloriddoppelsalz **des** Chlorids dar, welchem er die Formel



gibt, und das in Gestalt eines blafsroten krystallinischen Niederschlags beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Tetramminroseochlorid mit Quecksilberchloridlösung sofort gebildet wird. Da indessen **reines** Tetramminroseokobaltchlorid nach meinen Untersuchungen **gar** nicht durch Quecksilberchlorid gefällt wird, ja sich in annähernd **gesättigter** ($\frac{1}{5}$ normaler) Quecksilberchloridlösung wie in Wasser löst, und da **VORTMANN** keine Stickstoffbestimmung in seinem Salze ausführte, wird es wahrscheinlich Pentamminroseokobalt-Quecksilberchlorid



sein, welches er untersucht hat; denn da das Molekül des letztgenannten Salzes 2199, während das **VORTMANN'S** Formel entsprechende Molekül 2183 ist, müssen alle übrigen Bestandteile sich in fast absolut derselben Menge vorfinden.

¹ *Journ. pr. Chem.* [2], 42, 2210.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1456.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 1891.

Hierauf beschränkt sich, was man bisher von Tetramminroseokobaltsalzen gewußt hat, und doch schien eine nähere Untersuchung derselben mir ein nicht geringes Interesse zu haben.

In früheren Arbeiten habe ich dargethan, oder es wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß das gewöhnliche

Chloropurpureokobaltchlorid $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ a \text{ Cl} \\ a.a.a.a.\text{Cl} \end{Bmatrix}$ (wo $a = \text{NH}_3$) ist, daß Luteochlorid sich daraus ableitet, indem eine Ammoniakgruppe sich zwischen Metall und Chlor an der Purpureovalenz einfügt, also

$\text{Co} \begin{Bmatrix} a.\text{Cl} \\ a.\text{Cl} \\ a.a.a.a.\text{Cl} \end{Bmatrix}$ ist, daß Pentamminroseochlorid entsteht, indem die

letzten genannte Ammoniakgruppe durch ein mit Wasser isomeres, divalentes Radikal OH_2 ersetzt wird, folglich $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{OH}_2.\text{Cl} \\ a.\text{Cl} \\ a.a.a.a.\text{Cl} \end{Bmatrix}$ ist, daß

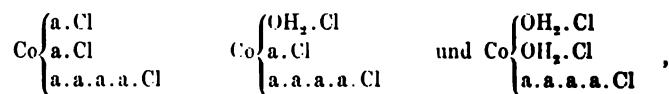
aber auch die einzelstehende Ammoniakgruppe in Chloropurpureokobaltchlorid mit demselben Radikal OH_2 vertauscht werden kann,

wo dann Chlorotetramminkobaltchlorid $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH}_2.\text{Cl} \\ a.a.a.a.\text{Cl} \end{Bmatrix}$ entsteht, und

daß genau dieselben Verhältnisse bei den Chromammoniakverbindungen obwalten. Wenn nun diese ganze Auffassung richtig ist, werden eben die Tetramminroseokobaltsalze ein besonderes Interesse in diesem Zusammenhang darbieten, indem bei diesen die zwei genannten Substitutionen von NH_3 mit OH_2 gleichzeitig vorkommen

sollten, so daß das Tetramminroseochlorid $\text{Co} \begin{Bmatrix} \text{OH}_2.\text{Cl} \\ \text{OH}_2.\text{Cl} \\ a.a.a.a.\text{Cl} \end{Bmatrix}$ sein sollte.

Und dies sollte sich dadurch zeigen, daß die drei analogen Verbindungen,



sowie andere entsprechende Salze ähnliche Analogien darbieten müßten, wie ich sie früher für die Luteo- und Roseosalze nachwies.¹

Daß nun dem so ist, ist mir in der That gelungen, darzulegen.

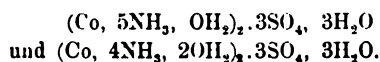
Bei der Darstellung der Tetramminroseokobaltsalze bin ich von den reinen Karbonatotetramminsalzen ausgegangen. Jedoch hat die Untersuchung verschiedene Schwierigkeiten dargeboten, indem mehrere der Roseosalze höchst unbeständig sind. So können das Chlorid

¹ Journ. pr. Chem. [2] 29, 409.

und das Bromid nicht auch nur einige Wochen aufbewahrt werden, ohne teilweise in Purpureosalze (d. h. Chlorotetramminsalze) überzugehen. Das Roseonitrat ist es mir bisher gar nicht möglich gewesen, in reinem Zustande zu erhalten. Indessen giebt es hervortretende Analogien genug zwischen den Tetramminroseosalzen auf der einen, den Pentamminroseo- und den Luteosalzen auf der anderen Seite, um zu zeigen, daß die oben angedeutete Auffassung ihre volle Berechtigung hat.

Erstens haben sowohl das Tetramminroseochlorid und das Tetramminroseobromid die richtige Zusammensetzung, nämlich $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_2$ und $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Br}_2$. Sie krystallisieren beide ausschließlich in scharf ausgebildeten, jedoch nicht regulären Oktaedern, ganz wie die entsprechenden Pentamminsalze. Die Farbe muß auch am nächsten hochrot genannt werden, beide sind jedoch nicht wenig dunkler als die Pentamminroseosalze. Neben Vitriolöl verlieren die lufttrockenen Salze in 24 Stunden nur schwache Spuren, bei 100° aber schon im Verlauf einer halben Stunde 1 Mol. Wasser und gehen hierbei in die entsprechende Chloro- und Bromotetramminsalze über. Dasselbe geschieht langsam in der Kälte, leicht bei Erwärmen mit resp. Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Die zwei Roseosalze sind in Gegensatz zu den entsprechenden Purpureosalzen in Wasser äußerst leicht löslich und scheiden mit Silbernitrat schon in der Kälte sofort und vollständig alles Chlor oder Brom als Chlor- und Bromsilber ab.

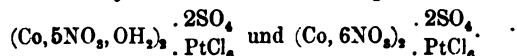
Auch das Pentammin- und das Tetramminroseosulfat sind analog zusammengesetzt, nämlich



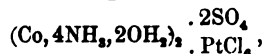
Das Tetramminsulfat krystallisiert wie das Pentamminsalz in hochroten quadratischen Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, ist wie letzteres ziemlich schwer löslich und sehr beständig. Das Pentamminsalz verliert, auf passende Weise auf 99° erhitzt, 3 Mol. Wasser,¹ das Tetramminsalz verliert schon neben Vitriolöl, obwohl etwas langsam, ebenfalls 3 Mol. Wasser. Beide sind dann noch Roseosalze. Bei 100° behält das Tetramminsalz, wie das Pentamminsalz bei 110° , noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; so getrocknet haben aber beide ihren Charakter von Roseosalzen verloren.

¹ Journ. pr. Chem. [2] 31, 75.

Eine meiner wichtigsten Reaktionen auf Pentamminroseosalze, sowie auf Luteosalze ist die Bildung der schwer löslichen, in glänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisierenden Sulfatplatinchloriddoppelsalze:

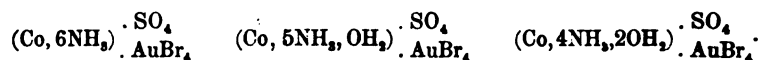


Ganz analog hiermit zusammengesetzt ist das Tetramminsalz:



welches auf ganz entsprechende Weise entsteht und wie jene in sechsseitigen Tafeln krystallisiert, die hier wie bei dem Luteosalz ganz regelmässig sind, während sie bei dem Pentamminsalz kleine Abweichungen darbieten. Dafs alle drei Salze jedoch isomorph sind, wird daraus gesehen, dafs das Tetramminsalz in verdünnteren Lösungen nicht sogleich entsteht; wird aber eine Spur des Pentamminsalzes zugesetzt, so erscheint es augenblicklich. Wie das Pentamminsalz verliert es kein Wasser bei 100°.

Eine andere bezeichnende Reaktion sowohl auf Pentamminroseo-, wie auf Luteosalze ist die Bildung der schönen, braunen, stark dichroitischen Sulfatgoldbromiddoppelsalze; auch diese Reaktion findet sich bei den Tetramminroseosalzen wieder. Die drei Salze sind:

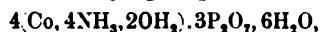


Alle krystallisieren in sehr schwer löslichen rektangulären Prismen oder Aggregaten solcher. Unter dem Mikroskope sind sie kaum zu unterscheiden, und ihr Dichroismus ist derselbe. Weder das Pentammin- noch das Tetramminsalz verliert Wasser bei 100°.

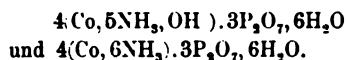
Besonders charakteristisch für alle lösliche Luteo- und Pentamminroseosalze sowohl von Kobalt wie von Chrom, Rhodium und Iridium sind die in ausgezeichnet scharf ausgebildeten, rhomboederähnlichen, wahrscheinlich kurzen monoklinen Prismen, die an die einfacheren Formen des Augits auffallend erinnern, krystallisierenden, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Kobaltid-, Ferrid- und Chromidcyandoppelsalze: $(\text{R}, 6\text{NH}_3)_2 \cdot \text{R}^{\text{III}}\text{Cy}_6$ und $(\text{R}, 5\text{NH}_3, \text{OH}_2)_2 \cdot \text{R}^{\text{III}}\text{Cy}_6$. Auch diese finden sich bei den Tetramminroseokobaltsalzen wieder. Das Kobaltidcyansalz ist hier $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)_2 \cdot \text{Co}^{\text{III}}\text{Cy}_6$. Auch das Ferridcyansalz existiert. Beide krystallisieren in denselben, ungemein scharf ausgebildeten Formen wie die entsprechenden Luteo- und Pentamminroseosalze. In einer Beziehung zeigt sich jedoch ein Unterschied. Während Luteo- und Pentamminroseo-Kobaltidcyanid mehrere Tage auf 100° ohne Gewichtsveränderung erhitzt werden können,

verliert Tetramminroseokobalt-Kobaltidcyanid alles Wasser bei 100° und wird dabei von karmoisinrot orange gelb. Dies ist doch nicht ohne Analogie; denn auch das Pentamminroseorhodium-Kobaltidcyanid verhält sich auf dieselbe Weise.¹ Man hat also in diesem Verhalten eine sichere Garantie dafür, daß das Tetramminsalz rein ist und keine erkennbare Spuren von Pentamminsalz enthält.

Noch giebt es eine Reaktion, welche fast alle löslichen Luteo- und Pentamminroseosalze zeigen, nämlich die Bildung der schwer löslichen, in sechsseitigen Tafeln krystallisierenden Doppelsalze mit Natriumpyrophosphat. Eine entsprechende Verbindung bilden die Tetramminroseokobaltsalze nicht; sie läßt sich auch nicht aus den Pentamminroseochromsalzen erhalten. Dagegen bildet die erstere leicht das nadelige normale Pyrophosphat:



welches, an der Luft getrocknet, analog zusammengesetzt ist mit den entsprechenden normalen Pentamminroeco- und Luteokobaltsalzen, nachdem dieselben neben Vitriolöl getrocknet worden sind:



In einer früheren Arbeit² habe ich nachgewiesen, daß die basischen Pentamminroseosalze allerdings auf Lackmus alkalisch reagieren, aber nicht Silberoxyd aus Silbernitrat abscheiden, so daß man, beim Titrieren der normalen Salze dieser Reihe mit Natron, unter Anwendung von Silbernitrat als Indikator, erst dann einen Niederschlag von Silberoxyd erhält, wenn soviel Natron zugesetzt worden war, daß $\frac{1}{3}$ der Säure des normalen Salzes gesättigt wurde. Die Tetramminroseokobaltsalze zeigen auch dieses eigentümliche Verhalten, nur kann man hier genau soviel Natron hinzufügen, als zum Sättigen von $\frac{2}{3}$ der Säure des normalen Salzes hinreicht, bevor die Flüssigkeit von Silberoxyd trübe wird. Während somit das basische Pentammin-

chlorid $\text{Co} \begin{cases} \text{OH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{a. (1)} \\ \text{a. a. a. a. Cl} \end{cases}$ ist, ist das basische Tetramminchlorid $\text{Co} \begin{cases} \text{OH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{OH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{a. a. a. a. C} \end{cases}$

zusammengesetzt.

Die hier hervorgehobenen Analogien sind von der Art, daß über die vollständig analoge Konstitution der Luteo-, der Pentamminroseo- und der Tetramminroseosalze kein Zweifel obwalten kann; sie

¹ Siehe *Journ. pr. Chem.* [2] 34, 406.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 65.

bestätigen somit aufs neue meine Auffassung, dafs das divalente Radikal OH_2 in diesen Verbindungen einfach NH_3 vertreten kann.

Hiernach lasse ich die experimentellen Belege obiger Analogien folgen.

Tetramminroseokobaltchlorid, $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)\text{Cl}_3$.— Zur Darstellung kann man 5 g reines Karbonato-Tetramminchlorid in 25 ccm kaltem Wasser lösen, und zuerst 10 ccm verdünnte Salzsäure unter Umrühren zusetzen, bis sich alle Kohlensäure entwickelt hat, dann unter gutem Abkühlen 100 ccm konz. Salzsäure, wobei sich das Tetramminroseochlorid annähernd vollständig abscheidet. Nach Dekantieren mit konz. Salzsäure wird das Salz mit Weingeist von 95% unter Saugen absolut säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausschliesslich kleine, dunkel hochrote, kaum reguläre Oktaeder. Ausbeute etwa 5,5 g. Löst sich leicht in fast gesättigter Quecksilberchloridlösung, kann daher nicht Pentamminsalz in erheblicher Menge enthalten. Wird die gesättigte wässrige Lösung mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure versetzt, wobei sich das Salz grosenteils ausscheidet, das Ganze dann einige Minuten im Wasserbade erhitzt, nach Abkühlen das gebildete Chlorotetramminsalz abfiltriert und mit halbverdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen, so geben die letzten wässrigen Auszüge des lufttrocknen Niederschlags mit Wasserstoffplatinchlorid keine Trübung. Da Pentammin-Chloropurpureochlorid, welches sich, wenn das ursprüngliche Salz Pentamminroseochlorid enthalten hätte, hier angesammelt haben müfste, schon in sehr verdünnter Lösung (z. B. 1 : 1000) durch Wasserstoffplatinchlorid gefällt wird, war das Tetramminroseochlorid von Pentamminsalz sicherlich gänzlich frei. Neben Vitriolöl verliert es nur schwache Spuren, bis 100° sehr schnell 1 Mol. Wasser und geht dabei in Chlorotetramminchlorid über. Die Fällungsreaktionen werden unten bei den betreffenden Niederschlägen beschrieben.

0,4632 g (neben Vitriolöl getr.) verloren in $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° 0,0308 g. in 24 Stunden kaum mehr.

0,3792 g (desgl.) ergaben, mit Silbernitrat in der Kälte gefällt, 0,6051 g AgCl .

		Rechnung		Gefunden
3Cl	106,5	39,51	39,21	
H_2O	18	6,68	6,65	

Tetramminroseokobaltbromid, $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)\text{Br}_3$.— Man schüttelt 5 g reines, fein gepulvertes Karbonatobromid mit 50 ccm kaltem Wasser, wo es sich zum grosen Teile löst, versetzt tropfenweise

Mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört und alles gelöst ist, dann unter Abkühlen mit 150 ccm konz. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48), wo sich fast alles Tetramminroseobromid als dunkel hochrotes Pulver abscheidet. Unter dem Mikroskope zeigt es scharf ausgebildete, doch kaum reguläre Oktaeder ohne andere Formen. Nach Dekantieren der obenstehenden Flüssigkeit wird das Salz mit Weingeist von 95% gewaschen, worin es fast, jedoch nicht absolut unlöslich ist. Ausbeute an säurefreiem, lufttrockenem Salz 6,5 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° in einer halben Stunde 1 Mol. Wasser und geht dabei in grau-violettes Bromotetramminkobaltbromid,



Über; doch verliert es bei weiterem Verweilen bei 100° immer mehr an Gewicht (s. u.). Dafs das Salz von Pentamminroseobromid frei war, wurde auf ähnliche Weise wie bei dem Chloride geprüft. 1 g des Salzes wurde in 10 ccm kaltem Wasser gelöst, mit 10 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt und, ohne Rücksicht auf das wieder abgeschiedene Salz, das Ganze einige Minuten im Wasserbade erhitzt, wo es sich sehr bald in grau-violettes Bromotetramminbromid verwandelte, darüber setzte sich jedoch etwas Praseobromid ab. Nach Abkühlen, Dekantieren und Waschen mit Weingeist löste sich der lufttrockene Niederschlag mit tief violetter Farbe in kaltem Wasser. Beim Zusatz von etwas konz. Bromwasserstoffsäure schied sich ein violetter, krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop prachtvoll glänzende Krystalle genau von der Gestalt des Chlorotetramminchlorids zeigte, und deren wässrige Lösung, welche Pentammin-Bromopurpureochlorid enthalten müßte, falls das ursprüngliche Roseosalz Pentamminroseobromid enthalten hätte, mit Wasserstoffplatinchlorid versetzt wurde. Die Flüssigkeit trübte sich nicht; das ursprüngliche Salz war somit rein.¹ Die wässrige Lösung des Tetramminroseobromids giebt mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffplatinchlorid nach kurzem Stehen einen braun-roten Niederschlag von hexagonalen Tafeln (hier selbstverständlich bromhaltig; vergl. S. 297); mit festem, gepulvertem Kobaltidcyanalium sehr bald das rote Kobaltidcyanid (S. 298); mit fein gepulvertem Ferridcyanalium und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure sehr bald das entsprechende Ferridcyanid in braunen, glänzenden, sehr schön ausgebildeten Krystallen und mit

¹ Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 19, 54.

einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffgoldbromid fast sogleich das schön metallglänzende, dunkelbraune Sulfatgoldbromid (S. 298).

0,5229 g (neben Vitriolöl getrocknet) verloren in einer halben Stunde bei 100° 0,0235 g und gingen hierbei in Bromotetramminbromid über, aber verloren bei langem Verweilen bei 100° immer mehr an Gewicht, nach je 24 Stunden im ganzen 6,10, 7,63, 8,10, 8,64, 8,97, 9,20, 9,52, 9,81, 10,11%, ohne daß das Gewicht konstant wurde. Das Salz wurde hierbei dunkelgrün und möglicherweise zu Praseobromid, welches doch selbst bei dieser Temperatur weiter zersetzt wurde. Nicht unwahrscheinlich trägt der fein zerteilte Zustand des so gebildeten Bromotetrammin- und Roseobromids zu dieser Erscheinung bei.

0,3005 g (desgl.) lieferten, in der Kälte mit Silbernitrat gefällt, 0,4209 AgBr.

	Gefunden		
3Br	2,40	59,55	59,60
H ₂ O	18	4,49	4,49

Tetramminroseokobaltsulfat, $(\text{Co}, 4\text{NH}_3, 2\text{OH}_2)_2 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
 — Zur Darstellung löst man 5 g reines gepulvertes Karbonatosulfat in 100 ccm kaltem Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelt, und fällt die auch ohne Filtrierung völlig klare Flüssigkeit mit 50 bis 60 ccm Weingeist, der in Anteilen zugesetzt wird. Der hochrote, krystallinische Niederschlag (unter dem Mikroskop kleine quadratische Prismen, durch die Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt) wird mit 50-prozentigem Weingeist leicht säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 6,2 g (Rechn. 6,37). Daß das Salz von dem sehr ähnlichen Pentamminroseosulfat frei ist, wird dadurch bewiesen, daß es sich, mit kalter konzentrierter Schwefelsäure übergossen, nach einigen Stunden mit tief violetter Farbe klar löst, und daß diese Lösung, unter gutem Abkühlen tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt solange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, in Verlauf von 24 Stunden alles Kobalt in Gestalt von grünem Praseochlorid unter einer kaum gefärbten Flüssigkeit abscheidet. — Das Tetramminroseosulfat verliert neben Vitriolöl (jedoch erst nach mehreren Tagen vollständig) 3 Mol. Wasser und ist dann noch Roseosulfat; dann auf 100° erhitzt, verliert es noch 3½ Mol. Wasser und wird violett, hat aber nun ganz andere Eigenschaften angenommen. Das Tetramminroseosulfat löst sich in etwa 35 Tln. kaltem Wasser, leichter auf Zusatz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie das Bromid. Zur Fällung des Kobaltidcyandoppelsalzes muß jedoch eine mittelst salzsaurem Wasser dargestellte, möglichst konzentrierte Lösung verwendet werden.

0,4903 g (an der Luft getrocknet) liefen beim schwachen Glühen 0,2284 g CoSO_4 , welche, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und von neuem schwach geglüht, 0,2283 g wogen.

0,5438 g (desgl.) verloren in mehreren Tagen neben Vitriolöl 0,0440 g, dann bei 100° noch 0,0498 g.

0,5055 g (desgl., 2. Darst.) verloren neben Vitriolöl 0,0405 g, dann bis 100° noch 0,0471 und liefen beim Rösten 0,2346 g CoSO_4 .

0,5591 g (desgl.) ergaben 81 ccm Stickstoff, feucht gemessen bei 758,4 mm und 16,7°.

0,6855 g (desgl.) wurden in kaltem Wasser gelöst und mit einer Natronlösung, deren 20 ccm = 0,406 g NaOH, und mit Silbernitrat als Indikator titriert. Die Flüssigkeit trübte sich erst, nachdem 8,10 ccm der Natronlösung zugesetzt waren.

		Rechnung	Gefunden	
8N	112	16,77	16,78	
2Co	118	17,67	17,70	17,67
2SO ₄	160	23,95	23,99	
3H ₂ O	54	8,08	8,09	8,01
3½H ₂ O	63	9,43	9,17	9,32

VORTMANN¹ nimmt in dem Salze nur 6 H₂O an, untersuchte aber das neben Vitriolöl (unvollständig) getrocknete Salz. Enthielt das Salz im ganzen nur 6H₂O, sollten 47,69% CoSO_4 gefunden werden, während in obigen Versuchen, wo ein Verlust kaum möglich erscheint, nur 46,54 und 46,41 gefunden wurden (Rechn. für 7H₂O : 46,41).

Tetramminroseokobalt-Sulfatplatinchlorid,

(Co, 4NH₃, 2OH₂)₂ · 2SO₄ · PtCl₆. — Löst man 2 g des obigen Sulfats

in 60 ccm Wasser mit ein paar ccm verdünnter Schwefelsäure und versetzt die klare Flüssigkeit mit 20 ccm einer 10-prozentigen Lösung von reinem H₂PtCl₆ · 6H₂O (etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Sulfat), so scheidet sich sehr bald ein reichlicher, prächtig glänzender, rotbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, der, nach einigen Stunden filtriert, einmal mit kaltem Wasser, das nur wenig, dann mit 50-prozentigem Weingeist, der nicht löst, gewaschen, und an der Luft getrocknet wird. Ausbeute 2,55 g (Rechn. 2,67). Fast ganz reguläre sechsseitige Tafeln (die sechs aufeinanderfolgenden Winkel wurden zu 119° 5', 119° 5', 120°, 119°, 121°, 119° 5' gemessen). Verliert neben Vitriolöl, sowie in 24 Stunden bei 100° nur schwache Spuren.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 1456.



0,5077 g (bei 100° getr.) ergaben bei vorsichtigem Rösten 0,2757 g CoSO₄ + Pt, welche nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen 0,2759 g wogen. Darin wurden 0,1069 g Platin gefunden.

		Rechnung	Gefunden.
2Co	118	12,76	12,76
Pt	195	21,06	21,05
2SO ₃	160	17,28	17,18

Tetramminroseokobalt-Sulfatgoldbromid,

(Co, 4NH₃, 2OH₂) · SO₄ · AuBr₄. Man löst 1,5 g reines Karbonatosulfat in 20 ccm Wasser unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure, bis sich alles als Tetramminroseosulfat gelöst hat und die Flüssigkeit deutlich sauer ist, und fügt zu der klaren Flüssigkeit 40 ccm einer Lösung von HAuBr₄ (wovon 1 ccm = 0,030 Au). Hierbei scheidet sich das Doppelsalz fast sogleich ab als brauner, krystallinischer, fast metallglänzender Niederschlag, nach scharfem Dekantieren einmal mit 50-prozentigem, dann mit starkem Weingeist bis zu völlig neutraler Reaktion zu waschen. Ausbeute an lufttrocknem Salz 4,24 g (Rechn. 4,44). Von den entsprechenden Pentamminroseo- und Luteosalzen kaum zu unterscheiden. Verliert nichts neben Vitriolöl, nur schwache Spuren bei 100°.

0.5215 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben bei vorsichtigem Rösten 0.2360 g CoSO₄ + Au, welche nach Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure und erneutem Glühen nicht das Gewicht änderten, und die 0.1314 g Au hielten.

		Rechnung	Gefunden
Co	59	7.60	7.63
SO ₃	80	10.31	10.35
Au	197	25.39	25.22

Tetramminroseokobalt-Kobaltidcyanid,

(Co, 4NH₃, 2OH₂) · CoCy₆. — Zur Darstellung wurden 4 g Tetramminroseochlorid in 50 ccm Wasser gelöst, einige Tropfen verdünnter Salzsäure und dann 5 g feingepulvertes Kaliumkobaltidcyanid zugesetzt, welches, indem es sich allmählich löste, das Roseodoppelsalz als fast karmoisinrotes Krystallpulver ausschied, das unter dem Mikroskop ausgezeichnet scharf ausgebildete Formen zeigt, von denen des Pentamminroseo- und Luteodoppelsalzes nicht zu unterscheiden. Wird mit kaltem Wasser, dann mit 50-prozentigem, schliesslich mit starkem Weingeist gewaschen. Die Fällung ist keine vollständige, daher die Ausbeute nur etwa 3 g beträgt. Verliert nichts neben Vitriolöl, aber bei 100° langsam 2 Moleküle Wasser und wird dabei orangerot.

0.8375 g verloren nichts bei 24stündigem Stehen neben Vitriolöl, jedoch bei 100° anfangs schnell, schliesslich sehr langsam 0.0787 g. Darauf wurde das Salz wie das Pentamminsalz behandelt¹ und lieferte 0.6888 g CoSO₄, welche nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem Glühen 0.6889 g wogen.

0.5090 g ergaben bei sehr vorsichtigem Rösten² schwarze Kobaltoxyde, welche beim wiederholten Abdampfen mit Salz- und Schwefelsäure 0.4160 g CoSO₄ lieferten.

		Rechnung	Gefunden	
2Co	118	31.22	31.32	31,11
2H ₂ O	36	9.52	9.40	

Tetramminroseokobalt-Pyrophosphat,

4(Co, 4NH₃, 2OH₂), 3P₂O₇, 6H₂O. — Versetzt man eine 4-prozentige Lösung von Natriumpyrophosphat mit der äquivalenten Menge des Tetramminroseosulfates in annähernd gesättigter Lösung, so erstarrt nach einigem Stehen das Ganze zu einem blafsroten Brei feiner verfilzter Nadeln, mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft wenigstens einige Tage zu trocknen. Fast unlöslich in Wasser, löst sich das Salz leicht auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure. Die schwefelsaure Lösung giebt mit Wasserstoffplatinchlorid und Wasserstoffgoldbromid, die salzsaure mit fein gepulvertem Kobaltdicyankalium die gewöhnlichen Reaktionen. Wird das Salz in kalter konz. Schwefelsäure gelöst und die nach einigen Stunden tief violette Lösung unter gutem Abkühlen tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, so scheidet sich alles Kobalt im Verlauf von 24 Stunden in Gestalt von Roseokobaltchlorid ab, so dass die obenstehende Flüssigkeit nur sehr schwach gefärbt erscheint. Neben Vitriolöl verliert das Salz langsam 4 Moleküle Wasser, bei 100° in 6 Stunden noch 6 Moleküle Wasser, dann sehr langsam mehr, in je 24 Stunden kaum 0.5%. Das neben Vitriolöl getrocknete ist noch Roseosalz, das bei 100° getrocknete ist bläulich-lilafarben geworden und hat eine tiefere Veränderung erlitten. Beim Glühen bleibt rötlich-lilafarbenes 4CoO, 3P₂O₅.

0.4677 g (an der Luft getrocknet) verloren neben Vitriolöl 0.0259, in 6 Stunden bei 110° noch 0.0414 g. Beim Glühen blieben 0.2650 g 4CoO, 3P₂O₅.

0.4760 g ergaben beim Schmelzen mit Natriumkarbonat 0.1171 g Co₃O₇, welche in 0.2315 g CoSO₄ verwandelt wurden, dann noch 0.2471 g Mg₂P₂O₇.

¹ Journ. pr. Chem. [2], 31, 90 unten

² Vergl. daselbst [2], 30, 30 und 31, 91.

		Rechnung	Gefunden
4Co	426	18.41	18.41
3P ₂ O ₅	426	33.23	33.21
4H ₂ O	72	5.62	5.54
6H ₂ O	108	8.47	8.85
4CoO, 3P ₂ O ₅	726	56.63	56.66

Tetramminroseokobalt-Sulfat-Oxalat,

(Co, 4NH₃, 2OH₂)₂ : C₂O₄ · 2SO₄. Während Pentamminroseosulfat mit Ammoniumoxalat sogleich und fast vollständig Pentamminroseooxalat abscheidet, liefert Tetramminroseosulfat allerdings eine ziemlich vollständige Fällung, dieselbe besteht aber aus Oxalatsulfat. 2 g Tetramminroseosulfat, in 70 ccm kaltem Wasser gelöst, scheiden auf Zusatz von etwa demselben Volum 5-prozentiger Ammoniumoxalatlösung beim Stehen und Umrühren einen hochroten krystallinischen Niederschlag aus, mit kaltem Wasser zu waschen. Zeigt unter dem Mikroskop nur knotige Krystallaggregate. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° geht die Hälfte des Wassers ziemlich leicht, die andere Hälfte äußerst langsam weg.

0.5628 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten beim Rösten 0.2873 g CoSO₄, welche, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht, 0.2867 g wogen.

0.4220 g (2. Darstellung, desgleichen) ergaben auf dieselbe Weise 0.2156 g CoSO₄.

0.5763 g (desgleichen) lieferten, nach Kochen mit Natron, ein Filtrat, das, mit Essigsäure schwach übersättigt, mit Calciumacetat Calciumoxalat abschied, welches beim Weißglühen 0.0546 g CaO ergab.

		Rechnung	Gefunden
2Co	118	19.47	19.39
2SO ₃	160	26.40	26.28
C ₂ O ₃	72	11.88	12.18

Wie man aus Pentamminroseosalzen Xanthosalze darstellen kann, so liefern die Tetramminroseobaltsalze GIBBS' Croceosalze. Hierüber hoffe ich bald näheres berichten zu können.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, September 1892.

Über einige Doppel-Halogenverbindungen des Silbers und der Alkalimetalle,

von H. L. WELLS und H. L. WHEELER;

nebst ihrer Krystallographie von S. L. PENFIELD.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Im Verlauf eines systematischen Forschens nach gut krystallisierenden Salzen vom Typus $MHI.AgHI$,² welche wir wegen ihres wahrscheinlichen Isomorphismus mit den Alkali-Trihalogeniden darzustellen suchten, erhielten wir drei wohldefinierte Verbindungen eines anderen Typus, $2MHI.AgHI$. Unsere Experimente zeigen ferner, dass diese 2:1-Salze leichter gewonnen werden können und besser krystallisieren als die 1:1-Verbindungen.

Die zu beschreibenden Körper sind: $2CsCl.AgCl$, $2RbJ.AgJ$ und $2KJ.AgJ$. Von zweien derselben glauben wir, dass sie neue Salze vorstellen; der dritte, $2KJ.AgJ$, ist schon von BOULLAY³ beschrieben worden. Wir haben jedoch eine vollständige Reihe dieser Verbindungen nicht erhalten, da gute Krystalle der anderen Glieder nicht dargestellt werden konnten, und unter diesen Umständen nur messbare Produkte analysiert wurden.

Die Verbindungen sind in der Hinsicht interessant, dass sie mit REMSENS Gesetz über die Zusammensetzung der Doppel-Halogenide nicht übereinstimmen, denn im Gegensatz zu jenem enthalten sie eine Anzahl von Alkali-Metall-Atomen, welche grösser ist als die Zahl der mit dem Silber verbundenen Halogen-Atome. In seinem letzten Beitrag zu diesem Gegenstand sagt REMSEN, dass die Ausnahmen von seinem Gesetz „nicht mehr als drei oder vier von über fünf hundert“ Verbindungen betragen. Unsere Arbeiten aber bestätigen das Resultat von BOULLAY, fügen den Ausnahmen von dem Gesetze zwei weitere hinzu und lassen eine grössere Anzahl Verbindungen desselben Typus voraussehen. Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass eine beträchtliche Zahl anderer Ausnahmen von dem Gesetze in jüngster Zeit in unserem Laboratorium konstatiert worden ist, worüber nächstens berichtet wird.

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

² Diese Zeitschrift 1, 100 und 454.

³ Ann. Chim. Phys. [II.] 24, 372.

Darstellung und Eigenschaften.

Die Salze werden dargestellt durch Sättigen einer sehr konzentrierten heißen Lösung eines Alkalihalogenides mit dem entsprechenden Silberhalogenid, Filtrieren, Abkühlen bis zur Krystallisation und, wenn nötig, Verdampfen der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn die Lösungen zu verdünnt sind, scheiden sich wenigstens manches Mal, die Salze 1 : 1 ab. Die Verbindungen haben wenig Neigung, gut zu krystallisieren, und viele Versuche werden gewöhnlich notwendig, befriedigende Produkte zu erhalten. Die Salze sind alle weifs. Von Wasser werden sie leicht zersetzt.

Analytische Methoden.

Zur Analyse benutzten wir Krystalle der Verbindungen von solcher Gröfse, dafs eine Vermischung mit anderen Substanzen sicherlich ausgeschlossen war. Um dieselben für die Analyse brauchbar zu machen, entfernten wir die Mutterlauge schnell und vollständig durch Pressen zwischen weichem Filtrierpapier; ferner wurde mit grofser Sorgfalt darauf geachtet, dafs eine Verdampfung der den Krystallen anhängenden Flüssigkeit nicht eintrat. Analysiert wurde durch Behandeln der Verbindungen mit einer genügenden Menge heißen, mit Salpetersäure angesäuerten Wassers und Wägen des so abgeschiedenen Silberhalogenides. Das Filtrat von letzterem diente dann zur Bestimmung des noch vorhandenen Halogens oder Alkalimetalles.

Analysen.

	Gefunden	Berechnet für 2CsCl . AgCl.
Cäsium	—	55.38
Silber	24.85	22.47
Chlor	—	22.15
	Gefunden	Berechnet für 2RbJ . AgJ.
Rubidium	25.05	25.91
Silber	17.32	16.36
Jod	57.53	57.73
	99.90	100.00
	Gefunden	Berechnet für 2KJ . AgJ.
Kalium	—	13.79
Silber	18.73	19.04
Jod	—	67.17

Krystallographische Eigenschaften.

Die drei Salze sind isomorph und krystallisieren im rhombischen System. Beobachtete Formen sind:

a , 100, $i-i$	m , 110, I	d , 101, $1-i$
b , 010, $i-i$	n , 120, $i-2$	x , 301, $3-i$

Die Axen-Verhältnisse und einige der wichtigen Winkel enthält folgende Tabelle, wobei die zu Grunde gelegten Messungen durch Sternchen bezeichnet sind. Die Krystalle erlaubten keine sehr scharfen Messungen.

	$\tilde{a} : \tilde{b} : \tilde{c}$		
2CsCl.AgCl	0.971 : 1 : 0.244		
2RbJ.AgJ	0.977 : 1 : 0.236		
2KJ .AgJ	0.977 : 1 : 0.234		
	$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0$	$n \wedge n, 120 \wedge \bar{1}20$	$d \wedge d, 101 \wedge \bar{1}01$
CsCl.AgCl	88° 18'	*54° 29'	*28° 11'
RbJ .AgJ	*88° 40'	54° 12'	*27° 12'
KJ .AgJ	*88° 40'	54° 12'	*27° 0'

2CsCl.AgCl wurde erhalten in kleinen Prismen mit weniger als ein Millimeter Durchmesser und mit einem Habitus, wie ihn Fig. 1. zeigt. Die Messungen sind nur approximativ.

2RbJ.AgJ wurde von zwei Darstellungen untersucht. Die eine war im Habitus ähnlich Fig. 1., die andere bestand aus Blättchen, wie Fig. 2. Die Krystalle besaßen eine Länge von etwa 10 mm. Bei diesem Salz wurde Spaltbarkeit parallel a beobachtet, ferner als kleine Flächen die Formen b und x , welche in den Figuren angegeben sind. Im konvergenten Lichte erschien die stumpfe Bisectrix, senkrecht auf a , indem das Achypinakoid 010 Ebene der optischen Axen ist.

2KJ.AgJ liefs sich in Form prismatischer Krystalle von über 10 mm Länge darstellen, welche im Habitus und die Flächen von Fig. 1 zeigten.

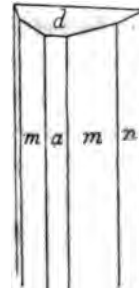


Fig. 1.

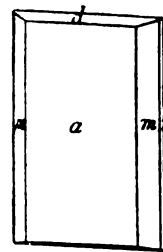


Fig. 2.

Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie -Bromaurate,

von

H. L. WELLS und H. L. WHEELER;

nebst ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD.¹

Mit 5 Figuren im Text.

Die Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Körper wurde unternommen in der Hoffnung, daß dieselben irgend eine krystallographische Analogie mit den früher² beschriebenen Alkali-Pentahalogeniden besitzen möchten. Jedoch konnte keine derartige Analogie trotz der Ähnlichkeit der Formeln $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_5\text{J}$ und $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_5\text{Au}$ aufgefunden werden. Da aber einige dieser Goldsalze bis jetzt noch nicht beschrieben wurden und sie gewisse interessante Beziehungen unter einander zeigen, wollen wir nicht zaudern, unsere Resultate zu veröffentlichen.³

In einer Mitteilung über die Löslichkeit der Chloraurate berichtet TH. ROSENBLADT⁴, daß die Cäsium- und Rubidiums Salze ihr Krystallisationswasser fast vollständig beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren. Er macht keine näheren Angaben über deren Wassergehalt, sondern verweist auf seine Dissertation vom Jahre 1872, welche uns leider nicht zugänglich ist. Er erwähnt aber, daß die Krystalle beider Salze dem monoklinen System angehören, so daß es wahrscheinlich erscheint, daß die von ihm dargestellten Verbindungen die gleichen sind, wie die unsrigen, obwohl wir bei den monoklin krystallisierenden keinen Wassergehalt konstatieren konnten.

Die Verbindungen, welche zur Darstellung gelangten, sind: CsAuCl_4 , $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CsAuBr_4 , RbAuCl_4 und RbAuBr_4 . Bei allen versuchten wir, Körper mit mehr Cäsium oder Rubidium zu erhalten, aber wir fanden keine Anzeichen dafür, daß derartige Substanzen existenzfähig sind.

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

² *Diese Zeitsch.* 2, 255.

³ Die Ankündigung von Professor REMSEN (*Am. Chem. Journ.* 14, 89), daß er gemeinschaftlich mit H. C. JONES die Gold-Rubidium-Halogenide zu untersuchen beabsichtige, erfolgte erst, als unsere oben beschriebene Arbeit bereits vollendet war.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2535.

Analog hatten wir auch die Untersuchung der entsprechenden Jodverbindungen unternommen, jedoch ließen sich wegen der Unbeständigkeit von Aurijodid keine reinen oder gut krystallisierende Produkte erhalten.

Darstellungsmethoden.

Die Salze sind so unlöslich, daß sie in Form von Niederschlägen erscheinen, wenn mäßig konzentrierte Lösungen der Komponenten zusammengebracht werden; sie können aus Wasser oder ihrer Mutterlauge leicht umkrystallisiert werden. Für gewöhnlich ist es gleichgültig, ob die Lösungen neutral oder sauer, oder ob Gold- resp. Alkali-Halogenide im Überschufs vorhanden sind, nur das Salz $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erfordert Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, denn augenscheinlich bildet es sich nur, wenn die Lösung einen großen Überschufs von Goldchlorid und nicht zuviel freie Säure enthält. Wir brachten ein Verhältnis von vier Atomen Gold auf ein Atom Cäsium zur Anwendung, um diese Verbindung darzustellen, aber meistens sind unter dieser Bedingung wiederholte Versuche notwendig, bis man die Verbindung rein von dem wasserfreien Salze erhält. Beide Salze besitzen jedoch so ausgeprägte Formen, daß ihre Unterscheidung keine Schwierigkeiten verursacht.

Eigenschaften.

Die Farbe von CsAuCl_4 und $2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist gold-gelb; RbAuCl_4 zeigt gelb-rote Färbung, und die beiden Bromide sind schwarz, geben aber ein dunkelrotes Pulver.

Alle Salze lösen sich nur spärlich in Wasser, besonders in der Kälte, wobei die Cäsium-Verbindungen weniger löslich als die des Rubidiums sind. Die Salze sind ferner alle kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Analytische Methoden.

Die Krystalle wurden für die Analyse vorbereitet, indem man sie rasch zwischen weichem Filtrierpapier abpresste und sie schließlichs lufttrocken werden liefs. Das wasserhaltige Cäsium-Chloraurat wird jedoch beim Liegen an der Luft durch Wasserverlust undurchsichtig; man trocknete es daher so rasch und gründlich als möglich zwischen Papier und brachte in das Wägeröhrchen, wenn einige der Krystallteilchen anfangen ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Das Gold wurde bestimmt durch Fällung mit Ammonium- oder mit schwefliger Säure. Das Filtrat vom metallisch abgeschiedenen Golde benutzten wir dann entweder zur Bestimmung des Metalls als normales Sulfat oder des Halogens nach den bekanntgewichts-analytischen Methoden. Das Wasser bestimmten wir durch die organische Analyse, wobei die Halogene zurückgewonnen wurden durch ein Gemisch von Bleichromat und Bleioxyd. Die Abwesenheit von Wasser in den wasserfreien Verbindungen wurde durch die gleiche Methode nachgewiesen.

Analysen.

	Gefunden	Berechnet für
		CsAuCl_4
Cäsium	28.11	28.16
Gold	41.61	41.77
Chlor	29.91	30.06
	<u>99.63.</u>	

	Gefunden	Berechnet für
		$2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cäsium	27.23	27.63
Gold	40.23	40.99
Chlor	29.07	29.50
Wasser	2.32	2.20 ¹ 1.87
	<u>98.86.</u>	

	Gefunden	Berechnet für
		CsAuBr_4
Cäsium	20.73	20.45
Gold	30.32	30.34
Brom	49.31	49.21
	<u>100.36.</u>	

	Gefunden	Berechnet für
		RbAuCl_4
Rubidium	—	20.14
Gold	45.53	46.46
Chlor	32.98	33.40

	Gefunden	Berechnet für
		RbAuBr_4
Rubidium	—	14.18
Gold	32.54	32.73
Brom	—	53.08

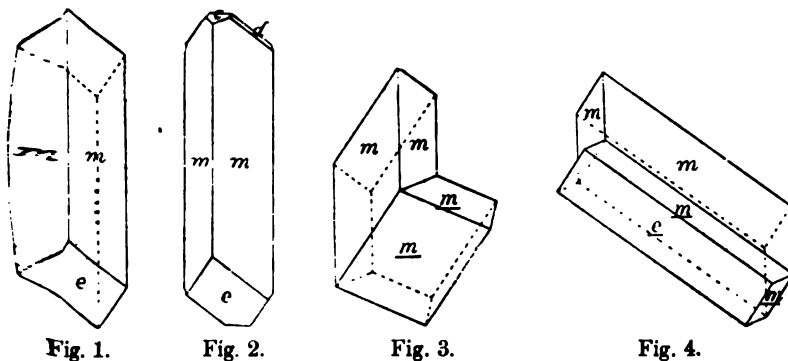
¹ Das Wasser wurde in einer besonderen Portion bestimmt.

Krystallographische Eigenschaften.

Die Krystallform von CsAuCl_4 , CsAuBr_4 , RbAuCl_4 und RbAuBr_4 ist monoklin. Die vier Salze bilden eine isomorphe Gruppe und sind identisch im Krystall-Habitus. Folgende Formen wurden an ihnen beobachtet:

$$\begin{array}{lll} c, 010,0 & d, 021, 2\text{-}i & p, \bar{1}11,1 \\ m, 110, 1 & e, \bar{2}01, 2\text{-}i & \end{array}$$

Die Krystalle sind prismatisch und haben e gewöhnlich als Endfläche; Fig. 1. Wenn noch andere Flächen auftreten, sind sie immer klein, wie es aus Fig. 2 hervorgeht. Die Pyramide p , welche die Figur nicht zeigt, erscheint häufig klein als Abstumpfungsfäche zwischen d und e . Unter den Krystallen von CsAuBr_4 konnten manchmal Zwillinge beobachtet werden, Fig. 3, mit der Zwillingsfläche p , $11\bar{1}$, während Fig. 4 einen Krystall von RbAuBr_4 darstellt



mit $e, \bar{2}01$, als Zwillingsfläche. Die Buchstaben, welche zu den Teilen der Zwillingsstellung gehören, sind unterstrichen. Beide Arten von Zwillingen sind, wie aus den Figuren ersichtlich, abnorm entwickelt. Bei allen vier Verbindungen ist die Spaltbarkeit vollkommen parallel der Basis.

Die Rubidium-Salze, welche die grösste Löslichkeit besitzen, bilden gern grosse, manchmal centimeterlange Krystalle. Das Chlorid z. B. lieferte prächtige Krystalle, welche häufig in ihrem Längenwachstum nur durch die Grösse des Krystallisiergefässes und das Volumen der das Salz enthaltenden Lösung beschränkt wurde. Die Cäsium-Salze sind weniger löslich und resultieren in kleinen, selten über 5 mm langen Prismen. Die Krystalle waren häufig hohl oder kavernös an den Ausenflächen, was besonders bei den

beiden Bromiden sich bemerkbar machte. Meistens gaben die Flächen im Goniometer ausgezeichnete Reflexionen.

Die Axen-Verhältnisse sind folgende:

$\begin{aligned} & \text{CsAuCl}_4 \\ \bar{a} : \bar{b} : \bar{c} &= 1.1255 : 1 : .7228 \\ & \beta = 71^\circ 36' \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \text{CsAuBr}_4 \\ \bar{a} : \bar{b} : \bar{c} &= 1.1359 : 1 : 7.411 \\ & \beta = 70^\circ 24\frac{1}{2}' \end{aligned}$
$\begin{aligned} & \text{RbAuCl}_4 \\ \bar{a} : \bar{b} : \bar{c} &= 1.1954 : 1 : .7385 \\ & \beta = 75^\circ 32' \end{aligned}$	$\begin{aligned} & \text{RbAuBr}_4 \\ \bar{a} : \bar{b} : \bar{c} &= 1.951 : 1 : .7256 \\ & \beta = 76^\circ 53\frac{1}{2}' \end{aligned}$

In der folgenden Tabelle bezeichnen die Sternchen die Fundamentalwinkel:

CsAuCl_4		CsAuBr_4	
Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 = 93^\circ 46'$		*93 53'	
$m \wedge c, 110 \wedge 001 = 77^\circ 36'$	77° 32'	*76° 46'	
$m \wedge d, 110 \wedge 021 = 44^\circ 6'$	44° 7'	43° 23'	43° 20'
$d \wedge p, 021 \wedge \bar{1}11 =$		32° 23'	32° 40 $\frac{1}{2}$ '
$d \wedge e, 021 \wedge 201 = 75^\circ 17'$		75° 31'	75° 59'
$m \wedge e, \bar{1}\bar{1}0 \wedge \bar{2}01 = 60^\circ 36'$		*60° 41'	
$c \wedge e, 001 \wedge \bar{2}01 = 64^\circ 29'$	64° 18'		
$m \wedge m, \text{einspringender Zwillingswinkel}$		27° 58'	27° 58'
RbAuCl_4		RbAuBr_4	
Gemessen	Berechnet	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}\bar{1}0 = 98^\circ 21'$		*98° 40'	
$m \wedge c, 110 \wedge 001 = 80^\circ 36'$		*81° 30'	
$m \wedge d, 110 \wedge 021 =$		44° 87'	45° 12 $\frac{1}{2}$ '
$d \wedge p, 021 \wedge \bar{1}11 =$		31° 26'	31° 35 $\frac{1}{2}$ '
$d \wedge e, 021 \wedge \bar{2}01 =$		72° 28'	72° 26'
$m \wedge e, \bar{1}\bar{1}0 \wedge \bar{2}01 = 62^\circ 12'$		62° 9'	62° 21'
$c \wedge e, 001 \wedge \bar{2}01 = 60^\circ 4'$	59° 59'		
$d \wedge d, 021 \wedge 0\bar{2}1 = 110^\circ 20'$	100° 4 $\frac{1}{2}$ '	*109° 26'	
$m \wedge m, \text{einspringender Zwillingswinkel}$		55° 42'	55° 17'

In ihren Axenverhältnissen gleichen sich die beiden Cäsium-Salze, ebenso wie die beiden Rubidium-Salze unter sich sehr, wogegen die Rubidium-Verbindungen von jenen des Cäsiums sich bedeutend unterscheiden, namentlich in der Beziehung von \bar{a} zu den anderen Axen und in den Winkeln β . Es geht daraus hervor, daß der Ersatz des einen Metalls durch das andere in diesen Salzen einen beträchtlichen Einfluß auf die Form ausübt, obgleich wir nachgewiesen haben, daß dieser Ersatz bei den Cäsium- und Rubidium-Trihalogeniden von wenig oder keinem Einfluß ist. Auch scheint keine Regelmäßigkeit der Beeinflussung, welche der Ersatz von

Chlor durch Brom bewirken könnte, bei obigen Gold-Salzen vorhanden zu sein, denn von den Cäsium-Verbindungen hat das Chlorid eine etwas kürzere Axe c und einen größeren Winkel β als das Bromid, während bei den Rubidium-Salzen beidemale genau das Umgekehrte der Fall ist. Diese unerwartete Beziehung zwischen den Chloriden und Bromiden ist durch Wiederholung der Messungen, speziell des Winkels $m \wedge c$, bestätigt worden, wozu man sowohl Krystall- als auch Spalt-Flächen benutzte. Es wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dafs dieser Winkel an den Cäsium-Salzen bei dem Chlorid ungefähr ein Grad gröfser ist, als beim Bromid, an den Rubidium-Verbindungen jedoch ungefähr ein Grad kleiner.

$2\text{CsAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert rhombisch. Dieses Salz wurde wiederholt dargestellt, aber man erhielt nur eine Krystallisation, welche zu Messungen dienen konnte. Es bestand dieselbe aus dünnen Blättchen vom Habitus in Fig. 5. Letztere waren nicht über 5 mm lang und nur einen Bruchteil eines Millimeters dick. Brachte man sie aus der Mutterlauge oder beliefs man sie nicht in einer feuchten Atmosphäre, dann wurden die durchsichtigen Blättchen opak, und die Flächen verloren ihren Glanz, so dafs nur approximative Messungen ausführbar waren.

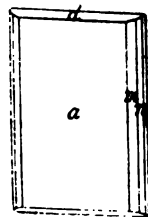


Fig. 5.

Beobachtete Formen sind:

$$\begin{array}{lll} a, 100, \bar{i}\bar{i} & m, 110, \text{I} & d, 101, 1\bar{1} \\ b, 810, i\bar{i} & n, 120, i\bar{2} & \end{array}$$

Das Axenverhältnis ist folgendes:

$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.625 : 1 : 0.24$$

Gemessen wurde:

$$\begin{array}{ll} a \wedge m, 100 \wedge 110 = \text{ungefähr } 32^\circ & a \wedge b, 100 \wedge 010 = \text{ungefähr } 90^\circ \\ a \wedge n, 100 \wedge 120 = \text{„ } 51^\circ & d \wedge d, 101 \wedge \bar{1}01 = \text{„ } 42^\circ. \end{array}$$

Unter dem Polarisations-Mikroskop zeigen die Krystalle parallele Auslöschung und, im konvergenten Lichte, eine spitze Bisectrix, senkrecht auf $a, 100$. Die Ebene der optischen Axen ist die Basis; die Divergenz derselben ist groß, indem die Hyperbeln sich außerhalb des Gesichtsfeldes vom Mikroskope öffnen.

Elastizitäts-Axen sind:

$$\bar{a} = c, \quad \bar{b} = a, \quad \bar{c} = b.$$

Die Doppelbrechung ist daher positiv.

Die Änderung, welche die Krystalle beim Liegen an trockener Luft erleiden, beruht auf einer molekularen Umlagerung, welche Wasserverlust begleitet, und daher wahrscheinlich auf einer Umwandlung in das oben beschriebene wasserfreie Salz. Diese Umlagerung bietet einen schönen Anblick dar, wenn man sie mit dem Mikroskope in polarisiertem Licht beobachtet. Die Veränderung erfolgt wenige Minuten, nachdem die Krystalle aus der Mutterlauge entfernt wurden, und macht in weniger als 10 Minuten solche Fortschritte, daß die Krystalle bereits undurchsichtig erscheinen. Zuerst zeigen die Krystalle eine gleichmäßige Wirkung auf das polarisierte Licht, bald aber beginnt, von verschiedenen Teilen der Oberfläche aus, die Umlagerung, welche eine Anhäufung der Polarisations-Erscheinungen hervorbringt. Sie schreitet, nach verschiedenen Richtungen hinschiefsend, vor wie das Wachstum von Ammoniumchlorid-Krystallen unter dem Mikroskope, bis das ganze Gesichtsfeld verdeckt ist und kein Licht schließlic mehr durchgelassen wird.

Sheffield, Scientific School, April 1892.

Über die Formel des Chlorkalks.

Von
G. LUNGE.

In dem *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 11, 76 ff. findet sich ein Aufsatz von J. MIJERS: „Die Konstitution des Chlorkalks, aufgeklärt durch die Dissoziation dieser Verbindung“, dessen Zusendung ich dem Verfasser verdanke. Er will darin, nach der am Schlusse gemachten Zusammenstellung, drei Dinge beweisen, nämlich 1., daß der Chlorkalk nicht identisch mit der von mir durch die Wirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Chlorcalcium erhaltenen „bleichenden Verbindung“ sei; 2., daß der Chlorkalk die Formel $\text{Cl}_2\text{Ca}(\text{OH})_2$ habe und eine Verbindung von Chlor mit Kalkhydrat sei, während meine bleichende Verbindung die Formel $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$ besitze; 3., daß man nur bei sehr niedrigen Temperaturen einen von Kalk freien Chlorkalk erhalten könne.

Es ist mir leider nicht gelungen, für diese, an sich gar nicht widersinnigen, Behauptungen, in dem Aufsätze von MIJERS auch nur den leisesten Versuch eines Beweises, geschweige denn einen solchen Beweis selbst zu finden. Satz No. 3 ist im Texte mit keiner Silbe berührt, und kann man nur indirekt ahnen, welcher Gedankengang den Verfasser darauf geführt haben möge. Satz No. 1 ist insofern richtig (aber nicht neu), als, wie ich seiner Zeit¹ deutlich genug hervorgehoben habe, die von mir aus Cl_2O und CaCl_2 erhaltene bleichende Verbindung einen Überschufs von Chlorcalcium, der gewöhnliche Chlorkalk aber einen solchen von Kalkhydrat mechanisch beigemischt enthält, und demnach diese beiden Präparate im rohen Zustande natürlich nicht identisch sind; dagegen ist es nach wie vor die einzig wahrscheinliche Annahme, daß die bleichende Verbindung selbst in beiden Präparaten identisch ist und die Formel $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$, mit oder ohne Hydratwasser, besitzt. Wieso MIJERS dazu kommt, diese Formel im wasserfreien Zustande auf „meine“ bleichende Verbindung zu beschränken, dagegen dem Chlorkalk eine Formel zuzuschreiben, die sich von der obigen nur durch ein Mol. H_2O unterscheidet, dafür fehlt jede Andeutung eines Beweises; ebenso jede Andeutung darüber, wie eigentlich MIJERS

¹ *Ann.* 219, 129.

sich die Konstitution einer „Verbindung von Chlor mit Kalkhydrat“ vorstellt. Endlich hat er ganz übersehen, daß ich selbst in meinen mit SCHÄPPI und NÄF angestellten Arbeiten ausdrücklich festgestellt hatte, daß die Verbindung Cl-Ca-OCl jedenfalls mit Hydratwasser verbunden ist, daß also seine Chlorkalkformel gar nichts Neues enthält.

MIJERS hat eine Anzahl von Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, daß der Chlorkalk beim Erwärmen auf Temperaturen unter 64° eine gewisse, beim Erkalten wieder so gut wie vollständig zurückgehende Gasspannung zeigt, wobei das Gas nur aus Chlor, nicht aus Cl_2O besteht, daß aber bei höheren Temperaturen auch Sauerstoff frei wird und die Tension nicht mehr auf den ursprünglichen Betrag zurückgeht. Das ist ja aber selbstverständlich. Wie allgemein bekannt, giebt der Chlorkalk beim Erwärmen viel Chlor ab, wobei doch aus dem CaOCl_2 Kalk abgespalten werden muß, der beim Erkalten das Chlor wieder aufnehmen muß, wodurch auch die Tension wieder zurückgeht. Erst wenn man beim Erwärmen über den Punkt hinausgeht, wo auch Sauerstoff frei wird, kann die Tension nicht mehr vollständig zurückgehen, da das dann aus CaOCl_2 abgespaltene CaCl_2 natürlich dem Sauerstoff gegenüber beim Erkalten indifferent ist. Alles das sind vollkommen einfache, aus meinen früheren Arbeiten direkt ableitbare Vorgänge. Zwar behauptet MIJERS, daß gerade das Studium der Dissoziation des Chlorkalks unter der Exsiccator-Glocke „uns das Geheimnis der Konstitution dieses Körpers ausliefern werde“; es fehlt aber wieder jede Spur eines Beleges, wieso dies geschehen sei. Auch wenn MIJERS findet, daß beim Erwärmen von „LUNGES bleichender Verbindung“ bis 61° eine größere Gastension als bei Chlorkalk entsteht und diese Tension beim Erkalten großenteils zurückbleibt, so ist dies wiederum ungemein leicht, ohne jede neue Hypothese, und wahrlich nicht durch diejenige über das Hydratwasser, zu erklären. Da bei der betreffenden Verbindung gemäß ihrer Darstellungsweise der im gewöhnlichen Chlorkalk unvermeidliche, wenn auch nur mechanisch beigemengte, Überschuss von Kalkhydrat fehlt, dessen Gegenwart doch wieder die Chlorgas-Tension verringert, so muß eben die Spannung in diesem Falle beim Erwärmen eine bedeutend höhere als bei gewöhnlichem Chlorkalk sein, und beim Erkalten vermag die geringe Menge des entstandenen Kalks, die von einem großen Überschusse von Chlorkalk (d. h. CaOCl_2) und Chlorcalcium eingehüllt ist, das Chlor nicht wieder ganz aufzunehmen. Es fehlt

also nicht nur jeder Beleg, sondern auch jede Wahrscheinlichkeit dafür, daß jene aus rein mechanischen Beimengungen leicht erklärliche Verschiedenheit der Gastensionen einer verschiedenen chemischen Formel zuzuschreiben sei, geschweige dafür, daß diese Verschiedenheit durch die Anwesenheit oder Abwesenheit der Elemente eines Wassermolekels bedingt sei. Dabei ist nicht zu übersehen, daß je nach der Temperatur und dem Trockenheitszustand der umgebenden Atmosphäre der Wassergehalt des gewöhnlichen Chlorkalks zwischen 1 und $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O auf 1 Mol. $CaOCl_2$ schwankt.

Auf den Vorwurf, ich hätte die Arbeit von TRANT O'SHEA über Chlorkalk, als eine fehlerhafte, gar nicht berücksichtigen sollen, muß ich erwidern, daß meine Erwähnung jener Arbeit¹ sich auf vier Zeilen beschränkt, daß ich den groben Fehler, Chlorkalk durch Behandlung mit Alkohol analysieren zu wollen, schon längst² erkannt und durch den Hinweis auf KOLBS Widerlegung³ gekennzeichnet habe, daß ich aber im übrigen ebensowenig davon abzusehen brauchte, die sonstige, für meine Ansicht sprechende, Argumentation O'SHEAS zu erwähnen, als ich es abzulehnen brauche, auch die Arbeit von MLJERS in meinem Sinne zu benutzen. Allerdings sind seine Beobachtungen am besten wieder durch die von mir empfohlene und ja auch von ihm virtuell angenommene ODLINGSche Formel zu erklären; da es aber heut wohl nur sehr wenige Chemiker mehr giebt, die den festen Chlorkalk für ein mechanisches Gemenge von freiem Chlorcalcium mit unterchlorigsaurem Kalk (und Kalkhydrat) halten, so ist es kaum nötig, auf diesen Gegenstand wieder zurückzukommen.

Zürich, 3. Oktober 1892.

¹ *Ann.* 223, 108.

² *Handb. d. Sodaindustrie* 2, 711.

³ *Compt. rend.* 75, 380.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM.

(V. Mitteilung.)

Die sogenannten „Arsenmolybdänsäuren“ und ihre
„Salze“.

Bevor ich im folgenden über die Fortsetzungen meiner bisher in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft¹ mitgeteilten Untersuchungen über die sogenannten komplexen anorganischen Verbindungen berichte, sei der Begriff „komplex“ ausdrücklich festgelegt:

Eine den Ergebnissen moderner chemischer Forschung entsprechende Definition für „komplexe“ Verbindungen und — was hier nicht weniger in Betracht kommt — „Doppelsalze“ hat W. OSTWALD in seiner Arbeit „Zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte“² gegeben.

„Keiner Verbindung zweier Salze oder dergleichen ist der Name eines Doppelsalzes beizulegen, welche andere Reaktionen giebt, als ihre Bestandteile einzeln. In allen diesen Fällen haben sich letztere unzweifelhaft zu einer zusammengesetzteren Verbindung vereinigt, welche neue Ionen bildet und einheitlich aufgefaßt werden muß. So sind Kaliumplatinchlorid und Kaliumchromoxalat sicherlich keine Doppelsalze, sondern Salze zusammengesetzterer Säuren.“ Verbindungen dieser Art sind „komplexe“.

„Echte Doppelsalze“ dagegen „geben in ihren Lösungen dieselben Reaktionen wie ihre Bestandteile. Hierher gehören die Alaune, die Doppelsulfate der Alkali- und Magnesiumreihe, Karnallit und dergleichen.“ —

Diese klaren Definitionen haben uns auch bei der Beurteilung der besprochenen und zu besprechenden Verbindungen zu leiten: Wenn die von allen komplexen Säuren zuerst entdeckten Kiesel- und Phosphorwolframsäuren deswegen diesen Beinamen erhielten, weil die Wolframsäure in ihnen nicht wie sonst durch Säuren fällbar ist, so mag diese Bezeichnung nach der oben gegebenen Definition auch heute noch auf diese Körper zutreffen, nicht aber auf eine

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1505, 1531, 2600; **24**, 1173.

² *Zeitschr. physik. Chem.* **3**, 588.

Anzahl anderer, die, später entdeckt, aus mehreren Säuren und event. Basis bestehen und sich, wie ich dies in den früheren Arbeiten nachgewiesen, unzweifelhaft als „wahre Doppelsalze“ erweisen.

Die Bezeichnung „komplex“ ist für diese Verbindungen gänzlich unangebracht und — freilich mehr in dem Sinne: „kompliziert“ — nur solange beizubehalten, bis durch eingehenderes Studium ihre wahre Natur aufgeklärt worden.

Ich habe mich deswegen bei der Bearbeitung des ausgedehnten Gebietes in der Absicht, dies zu erreichen, von anderen Gesichtspunkten leiten lassen, als dies früher geschehen: „Während“ — es sei gestattet, die gleich in der ersten Arbeit ausgesprochene Grundidee wörtlich zu wiederholen — „bisher bei den meisten einschlägigen Untersuchungen der Schwerpunkt lediglich auf die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen verlegt wurde und man höchstens durch Aufstellung mehr oder minder problematischer Konstitutionsformeln sich ein Bild von dem Aufbau des Moleküls zu verschaffen versuchte“, sollte in den meinigen dadurch die vorliegende Frage geklärt werden, „dafs man in erster Linie die bei der Bildung dieser Körper eintretenden Umsetzungen einer Untersuchung unterzog, um mit Hilfe der beiden Faktoren „Bildungsweise“ und „Zusammensetzung“ der Verbindungen neue Anhaltspunkte zu deren Beurteilung zu gewinnen.“

Als allgemeine Methode zur Herstellung von komplexen Verbindungen kann die Einwirkung einer Säure auf das Salz einer anderen Säure bezeichnet werden:

„So entstehen die Kieselwolframate MARIGNACS¹ aus Kieselsäure, die Phosphorwolframate SCHEIBLERS² aus Phosphorsäure und Wolframat, Bildungsweisen, die sich vollständig mit denen der sauren Salze vergleichen lassen, z. B. mit denen der sauren Wolframate (Parawolframate) und Metawolframate aus Salpetersäure oder Salzsäure und normalen oder sauren Wolframat.

Wie hier neben dem sauren Salze das Nitrat oder Chlorid der betreffenden Base entsteht, mußte auch bei der Bildung „komplexer“ Salze, z. B. der Einwirkung von Kieselsäure auf normales wolframsaures Natron zunächst ein Silikat des Natriums und saures Wolframat entstehen und beide im weiteren Verlauf der Reaktion entweder unter Bildung des komplexen Salzes aufeinander einwirken,

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4], 3, 1.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 5, 801.

oder es mußten außer dem komplexen Salze noch ein oder mehrere saure Salze gebildet werden.

Geht man nun bei derartigen Untersuchungen von zwei Säuren aus, die beide außer normalen Salzen saure Salze zu bilden imstande sind, läßt man z. B. Vanadinsäure einmal auf normale, dann auf saure, schließlich auf metawolframsaure Salze einwirken, so muß man, wenn die obige Überlegung richtig ist, zu ganz verschiedenen Endprodukten gelangen, denn die sich bildenden Zwischenprodukte müssen ja verschiedene sein, und weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage müssen dadurch gewonnen werden, daß man die so erhaltenen Resultate mit denen vergleicht, die erhalten werden, wenn man umgekehrt verfährt, d. h. auf normale oder saure Vanadate Wolframsäure einwirken läßt.

Diese Methode der Untersuchung wird sich zwar überall, aber am leichtesten dann anwenden lassen, wenn die beiden Säuren unlöslich, die Salze derselben jedoch löslich und die verschiedenen Sättigungsstufen derselben gut untersucht sind, was bei dem angeführten Beispiel zutrifft.“ —

Der Unterschied meiner Arbeitsmethode von den bisher üblichen wird am besten an einigen Beispielen klargelegt: Zur Herstellung seiner phosphorwolframsauren Salze kochte GIBBS¹ gemischte Lösungen von neutralem Natriumwolframat und Natriumphosphat in dem Verhältnis, in welchem Wolframsäure und Phosphorsäure in dem zu erwartenden Salze stehen sollten, und neutralisiert hierauf mit Salpetersäure, KEHRMANN² dagegen verfährt so, daß er einfach Natriumwolframat mit vier oder mehr Molekülen Phosphorsäure kocht, wobei unter Umständen nicht weniger als drei verschiedene phosphorwolframsaure Salze entstehen, und MARIIGNAC arbeitete z. B.³ bei der Darstellung seines silicodewolframsauren Ammons derartig, daß Kieselsäurehydrat mit Ammoniumwolframat gekocht und die Lösung unter Zusatz von Ammoniak eingedampft wurde: kurz und gut, sämtlich Methoden, die nicht gestatten, den Reaktionsverlauf zu studieren.

Noch weniger gilt dies in einer von FINKENER angegebenen, von seinen Schülern viel benutzten Methode, die darin besteht, daß, wenn es sich beispielsweise um die Herstellung von arsenmolybdänsauren Salzen handelt, molybdänsaurer Baryt bei Gegenwart einer

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1386.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1805, s. a. *diese Zeitschr.* **1**, 431.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, 83; [4] **3**, 59.

bestimmten Menge Arsensäure durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt wird: Hierdurch entsteht unter Abscheidung von Baryumsulfat die „freie komplexe Säure“, deren „Salze“ nun durch Zufügen einer auf empirischem Wege festgestellten Basismenge gewonnen werden. —

Als selbstverständliche Folge dieser Arbeitsmethoden erscheint nun, einem roten Faden gleich, sich durch sämtliche bisher erschienene Arbeiten hinziehend, die Annahme, daß zu sämtlichen dargestellten Verbindungen auch „freie komplexe Säuren“ gehören müssen, daß also, wenn z. B. „arsenvanadinsäure Salze“ von der Zusammensetzung $R^{\prime\prime}O, V_2O_5, As_2O_5$ und $R^{\prime\prime}O, 2V_2O_5, As_2O_5$ existieren, dies auch für die Säuren, von denen jene sich ableiten lassen: H_2O, V_2O_5, As_2O_5 und $H_2O, 2V_2O_5, As_2O_5$ gelten müsse, eine Ansicht, die zur Annahme einer Unzahl von „komplexen“ freien Säuren führen muß und deren ich selbst vor Beginn meiner Arbeiten war.¹

Die Untersuchung der Einwirkung der Vanadinsäure auf Wolframate und Molybdate, bzw. von Wolframsäure und Molybdänsäure auf Vanadate hat jedoch die vollständige Unhaltbarkeit dieser Auffassung ergeben: Je nach der Sättigungsstufe des Ausgangsproduktes entstehen verschiedene Salze, die außer Basis zwei der Säuren in wechselndem Verhältnis enthalten, aber das qualitative und quantitative Studium von Reaktionsverlauf und -resultat kennzeichnet die Verbindungen fraglos als Doppelsalze von Wolframat, bzw. Molybdaten mit Vanadaten. Es gelang dagegen nicht, die freien sogenannten komplexen Säuren herzustellen.

Dieser Kategorie von bisher als „komplexen Salzen“ bezeichneten Verbindungen schloßen sich, wie früher ausgeführt², fraglos eine große Anzahl anderer an, und wenn auch „die bekannten Salze, die sich von mehr als einer Säure ableiten, in der Regel isomorphe Mischungen sind, deren einzelne Salze und Säuren analog konstituiert sind — z. B. Sulfate, Selenate und Chromate — Perchlorate, Perjodate und Permanganate — während bei den sogenannten komplexen Salzen dies meistens nicht der Fall ist, bzw. verschiedene Sättigungsstufen miteinander verbunden sind, so darf man doch nicht übersehen, daß auch im übrigen bereits Doppelsalze von Säuren

¹ Vergl. die auf meine Veranlassung unternommene Arbeit von ROSENHEIM über Wolframvanadate, *Lieb. Ann.* **251**, 197.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1182.

ungleicher Konstitution — Jodate mit Sulfaten¹ und Chloriden u. s. w. — beschrieben sind, denen sich als bekanntestes wohl das Schweinfurter Grün, arsenig-essigsäures Kupferoxyd, anschliesst.“ —

In seiner interessanten Arbeit *Zur Kenntnis der Doppelsäuren des siebenatomigen Jods*² unterzieht Herr W. C. BLOMSTRAND meine Ansicht über diese und die später zu erwähnenden Verbindungen einer freundlichen Besprechung. Bezüglich dieser von mir aufgestellten Körperklasse teilt er wohl meine Auffassung derselben, vermischt es jedoch, daß ich eine Definition des Begriffes „Doppelsalz“ nicht gegeben. Dies ist allerdings nicht geschehen, aber ich glaube, daß die im vorstehenden zitierte Äußerung und die von mir angewendete Schreibweise für die Körper keinen Zweifel an meiner Auffassung lassen können:

Wenn ich einen Körper, dessen Analyse zu der relativ einfachen Zusammensetzung $2K_2O, 4WO_3, V_2O_5$ führt, infolge seiner Bildungsweise und seines Verhaltens, als $6K_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$, d. h. als $5K_2O, 12WO_3 + K_2O, 3V_2O_5$, also als Doppelsalz von Kaliumparawolframat und -trivanadat auffasse (und nicht, wie bisher üblich als das Kaliumsalz einer zweibasischen nicht-isolierbaren Wolframvanadinsäure $2H_2O, 4WO_3, V_2O_5$), so wollte ich durch diese Schreibweise allerdings das ausdrücken, was Herr BLOMSTRAND voraussetzt: daß wir es hier mit Molekularverbindungen zu thun haben, deren atomistische Erklärung nur für jeden einzelnen beider Bestandteile möglich, für den ganzen Molekülkomplex jedoch z. Zt. undurchführbar ist. Ich sage: „ich wollte“, denn ich werde weiter unten zeigen, wie die Fortsetzung meiner Arbeiten mich zu der Erkenntnis geführt haben, daß es für die „Verbindungen von Salzen zweier Säuren ungleicher Konstitution, die in Lösung die Reaktionen ihrer Komponenten zeigen“, d. h. für die vorliegenden Doppelsalze sehr wohl möglich ist, die beiden getrennten Moleküle zu einem atomistisch geschriebenen Ganzen zu vereinigen und so das Pluszeichen, welches ja in der That meistens bei chemischen Formeln ein großes Fragezeichen bedeutet, zu beseitigen. —

In eine ganz andere Klasse gehören die bisher als „Arsen-
vanadinsäure und Phosphorvanadinsäure“ und deren Salze betrachteten Verbindungen: Für diese führten die Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß nur je eine der sogenannten freien Säuren im Gegensatz

¹ RAMELSBERG, *Pogg. Ann.* 97, 96.

² RAMELSBERG, *Pogg. Ann.* 97, 92.

³ *Diese Zeitschr.* I, 10—50.

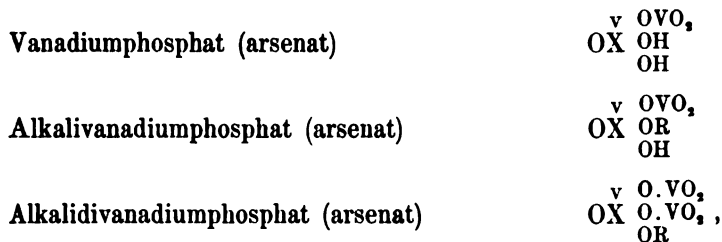
zu früheren Annahmen existiert und überhaupt die folgenden Körper darstellbar waren:



ferner die sog. Purpureovanadate $7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5$ und eine Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel $2R_2O, 2V_2O_5, 3As_2O_5, xaq$, auf welche ich weiter unten gleichfalls zurückkommen werde.

In den aufgeführten Körpern steht, wie ersichtlich, die Molekülzahl beider Säuren in recht einfachem Verhältnis zu einander: Sie sind sämtlich als Salze der Phosphorsäure bezw. Arsensäure aufzufassen, in welchen das Vanadinpentoxyd nicht mehr als Säure, sondern als Basis fungiert. Schreibweise und Bezeichnungsweise sind also die folgenden:

X = P oder As.



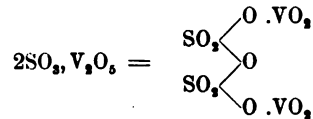
während man früher von der Existenz einer isolierbaren Phosphor- (oder Arsen-) vanadinsäure X_2O_5, V_2O_5 , einer solchen nichtisolierbaren $X_2O_5, 2V_2O_5$, deren jede einbasisch wirken würde, und Salzen dieser gesprochen hatte.

„Analogien für einen derartigen Wechsel in dem Charakter ein und derselben Verbindung, hier des Vanadinpentoxyds, sind ja zahlreich vorhanden. Wie das Aluminiumhydroxyd bald — in den Aluminaten — sich starken Basen gegenüber als schwache Säure, bald — in den Aluminiumsalzen — sich als Basis zeigt, so auch jenes: Wirkt eine Basis auf dasselbe ein, so entstehen Vanadate, mit Säuren dagegen Vanadiumsalze, im vorliegenden Falle Phosphate und Arsenate.

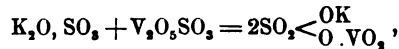
Man sollte daraus schliessen, dafs bei Einwirkung anderer Säuren auf Vanadinsäure deren basischer Charakter gleichfalls zum Ausdruck kommt, und so weist auch schon BERZELIUS darauf hin, dafs verdünnte Salpetersäure Vanadinsäure zu „salpetersaurer Vanadinsäure“ löse, und eine erneute von MÜNZING angestellte Untersuchung der von BERZELIUS aufgefundenen, von FRITZSCHE und GERLAND

weiter erforschten Verbindungen der Vanadinsäure mit der Schwefelsäure läßt auch diese zweifelsohne als Vanadiumsulfate erscheinen. — Als am besten beschrieben können die beiden Körper $V_2O_5, 2SO_3$, „schwefelsaures Vanadinpentoxyd“ genannt, und der als „Doppelsalz“ bezeichnete $K_2O, V_2O_5, 2SO_3 + 6aq$, von MÜNZING als $\left. \begin{matrix} KVO_3 \\ K_2SO_4 \\ V_2O_5, 2SO_3 \end{matrix} \right\} + 9aq$ betrachtet, gelten.

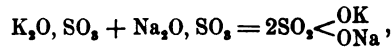
Der erstere ist unzweifelhaft als Vanadiumpyrosulfat



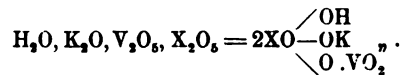
aufzufassen; der letztere, einfacher als dies von MÜNZING geschehen, als Vanadium-Kaliumsulfat betrachtet, also als



entspricht vollständig dem Natrium-Kaliumsulfat

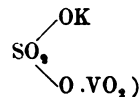


aber auch, was von besonderem Interesse ist, Alkalinadium- — phosphaten, bezw. Arsenaten (P oder As = X):



Bei der Besprechung meiner im obigen wörtlich wiedergegebenen Ansichten über diese Körper hält Herr BLOMSTRAND die durch obige Schreibweise gegebene atomistische Erklärung von z. B. $OP \begin{matrix} OK \\ OVO \\ OH \end{matrix}$

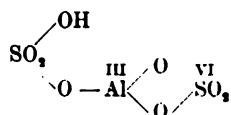
„für vollständig richtig, dafs „andererseits“, fährt er fort, „die Vanadinsäure als Base zu der Phosphorsäure wie im Salze $KO. SO_3. O.VdO$ (nach meiner Schreibweise



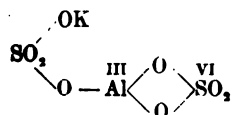
zu der Schwefelsäure betrachtet werden kann (gleichwie im gewöhnlichen Alaunsalz die Thonerde), ist natürlich ganz richtig. Von meinem Standpunkte aus könnte nur bemerkt werden, dafs in diesem Falle der Vanadinsäure ebensowenig wie der Thonerde eine eigentlich selbständige Rolle als Basis zuerkannt werden kann, indem beide als Teile des gemeinschaftlichen Ganzen, des kompliziert

Säureradikals $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{VdO}_2$ und $\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Al} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$, wovon das Alkali gesättigt wird, zu betrachten wären. Hiernach treten beide als integrierende Teile eines Alkalisalzes des vanadinschwefelsauren und aluminiumschwefelsauren Salzes auf.“

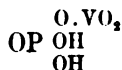
Meines Erachtens muß gerade der Vanadinsäure hier eine selbständige Rolle als Basis zugesprochen werden:¹ Herr BLOMSTRAND hat, wie mir scheint, übersehen, daß ja im Gegensatz zu der von ihm angenommenen hypothetischen Aluminiumschwefelsäure



deren Kaliumsalz



den Alaun darstellen würde, die Verbindung



in freiem Zustande wohl charakterisiert existiert und nicht allein nur als integrierender Bestandteil der Alkaliverbindungen auftritt. Der ganze Komplex (V_2O_5 , P_2O_5) oder P^{OVO_2} ist also nach meiner Ansicht nicht in dem Kalisalze als saurer Bestandteil zu betrachten, etwa wie

CrO_3 in den Chlorochromaten, nein, der Rest der Vanadinsäure VO_2

und K stehen in diesen Verbindungen nicht im gegensätzlichen Verhältnis zu einander, sie spielen vielmehr dieselbe Rolle, indem sie

jede einen Teil der sauren Affinitäten der Phosphorsäure $\text{OP} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ sätt-

¹ Experimentell kann diese Frage vielleicht durch das Studium des Verhaltens hierhergehörender Körper bei der Elektrolyse entschieden werden; ich werde später über Ergebnisse von Versuchen, die in diesem Sinne unternommen sind, berichten.

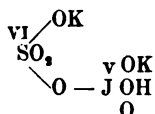
tigen, ebenso wie sich K und Na gleich in dem Salze $\begin{array}{l} \text{OK} \\ \diagup \\ \text{SO}_2 \\ \diagdown \\ \text{ONa} \end{array}$ verhalten.¹ —

Es ist, wie Herr BLOMSTRAND sagt, „durchaus nicht zu bestreiten, daß im Molekül des Vanadiumphosphates zwei Säuren sich befinden,“ aber da diese Säuren nicht, sozusagen, als gleichberechtigte in dem Molekül fungieren, sondern die eine die Wirkung der anderen abschwächt, hat man nun im Gegensatz zu der Ansicht Herrn BLOMSTRANDS ein volles Recht, zu sagen, wie ich dies am Schlusse meiner letzten Arbeit that:

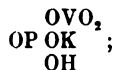
„Die dritte bisher noch nicht besprochene Klasse von „komplexen“ Verbindungen enthält „Salze,“ in denen die Molekülzahlen beider Säuren in sehr ungleichem Verhältnis stehen, für welche auch die sogenannten freien Säuren bekannt sind. Hierher gehören z. B. die Kieselwolframate MARIIGNACS, die Arsenmolybdate, ferner Phosphorwolframate und -molybdate, von denen als bekannteste Verbindung das für die Bestimmung der Phosphorsäure so wichtige Ammoniumphosphormolybdat $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MO}_3$ zu nennen ist.“

¹ Herr BLOMSTRAND findet es ferner „bemerkenswert,“ daß von mir auch Jodate mit Sulfaten zur ersten Klasse, wie ich dies oben wiederholte, gezählt werden, „obgleich das einzig bekannte Kalisalz nach MARIIGNACS, in allem von mir (Bl.) bestätigten Analyse der Formel $\text{KH} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{JO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$ — mutatis mutandis — dem oben als Beispiel der zweiten Klassen angeführten Vanadiumphosphate auf genaueste entspricht.“

Auf das genaueste? Mit nichten! Das Salz, dem nach Herrn BLOMSTRAND die Formel



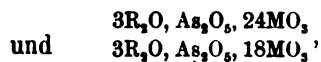
zukommt, entspricht nicht dem Körper



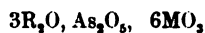
hier ist das Kalium an den Rest der Phosphorsäure gebunden, dort zum Teil an die Schwefelsäure, zum Teil an die Jodsäure, die also beide ihren sauren Charakter behalten und noch Basis zu binden vermögen. Aus diesem Grunde zähle ich auch heute diesen Körper nicht zu der zweiten, sondern der ersten Klasse, fasse ihn also als Doppelsalz $\text{KHSO}_4 + \text{KJO}_3$ auf und werde auch auf ihn noch zurückkommen.

Hier kann man in der That von freien existierenden Säuren, wie ich dies gethan, sprechen, denn im Gegensatz zu dem labilen Verhalten der Phosphor- und Arsenvanadinsäure, die sich schon in wässriger Lösung zersetzen, sind hier Verbindungen, die nur die beiden freien Säuren enthalten, sehr beständig: Unzersetzt, umkrystallisierbar, treiben sie direkt unter Bildung der entsprechenden wieder beständigen Salze aus Chloriden und Nitraten z. B. die Säuren aus und verhalten sich noch in vielen Beziehungen anders, welcher Unterschied mich zu dieser vorläufigen, rein durch äußere Gesichtspunkte gegebenen Einteilung führte. —

Es war von vornherein zu erwarten, daß die Bearbeitung dieses weitaus größten Gebietes mit großen Schwierigkeiten verknüpft sein würde; da nun die Arsensäure sich mit Molybdänsäure und 3 Vol. Basis nicht nur zu



sondern auch zu



verbindet, also neben sehr komplizierten auch einfachere Körper bildet, und dieselben in neuerer Zeit durch PUFÄHL in ebenso sorgfältiger wie erschöpfender Weise untersucht wurden (die Methoden der Darstellung siehe später), schien es am fruchtbarsten, hier den Angriff des Gebietes vorzunehmen. — Ich lasse daher zunächst eine Untersuchung

Über die Einwirkung der Molybdänsäure auf die Arsenate des Kaliums und Natriums.

Von

FELIX MACH

folgen.

Geschichtliches.

Unter den Salzen, „in welchen,“ wie BERZELIUS¹ sagt, „Molybdänsäure Basis ist,“ findet sich neben schwefelsaurer, phosphorsaurer, oxalsaurer, borsaurer, weinsaurer, bernsteinsaurer Molybdänsäure auch das arseniksaure Salz beschrieben, welches, analog den übrigen Verbindungen, durch Digestion von feuchter Molybdänsäure mit

¹ Lehrbuch, 5. Aufl., 3, 1045.

Arseniksäure entsteht, wobei eine farblose Auflösung und ein zitronengelbes basisches Salz entsteht. „Die Auflösung krystallisiert, nachdem sie bis zur Sirupskonsistenz verdunstet worden ist. Wein- geist zersetzt die Krystalle und scheidet einen weissen, flockigen Stoff ab, welchen er gleichwohl späterhin auflöst. Während des Verdunstens wird die Auflösung blau und schieft alsdann nicht mehr bei dem Eintrocknen an.“

Später erwähnt SONNENSCHNEIN¹ hierhergehörende Verbindungen: Er untersuchte den gelben Niederschlag, den Ammoniummolybdat in Phosphaten hervorbringt, und sagt: „Bemerkenswert ist, dafs bei erhöhter Temperatur (100°) die Arseniksäure ebenfalls in molybdänsaurem Ammon einen gelben Niederschlag verursacht, der in seinem Verhalten dem phosphorsäurehaltigen sehr ähnlich ist.“ STRUVE², der den Körper untersuchte, bezeichnet ihn als „Verbindung von fünf- fach molybdänsaurem Ammoniumoxyd, in welchem 7% Arsensäure vorhanden sind“, ein Gehalt, der auch von SONNENSCHNEIN schon angegeben wurde, und SELIGSOHN, ein Schüler des letzteren, giebt ihm die Zusammensetzung $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + 6(\text{H}_2\text{O}, 4\text{MoO}_3)$.

Nach SEYBERTH⁴ entsteht, wenn eine Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniaksalz längere Zeit zum Sieden erhitzt wird, ein sich nach einiger Zeit absetzender, aus kleinen Krystallen bestehender Niederschlag von der Zusammensetzung



Die in heissem Wasser lösliche Verbindung giebt mit überschüssigem Silbernitrat einen hellgelben, mit Baryumchlorid einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung



Eine freie Säure gewinnt er sowohl durch direktes Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure, als auch durch Zersetzen des Ammoniumsalzes mit Königswasser. Die Formel der auf erstem Wege dargestellten ist



und auch die andere Methode soll dasselbe Verhältnis von $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MO}$, ergeben.

¹ Journ. pr. Chem. 53, 339.

² Journ. pr. Chem. 58, 493.

³ Journ. pr. Chem. 67, 470.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 391.

In einer fast gleichzeitig veröffentlichten Untersuchung DEBRAYS¹ wird dem bekannten gelben Ammoniumsalz die Zusammensetzung $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3$ gegeben, aus welchem durch Zersetzen mit Königswasser eine in gelben triklinen Prismen krystallisierende Säure $\text{H}_3\text{AsO}_4, 10\text{MoO}_3 + 12\text{aq}$ — der Wassergehalt bleibt wegen eines Gehaltes an Salpetersäure fraglich — und eine solche $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 6\text{MoO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$ in farblosen rhombischen Prismen erhalten wird. Aus der gelben Säure, die durch Salpetersäure unter Abscheidung von Molybdänsäure und unter Bildung der an Arsensäure reicheren Verbindung zersetzt wird, daher in schlechter Ausbeute entsteht, und mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen von Kaliumsalzen entsteht ein gelbes mikrokrySTALLINISCHES Salz $\text{K}_3\text{AsO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3$.

Die farblose Säure wird dagegen nicht durch Salpetersäure zersetzt und giebt mit Alkalien weisse gelatinöse, in Wasser schwer, in Säuren und Alkalien leicht lösliche Niederschläge. Das Ammoniumsalz hat nach ihm die Zusammensetzung $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + \text{aq}$ und bildet sich auch, wenn eine Lösung von käuflichem molybdänsauren Ammon in verdünnter Salpetersäure mit der berechneten Menge Arsensäure versetzt und längere Zeit auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmt wird, während ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{aq}$, welches gut krystallisiert, auch durch Kochen einer Lösung von Natriumkarbonat mit der berechneten Menge Arsensäure und Molybdänsäure erhalten wird. Dasselbe kann ebenso wie ein entsprechendes Ammoniumsalz aus den gelatinösen Niederschlägen durch Auflösen derselben in der freien Säure erhalten werden.

GIBBS² macht in seinen ausgedehnten Untersuchungen über die komplexen Säuren die folgenden Angaben über „Arsenio-Molybdates“: „Werden Lösungen von Ammoniumarsenat und saurem Ammoniummolybdat ($\frac{1}{3}$ Salz) gemischt, so fällt ein schön weisser, krystallinischer, in kaltem Wasser nahezu unlöslicher, in kochendem unter Trübung löslicher Körper $16\text{MO}_3, \text{As}_2\text{O}_5, 5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 8\text{H}_2\text{O}$ aus.“ Werden die entsprechenden Kaliumsalze gemengt, so entsteht eine ähnliche Fällung und ebenso wirkt Arsensäure auf die Arsenate ein. Diese weissen Verbindungen werden nach GIBBS durch kochende Salpetersäure nicht wesentlich verändert, „aber“ so sagt er, „es ist die Existenz von Verbindungen mit $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1 : 24$ mindestens sehr wahrscheinlich.“

¹ *Compt. rend.* 78, 1408.

² *Amer. Chem. Journ.* 3, 406.

Diese sich grōfstenteils widersprechenden Angaben veranlafste PUF~~AHL~~, in seiner Dissertation *Über die Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze*¹ dieselben eingehend zu untersuchen:

Zur Darstellung der freien Säure verfährt PUF~~AHL~~ nach einer zuerst von R. FINKENER² zur Darstellung der Phosphormolybdänsäuren angegebenen und von seinen Schülern³ weiter benutzten Methode, indem er normales Baryummolybdat in Gegenwart der arsenigen Säure die Molybdänsäure zu bindenden, berechneten Menge Arsensäure mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.⁴

Auf diese Weise stellt er zunächst eine farblose Arsenmolybdänsäure dar, deren Analyse und Verhalten ihn dazu führen, für sie die Formel $H_6As_2O_8, 6MoO_3 + 15H_2O$ anzunehmen, eine Säure, die sich als identisch mit der von DEBBAY erhaltenen erwies.

Seine Versuche, auf diesem Wege auch eine Säure darzustellen, von der sich das bekannte, gelbe Ammonium- und Kaliumsalz $R_6As_2O_8, 24MoO_3 + 12H_2O$ (R für NH_4 und K) ableiten ließe, hatten keinen direkten Erfolg, führten ihn aber zu der Entdeckung einer bis dahin unbekannt, roten Arsenmolybdänsäure, deren Zusammensetzung nach ihm der empirischen Formel $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$ entspricht.

Beide Säuren zeigen in ihren Salzen eine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit, beide verhalten sich gegen viele Reagentien ganz gleich, nur unterscheidet sich die rote Säure von der farblosen durch große Zersetzlichkeit. Oft schon von selbst, sehr leicht durch verdünnte Säuren tritt ein Zerfall in $As_2O_5, 6MoO_3 + 18H_2O$ und

¹ Leipzig, 1888.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 1638.

³ SPRENGER, *Über Phosphorwolframsäure*, Berlin 1880.

FREMERY, *Über Arsenwolframsäure und ihre Salze*, Freiburg 1884.

FERNANDEZ, *Über Arsenvanadinsäuren*, Halle 1886.

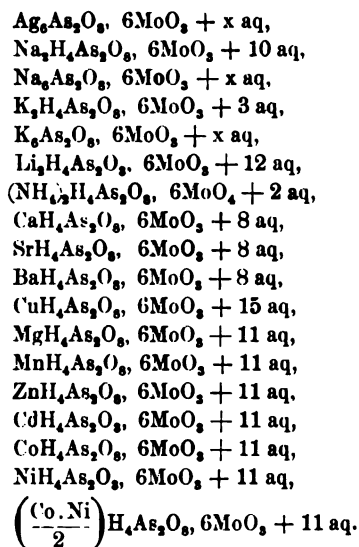
⁴ Dies Verfahren erwies sich bedeutend vorteilhafter als das von DEBBAY angegebene, nach welchem die freie Säure durch Zersetzung eines Gemenges von käuflichem Ammoniummolybdat und der berechneten Menge Arsensäure mittelst Königswasser gewonnen wird.

⁵ Beide Säuren krystallisieren unter geeigneten Bedingungen mit anderem Wassergehalt und anderen Krystallformen: So erhält er von der farblosen Säure eine ebenfalls farblose Modifikation $H_6As_2O_8, 6MoO_3 + 7H_2O$, wenn sie sich aus starker Salpetersäure ausscheidet, und von der roten Säure ein wasserreicheres, in gelben triklinen Krystallen auftretendes Produkt $As_2O_5, 18MoO_3 + 38H_2O$, das sich aus der Mutterlauge bei einer 8° C. nicht übersteigenden Temperatur ausscheidet, doch ebenso wie das zweite Hydrat der farblosen Säure leicht in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

MoO₃ ein. Überschüssige Alkalien und Alkalikarbonate zersetzen beide Säuren leicht.

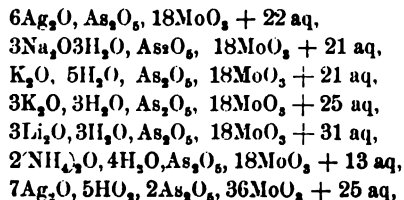
PURFAHL stellt von beiden eine große Reihe von Salzen dar, die er meistens durch Eintragen der berechneten Menge der Oxyde oder Carbonate in die warme Lösung der Säure oder auch durch mehrmaliges Eindampfen der Nitrate oder Acetate in berechneter Menge mit der verdünnten Lösung der Säure erhält:

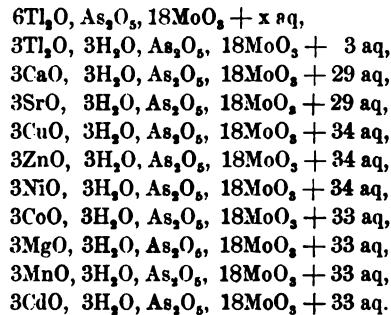
Von Salzen der farblosen Säure beschreibt er:



Das von DEBRAY beschriebene gelatinöse Ammoniumsalz $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + \text{aq.}$ ebenso die nach SEYBERTH 7 Moleküle MoO₃ auf 1 Molekül As₂O₅ enthaltende, farblose Säure konnte PURFAHL nicht erhalten. Der abweichende Molybdänsäuregehalt der letzteren ist nach ihm durch fehlerhafte Methoden SEYBERTHS zu erklären, und die Säure aller Wahrscheinlichkeit nach mit der von DEBRAY und ihm erhaltenen Säure identisch.

Von der roten Säure As₂O₅, 18MoO₃ + 28H₂O beschreibt PURFAHL folgende Reihe von Salzen:



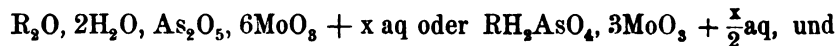


Auf fernere Resultate und Ansichten PUFALHS wird weiter unten zurückgekommen werden. —

Erster Abschnitt.

Verhalten der Kaliumarsenate gegen Molybdänsäure.

Betrachtet man die Formeln der oben beschriebenen Verbindungen, so sieht man, dafs in der Hexareihe, — wie im folgenden die Verbindungen, in denen sich Arsensäure zu Molybdänsäure wie 1 : 6 verhält, genannt werden mögen, — solche vorwalten, in denen ein Molekül Basis vorhanden ist, deren Formel sich schreiben liefsse als



auch in der Achtzehreihe findet sich eine entsprechende Verbindung $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 24\text{aq}$ oder $\text{KH}_2\text{AsO}_4, 9\text{MoO}_3 + 12\text{aq}$. —

Ohne dafs bereits hier darauf eingegangen werden möge, wie diese Verbindungen ihrer Konstitution nach aufzufassen seien, sieht man doch ohne weiteres, dafs in gewissem Sinne einmal drei, das andere Mal neun Moleküle Molybdänsäure zu saurem Kaliumarsenat addiert erscheinen, welche Betrachtungsweise zunächst dazu führte,

A. die Einwirkung von Molybdänsäure auf Monokaliumarsenat zu untersuchen.

Das Monokaliumarsenat wird von den drei Kalisalzen der Arsensäure am leichtesten krystallisiert erhalten. Während die Verbindung K_2HAsO_4 nicht krystallisiert, das Salz K_2AsO_4 erst aus sirupöser Lösung erhalten wird, bildet jenes sich leicht durch Neutralisieren von H_3AsO_4 mit K_2CO_3 oder KOH und kann durch wiederholte, gestörte Krystallisation rein erhalten werden. — Die zur Verwendung kommende Molybdänsäure mufs äufserst fein gepulvert sein. Das käufliche Acidum molybdaenicum purissimum ist häufig, wenn es ammoniakfrei

ist, wie dies für die beabsichtigten Versuche unbedingt erforderlich, stark erhitzt und dann zum Teil krystallinisch geworden. Eine derartige Säure ist selbst nach tagelangem Kochen nicht vollständig in Lösung zu bringen, vielmehr kann nur eine solche verwendet werden, die bei möglichst niedriger Temperatur (ungefähr 340°) ammoniakfrei gemacht ist, deren Reinheit dadurch erkannt wird, daß 5 g in Kalilauge unter Zusatz von Nessler'schem Reagens gelöst werden. Die Prüfung auf andere Verunreinigungen erfolgt durch Sublimation im Luftstrom, wobei die verwendete Säure sich vollständig verflüchtigte.

Alle Kochversuche wurden in Platingefäßen vorgenommen. —

I. Absättigung von KH_2AsO_4 mit MoO_3 .

Kocht man eine Lösung von KH_2AsO_4 mit MoO_3 , so löst sich dieselbe zunächst leicht auf, wobei die Lösung farblos bleibt. Allmählich nimmt diese jedoch einen gelblichen Farbton an, die leichte Löslichkeit der Molybdänsäure läßt nach, und es bedarf fortgesetzten Kochens unter Eintragung sehr kleiner Mengen der Säure, um schließlich zu einem Punkte zu gelangen, wo keine Aufnahme der Säure mehr einzutreten scheint.

Die hierbei durch den Staub der Luft, wohl auch durch die reduzierenden Flammengase hervorgerufene dunkelgrüne bis grünblaue Färbung der Lösung — eine Eigenschaft der sauren Molybdate, die bereits von BERZELIUS beobachtet wurde — wird darauf durch Kochen mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd beseitigt und die nun intensiv gelbe Lösung über Schwefelsäure fraktioniert krystallisiert:

Es schieden sich zunächst eine Reihe von Anschüssen — neun — weißer, stark glänzender, sehr kleiner Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Mutterlauge befreit und auf Thon getrocknet wurden. Unter dem Mikroskop erschienen sie teils würfelförmig, meistens oktaëdrisch.

I. Anschufs: Es gaben:

0.9387 g	Substanz	0.1436 g	K_2SO_4	= 8.26 %	K_2O	}	= 8.21 % K_2O , im Mittel,
0.7547 g	"	0.1169 g	K_2SO_4	= 8.36 "	K_2O		
0.2450 g	"	0.0408 g	Pt	= 8.02 "	K_2O		
0.5005 g	"	0.1185 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$		= 17.56 %	As_2O_5 ,	
1.0815 g	"	0.0757 g	Glühverlust		= 7.00 "	H_2O ,	
			Differenz als		MoO_3	= 67.23 "	MoO_3 .
					100.00		

$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0875 : 0.0764 : 0.4668 : 0.3888 = 1.15 : 1 : 6.11 : 5.08.$

III. Anschufs:		im Mittel
0.6894 g	ergaben 0.1083 g Pt	= 7.57 % K
0.5162 g	0.1303 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.72 pCt. As_2O_5	} = 18.54 %
1.0861 g	0.2688 g $Mg_2As_2O_7$ = 18.36 % As_2O_5	
1.0183 g	0.0680 g Glühverlust	= 6.67 %
		Differenz als MoO_3 = 67.22 %
		100.00

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.0805 : 0.0806 : 0.4668 : 0.3705 = 1 : 1.00 : 5.$$

VIII. Anschuss: Es gaben:

0.7472 g	Substanz 0.1209 g Pt	= 7.79% K_2O ,
0.5443 g	0.1318 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.96% As_2O_5 .
		$K_2O : As_2O_5 = 0.0828 : 0.0780 = 1.06 : 1.$

Es lag also zweifelsohne die Verbindung $K_2O, As_2O_5, + 5H_2O$ vor, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet		Gefunden		
		Anschufs		
		I	III	VIII
K_2O	7.36	8.21	7.57	7.79%
As_2O_5	18.00	17.56	18.54	17.96%
MoO_3	67.60	67.23	67.22	— %
H_2O	7.04	7.06	6.67	— %

Aber die erhaltenen Anschüsse konnten durch die beschriebenen Operationen noch nicht vollständig rein erhalten werden. wurden sämtliche Anschüsse aus siedendem Wasser umkrystallisiert und der aus der schwach gelblich gefärbten Lösung erhaltene Anschufs nach sorgfältigem Waschen mit kleinen Mengen Wassers und Trocknen auf porösem Thon analysiert.

Es ergaben:

0.7151 g	Substanz 0.1075 g Pt	= 7.24% K_2O ,
0.6159 g	0.1538 g $Mg_2As_2O_7$	= 18.52% As_2O_5 ,
1.0297 g	0.0708 g Glühverlust	= 6.87% H_2O ,
		Differenz als MoO_3 = 67.37% MoO_3 .
		100.00

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.0770 : 0.0805 : 0.4678 : 0.3816 = 1 : 1.04 : 6.$$

Das erste bei der Einwirkung der Molybdänsäure KH_2AsO_4 erhaltene Produkt ist also identisch mit dem von PUFÄHL auf ganz anderem Wege erhaltenen Körper $As_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 5H_2O$.

Die erhaltene Mutterlauge läßt sich bis zur Syrupskonzentration konzentrieren, bis sich vereinzelte, farblose, quarzähnliche oder gelbe, rhomboedrische Krystalle ausscheiden, während sich eine undeutlich krystallinische, grüne Masse zurückbleibt.

Die Analyse der hexagonalen, farblosen, zwischen Fließpapier durch Pressen gereinigten und getrockneten Krystalle ergab aus:

0.8155 g Substanz	0.1318 g Pt		= 7.79% K ₂ O.
0.6910 g	"	0.0621 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 6.66% As ₂ O ₅ ,
0.4483 g	"	0.0603 g Glühverlust	= 13.45% H ₂ O,
		Differenz als MoO ₃	= 72.10% MoO ₃ .

100.00

K₂O : As₂O₅ : MoO₃ : H₂O = 0.0829 : 0.0289 : 0.5007 : 0.7472 = 2.868 : 1 : 17.32 : 25.85.

Für die Formel 3K₂O, As₂O₅, 18MoO₃, 26H₂O berechnet ist die prozentische Zusammensetzung 7.89% K₂O, 6.44% As₂O₅, 72.56% MoO₃, 13.10% H₂O.

Demgemäß bildet sich als zweites Produkt bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf KH₂AsO₄ der von PUF_AHL durch Zusatz von 1 Molekül K₂CO₃ zur wässerigen Lösung von 1 Molekül der roten Arsenmolybdänsäure As₂O₅, 18MoO₃ + 28H₂O erhaltene Körper 3K₂O, As₂O₅, 18MoO₃ + 26H₂O.

Die Analyse der gelben, rhomboëdrischen Krystalle, welche durch Abtupfen mit Fließpapier gereinigt wurden, führte zu folgenden Ergebnissen:

0.8076 g Substanz	0.0488 g Pt		= 2.91% K ₂ O,
0.4974 g	"	0.0485 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 7.25% As ₂ O ₅ }
0.8704 g	"	0.0809 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 6.89% As ₂ O ₅ }
0.9916 g	"	0.1334 g Glühverlust	= 13.45% H ₂ O }
0.4278 g	"	0.0579 g Glühverlust	= 13.53% H ₂ O }
		Differenz als MoO ₃	= 76.54% MoO ₃ .

100.00

K₂O : As₂O₅ : MoO₃ : H₂O = 0.0309 : 0.0307 : 0.5315 : 0.7494 = 1.006 : 1 : 17.31 : 24.41.

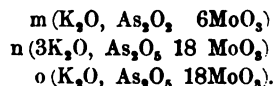
Für die Formel K₂O, As₂O₅, 18MoO₃, 25H₂O berechnet ist die prozentische Zusammensetzung 2.79% K₂O, 6.79% As₂O₅, 77.00 MoO₃, 13.37% H₂O.

Es entsteht also als drittes Produkt der von PUF_AHL ebenfalls durch Eintragung von K₂CO₃ in die wässerige Lösung der Säure As₂O₅, 18MoO₃ + 28H₂O (im Verhältnis von 1 Molekül zu 1 Molekül Säure) gewonnene Körper K₂O, As₂O₅, 18MoO₃ + 28H₂O.

Die schliesslich verbleibende, zu einer dunkelgrünen Masse — infolge eingetretener Reduktion — erstarrte Mutterlauge enthält grosse Mengen Molybdänsäure neben Arsensäure. In ihr ist, wie später nachgewiesen wird, die rote Säure As₂O₅, 18MoO₃ + 28H₂O vorhanden: —

Dafs in der Mutterlauge eine an Molybdänsäure sehr reiche Verbindung vorhanden war, ergibt sich schon aus den oben mitgetheilten Resultaten.

Aus $y(K_2O, As_2O_5) + xMoO_3$ scheiden sich nacheinander aus



Demgemäß muß freie Arsensäure oder, falls MoO_3 auf As_2O_5 einwirkt, was, wie später gezeigt wird, der Fall ist, freie Arsenmolybdänsäure entstehen. —

Um festzustellen, in welchem Verhältnis Molybdänsäure und arsensaures Kali in der nach dem Kochen erhaltenen Lösung, bevor eine Krystallisation eintrat, stehen, wurde eine beliebige Menge KH_2AsO_4 mit Molybdänsäure bis zur Sättigung gekocht, die Lösung vom Rückstande abfiltriert und in derselben das Verhältnis der Komponenten bestimmt.

Es ergaben 100 ccm nach dem Glühen und Schmelzen mit Na_2WO_4 einen Rückstand von 2.7141 g.

100 ccm ergaben	0.1927 g K_2SO_4	= 0.1041 g K_2O ,
100 ccm	" 0.3104 g $Mg_2As_2O_7$	= 0.2303 g As_2O_5 ,
25 ccm	" 0.0776 g $Mg_2As_2O_7$,	
	also 0.3104 g.	
	Differenz als MoO_3	= 2.3798 g MoO_3 .

2.7141 g

Es verhalten sich $K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.00110 : 0.00100 : 0.0165$
 $= 1.1 : 1 : 16.52$.

Es wurden also auf 1 Molekül KH_2AsO_4 ca. 8 Moleküle MoO_3 aufgenommen.

Dasselbe Verhältnis wurde erhalten, als arsensaures Kali mit Molybdänsäure im Verhältnis von 1 Molekül zu 24 Molekülen MoO_3 im verschlossenen Rohr auf 240° mehrere Stunden erhitzt wurde. Hierbei ging bei weitem nicht die gesamte Molybdänsäure in Lösung.

Die Krystallisation der Lösung ergab die oben erwähnten Produkte.

Ein dritter Versuch, bei welchem die MoO_3 in sehr geringen Anteilen eingetragen und äußerst lange gekocht wurde, ergab das Verhältnis $K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.91 : 1 : 17.8$.

Es können daher bei besonders sorgfältigem Kochen des sauren Kaliumarsenats mit Molybdänsäure 18 Moleküle MoO_3 in Lösung gebracht werden, und es bilden sich hierbei die Verbindungen $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$, $3K_2O As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$, $K_2O As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$, $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$. —

Da nun beim Eintragen der Molybdänsäure die Lösung zunächst farblos bleibt, sodann gelb wird, zeigte schon die Farbenänderung an, daß je nach der Menge der angewendeten Molybdänsäure verschiedene Endprodukte entstehen werden.

Um nun die Abhängigkeit der Natur der entstehenden Verbindungen von der Menge der angewendeten Molybdänsäure festzustellen, wurde zunächst

II. Die Einwirkung von 1 Mol. ($K_2O, As_2O_5, 2H_2O$) auf 6 Mol. MoO_3 untersucht. Hierbei mußte glatte Bildung der Verbindung $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5aq$ erwartet werden. Gemäß der Gleichung: $2KH_2AsO_4 + 6MoO_3 + xaq = K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + (x + 2)aq$ erfordern 360 Gewichtsteile KH_2AsO_4 864 Gewichtsteile MoO_3 . Dementsprechend wurden 9 g KH_2AsO_4 in Wasser gelöst und in die siedende Lösung ganz allmählich 21.6 g MoO_3 , die sich bis auf einen unwägbaren Rückstand löste, eingetragen. Die Lösung war nur ganz schwach gelblich und ergab unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge infolge von Reduktion grün gefärbter Mutterlauge nur mikrokristallinisches Pulver von der Zusammensetzung: $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$.

Es war somit nachgewiesen, daß in der That bei der Absättigung von KH_2AsO_4 durch MoO_3 , sobald 6 Moleküle MoO_3 auf 1 Molekül KH_2AsO_4 zur Einwirkung kommen, lediglich die Verbindung $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ entsteht, und es mußten die übrigen, bei diesem Versuche erhaltenen Verbindungen durch weitergehende Einwirkung der Molybdänsäure auf die zunächst gebildete Verbindung $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ entstanden sein, eine Annahme, die in dem folgenden Versuche ihre Bestätigung fand.

III. Absättigung von $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5H_2O$ mit Molybdänsäure.

Das Salz wurde bis zur Sättigung mit Molybdänsäure gekocht, die zurückbleibende Molybdänsäure abfiltriert und in der klaren Lösung das Verhältnis bestimmt.

25 ccm	ergaben	0.2183 g	Rückstand,	
100 ccm	"	0.0591 g	K_2SO_4 , also 25 ccm	0.0146 g K_2SO_4
				= 0.0079 g K_2O ,
25 ccm	"	0.0219 g	$Mg_2As_2O_7$, also 25 ccm	} = 0.0166 g As_2O_5 ,
	"	0.0219 g	$Mg_2As_2O_7$ = 0.0162 g As_2O_5	
100 ccm	"	0.0922 g	$Mg_2As_2O_7$, also 25 ccm	
	"	0.0230 g	$Mg_2As_2O_7$ = 0.0171 g As_2O_5	
			Differenz als MoO_3	= 0.1938 g MoO_3 .
				0.2183 g.

Es ergibt sich also das Verhältnis:

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.0000837 : 0.0000722 : 0.001346 = 1.17 : 1 : 18.6$$

Da das Salz $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser löslich ist, ist dieser Versuch nicht angenehm durchzuführen. Verdunsten der Lösung erhält man die hexagonalen, farblosen Krystalle der Verbindung $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$, sowie gelben, rhomboedrischen Krystalle der Verbindung $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3, 25\text{H}_2\text{O}$, und da das Verhältnis von $\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$ in der Verbindung wie 1 : 1 : 18 gefunden wurde, mußte auch freie Säure As_2O_5 , 1 Teil in der Mutterlauge verblieben sein. Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, daß es gelingt, die Verbindung $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ vollständig durch Kochen mit Molybdänsäure in die Krystalle der Verbindung überzuführen. —

Das Ergebnis dieser Versuche legte die Frage nahe, ob, wie die Endprodukte des Kochens von KH_2AsO_4 mit Molybdänsäure aus Zwischenprodukten entstehen, die bei weiterem Kochen zu Krystallen werden, nicht auch der Körper $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ durch Einwirkung von 6 Molekülen MoO_3 auf 1 Molekül $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$ ohne Nebenprodukte entsteht, sich in Krystalle verbinden, die in ihrer Zusammensetzung zwischen $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$ und $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ liegen?

Zur Beantwortung derselben mußten systematisch Kochversuche mit wechselnden Mengen Molybdänsäure angestellt werden:

IV. $\text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$.

Als gemäß diesem Molekularverhältnis 14.7 g KH_2AsO_4 und 5.88 g MoO_3 gekocht wurden, wurde letztere in starker Verdünnung bis auf eine minimale, stets durchs Filter gehende Trübung gelöst. Beim Erkalten der Lösung schied sich plötzlich eine beträchtliche Menge eines weissen, käsigen Körpers aus, der abgeseiht und auf Thon an der Luft getrocknet wurde, was unter Bildung von Sprüngen sehr rasch vor sich ging.

Es ergaben:

0.5137 g	Substanz	0.1709 g	Pt	=	16.03%	K_2O ,
0.3206 g	"	0.0639 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$,	=	14.78%	As_2O_5 ,
0.2379 g	"	0.0386 g	Glühverlust	=	16.22%	H_2O ,
			Differenz als MoO_3	=	52.97%	MoO_3 .
					100.00	

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.170 : 0.064 : 0.360 : 0.901 = 2.65 : 1 : 5.62 :$$

Aus der eingedampften Mutterlauge schied sich ein äufserlich ähnliches Produkt aus, welches nach gleicher Behandlung ergab:

In 0.2252 g Substanz	0.0831 g Pt	= 17.78% K ₂ O,
" 0.2726 g "	0.0817 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 22.23% As ₂ O ₅ ,
" 0.4979 g "	0.0485 g Glühverlust	= 9.74% H ₂ O,
	Differenz als MoO ₃	= 50.25% MoO ₃ .
		100.00

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.189 : 0.096 : 0.349 : 0.541 = 1.97 : 1 : 3.635 : 5.58$$

Der geringe Rest der Mutterlauge gab mit Alkohol einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der nur wenig Molybdänsäure enthielt:

0.1705 g Substanz	ergaben 0.0914 g Pt	= 25.83% K ₂ O
0.4501 g "	" 0.3622 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 59.70% As ₂ O ₅
0.2603 g "	" 0.0281 g Glühverlust	= 10.79% H ₂ O
	Differenz als MoO ₃	= 3.68% MoO ₃
		100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.2748 : 0.2595 : 0.0255 : 0.5994 = 10.77 : 10.17 : 1 : 23.50$$

$$= 1.05 : 1 : 0.098 : 2.31.^1$$

Das alkoholische, molybdänfreie Filtrat, schliesslich über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet, ergab eine sirupöse Flüssigkeit, die nicht krystallisieren wollte. Mit Wasser aufgenommen und auf 200ccm verdünnt, ergaben:

25ccm 0.0314 g Pt	= 0.0151 g K ₂ O,
25ccm 0.2290 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 0.1699 g As ₂ O ₅ .

Es verhalten sich: K₂O : As₂O₅ = 0.00016 : 0.00073 = 1 : 4.56.

Es entstehen also in diesem Falle weisse, amorphe, bis dahin unbekannte Produkte von wechselnder Zusammensetzung, deren Natur später erörtert werden soll; es zeigt ferner die Analyse der alkoholischen Fällung und der sirupösen Mutterlauge, dass neben unangegriffenem, arsensaurem Kali freie Arsensäure in derselben vorhanden ist, somit bei der Einwirkung von 1 Molekül MoO₃ auf 2 Moleküle KH₂AsO₄ nicht alles arsensaure Kali mit Molybdänsäure in Wechselwirkung tritt, und bei dieser Arsensäure frei gemacht wird.

¹ Also ein Verhältnis, das mit der Zusammensetzung des Monokaliumarsenats gut übereinstimmt.

V. Einwirkung von 2 Molekülen KH_2AsO_4 auf 2 Moleküle MoO_3 .

A. 14.9 g KH_2AsO_4 und 11.7 g MoO_3 .

Die in diesem Falle angewendete Lösung des Kalisalzes etwas konzentrierter wie bei dem vorigen. Unter leichter Lösung der Molybdänsäure entstand eine starke, weisse, amorphe Trübung, die beim Erkalten, die sich nach 24 Stunden absetzte und nach demmaligem Dekantieren mit kaltem Wasser auf Thon getrocknet wurde.

Analysenergebnisse:

0.1954 g Substanz	ergaben	0.0611 g Pt	= 15.07% K_2O ,
0.2499 g	"	0.0230 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$	= 6.89% As_2O_5 ,
0.3092 g	"	0.0139 g Glühverlust	= 4.49% H_2O ,
			Differenz als MoO_3 = 73.55% MoO_3 ,
			100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1603 : 0.299 : 0.5107 : 0.2494$$

$$= 5.361 : 1 : 17.08 : 8.34.$$

Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nochmals eine weisse Abscheidung, die nach dem Absaugen auf Thon getrocknet wurde.

Die Analyse ergab:

				Im Mittel
In 0.3666 g Subst.	0.1150 g Pt	= 15.12% K_2O	}	= 14.97% K_2O ,
" 0.4280 g	" 0.1313 g Pt	= 14.82% K_2O		
" 0.3853 g	" 0.0912 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.56% As_2O_5	}	= 17.64% As_2O_5 ,
" 0.2312 g	" 0.0552 g $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.71% As_2O_5		
" 0.5252 g	" 0.0706 g Glühverlust	= 13.44% H_2O	}	= 13.78% H_2O ,
" 0.5028 g	" 0.0710 g Glühverlust	= 14.12% H_2O		
		Differenz als MoO_3 = 53.61% MoO_3 ,		
				100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1592 : 0.0767 : 0.3722 : 0.7655$$

$$= 2.075 : 1 : 4.83 : 9.98.$$

Das Filtrat konnte nun ohne weitere Ausscheidung amorpher Massen konzentriert werden. Als es fast bis zur Sirupkonsistenz eingedampft war, schieden sich neben konzentrierter Schwefelsäure in Halbkugeln von 6 mm Durchmesser gruppierte, an der Haftfläche seidenglänzende Nadeln aus, die schon äußerlich homogen aussahen. Da dieselben sehr viel Mutterlauge einschlossen wurden sie fein zerrieben, die Lauge aus dem erhaltenen Bismut möglichst abgesaugt und der Rückstand auf Papier getrocknet.

				Im Mittel
0.4328 g	ergaben 0.1138 g Pt	= 12.67% K ₂ O	}	= 12.47% K ₂ O,
0.5903 g	" 0.1500 g Pt	= 12.26% K ₂ O		
0.3673 g	" 0.1642 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 33.17% As ₂ O ₅		
0.7819 g	" 0.3418 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 32.41% As ₂ O ₅		
0.5038 g	" 0.0587 g Glühverlust	= 11.65% H ₂ O		
0.5089 g	" 0.0594 g Glühverlust	= 11.67% H ₂ O	}	= 11.66% H ₂ O,
Differenz als MoO ₃				
				100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1316 : 0.1425 : 0.2991 : 0.6477$$

$$= 1 : 1.083 : 2.27 : 4.92.$$

Der Rest der Mutterlauge enthielt nur noch wenig Molybdän-säure. Aus der sirupdicken Lösung schieden sich noch einzelne, büschelförmig gruppierte Nadeln aus. Die davon abgegossene Lösung erwies sich molybdänfrei; sie wurde zur Bestimmung des Verhältnisses der in ihr enthaltenen Komponenten mit Wasser aufgenommen und auf 100 ccm verdünnt.

Es ergaben:

$$25 \text{ ccm } 0.1810 \text{ g Pt} = 0.0872 \text{ g K}_2\text{O}.$$

$$25 \text{ ccm } 0.5793 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.4298 \text{ g As}_2\text{O}_5.$$

$$\text{Es verhält sich also: K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 = 0.00092 : 0.00186 = 1 : 2.02.$$

B. 50.0 g KH₂AsO₄ und 39.8 g MoO₃.

Die beim Kochen nur wenig getrübe Lösung schied beim Erkalten voluminöse, weisse, käsige Massen aus, die abgesogen und auf Thon getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

$$\text{In } 0.4015 \text{ g Substanz } 0.1154 \text{ g Pt} = 13.85\% \text{ K}_2\text{O},$$

$$\text{in } 0.2770 \text{ g } \dots 0.0305 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 8.16\% \text{ As}_2\text{O}_5,$$

$$\dots 0.4789 \text{ g } \dots 0.0715 \text{ g Glühverlust} = 14.93\% \text{ H}_2\text{O},$$

$$\text{Differenz als MoO}_3 = 63.06\% \text{ MoO}_3,$$

100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1473 : 0.0354 : 0.4379 : 0.8295$$

$$= 4.16 : 1 : 12.37 : 23.43.$$

Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen nochmals eine grössere Menge des weissen Körpers, der, wie beschrieben, behandelt wurde.

Analysenergebnisse;

$$0.6953 \text{ g Substanz ergaben } 0.2187 \text{ g Pt} = 15.16\% \text{ K}_2\text{O},$$

$$0.3220 \text{ g } \dots \dots 0.0853 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 19.65\% \text{ As}_2\text{O}_5,$$

$$0.5406 \text{ g } \dots \dots 0.0647 \text{ g Glühverlust} = 11.96\% \text{ H}_2\text{O},$$

$$\text{Differenz als MoO}_3 = 53.23\% \text{ MoO}_3,$$

100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1612 : 0.0854 : 0.3696 : 0.6644$$

$$= 1.887 : 1 : 4.327 : 7.779.$$

Die nun verbleibende Mutterlauge ergab nach genügender Konzentration neben den oben beschriebenen kugelförmigen Gebilde auch wenige, isoliert ausgebildete Nadeln derselben Verbindung, die zusammen umkrystallisiert werden, wobei sich zuerst eine geringe weiße Trübung absetzte, hierauf die in kleinen Halbkugeln angeordneten Krystalle sich ausschieden, die zerrieben, abgesaugt und getrocknet wurden.

0.2835 g Substanz	ergaben	0.0724 g Pt	= 12.30% K_2O ,
0.3893 g	"	0.1650 g $Mg_3As_2O_7$	= 31.44% As_2O_5 ,
0.4782 g	"	0.0590 g Glühverlust	= 12.34% H_2O ,
		Differenz als MoO_3	= 43.92% MoO_3 ,
			100.00.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1308 : 0.1371 : 0.3050 : 0.6855$$

$$= 1 : 1.048 : 2.33 : 5.24.$$

Der Rest der Lösung ergab einzelne Nadeln in nicht erstarrender sirupöser Flüssigkeit. Die Mutterlauge selbst schied ebenfalls einzelne, büschelförmig gruppierte Nadeln aus, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Abpressen befreit und analysiert wurde

Die Analyse ergab:

In 0.5507 g Substanz	0.1440 g Pt	= 12.60% K_2O
in 0.4646 g	0.2011 g $Mg_3As_2O_7$	= 32.11% As_2O_5
" 0.4620 g	0.0604 g Glühverlust	= 42.22% MoO_3
		100.00.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1341 : 0.1396 : 0.2936 : 0.7261$$

$$= 1 : 1.041 : 2.18 : 5.41.$$

Schließlich erstarrte die Mutterlauge nach längerem Stehen neben konzentrierter Schwefelsäure zu einer strahligen, eiblumartigen Masse, die nur wenig Molybdänsäure enthielt, stark sauer reagierte und sehr hygroskopisch war. Beim Stehen an der Luft witterten blumenkohlartige, weiße Gebilde aus. —

C. 90 g KH_2AsO_4 und 72 g MoO_3 .

Die Molybdänsäure löste sich wieder bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wurde, glatt auf. Die Lösung wurde langsam eingedampft, und dadurch wurden vier grössere Fraktionen des weissen Pulvers erhalten.

Analysenergebnisse :

Fraktion	An-gewendete Substanz	Erhalten		Molekular-verhältnis	
			%		
I.	0.6109 g	0.1465 g Pt	11.55 K ₂ O	0.1228	1.811
	0.5782 g	0.1225 g Mg ₂ As ₂ O ₇	15.71 As ₂ O ₅	0.0683	1
	0.6120 g	0.1140 g Glühverlust	18.62 H ₂ O	1.0344	15.14
		Differenz als MoO ₃	54.12 MoO ₃	0.3758	5.505
II.	0.6043 g	0.1837 g Pt	14.69 K ₂ O	0.1562	2.33
	0.7684 g	0.1596 g Mg ₂ As ₂ O ₇	15.41 As ₂ O ₅	0.0670	1
	0.6754 g	0.1404 g Glühverlust	20.79 H ₂ O	0.1550	17.23
		Differenz als MoO ₃	49.11 MoO ₃	0.3410	5.09
III.	0.7391 g	0.1869 g Pt	12.18 K ₂ O	0.1296	1.95
	0.8337 g	0.1719 g Mg ₂ As ₂ O ₇	15.29 As ₂ O ₅	0.0665	1
	0.5967 g	0.1522 g Glühverlust	25.50 H ₂ O	1.4166	21.30
		Differenz als MoO ₃	47.02 MoO ₃	0.3265	5.09
IV.	0.6012 g	0.1694 g Pt	13.58 K ₂ O	0.1444	2.01
	0.0500 g	0.2338 g Mg ₂ As ₂ O ₇	16.51 As ₂ O ₅	0.0718	1
	0.1936 g	0.0408 g Glühverlust	21.07 H ₂ O	1.1705	16.80
		Differenz als MoO ₃	48.84 MoO ₃	0.3392	4.676

Nach dem Ausfallen des weissen Produktes bildeten sich wieder die kugelförmig gruppierten Nadeln, die zur Analyse nach Möglichkeit durch Zentrifugieren von der anhaftenden Mutterlauge befreit und zwischen Fließpapier getrocknet wurden.

0.5407 g Subst. ergaben	0.1435 g Pt	= 12.79% K ₂ O	} = 12.83% K ₂ O,
0.6094 g "	0.1626 g Pt	= 12.86% K ₂ O	
1.1889 g "	0.5316 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 33.17% As ₂ O ₅	} = 32.90% As ₂ O ₅ ,
0.6692 g "	0.2944 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 32.64% As ₂ O ₅	
0.5706 g "	0.0668 g Glühverlust	= 11.70% H ₂ O,	
	Differenz als MoO ₃	= 42.57% MoO ₃	
		100.00	

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1365 : 0.1430 : 0.2886 : 0.6500$$

$$= 1 : 1.047 : 2.11 : 4.76.$$

Hierauf krystallisierten wieder die einzelnen, büschelförmig gruppierten Nadeln, deren Analyse ergab

In	0.3333 g Substanz	0.0879 g Pt	= 12.71% K ₂ O,
in	0.5063 g "	0.2242 g Mg ₂ As ₂ O ₇	= 32.87% As ₂ O ₅ ,
"	0.8886 g "	0.1043 g Glühverlust	= 11.74% H ₂ O,
		Differenz als Mo ₃	= 42.68% MoO ₃ , 100.00.

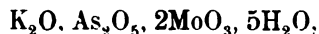
Die Mutterlauge zeigte nach längerem Stehen im Vacuum-exsiccator in zäher Flüssigkeit wieder die der freien Arsensäure

eigenen, eisblumenartigen Gebilde, welche nur noch ganz geringen Mengen Molybdänsäure enthielten.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 verläuft also der Prozess anders wie bei Einwirkung von 1 Molekül MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 . Zuerst treten hier ebenfalls die weissen, amorphen Produkte von stets wechselnder Zusammensetzung auf, daneben zeichnen sich auch unangegriffenes arsensaures Kali und gebildete freie Arsensäure (s. Versuch A.), aber ausserdem entsteht eine neue, bis jetzt gänzlich unbekanntes Verbindung, deren Analyse die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate ergibt.

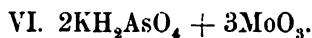
Produkt erhalten aus	Versuch No.	Prozentische Zusammensetzung				Molekularverhältnis		
		K_2O	As_2O_5	MoO_3	H_2O	K_2O	As_2O_5	MoO_3
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 14.7g + 11.7g } Kugeln	V A	12.47	32.79	43.08	11.66	1	1.083	2.27
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 50g + 39.8g } Kugeln	V B	12.30	31.44	43.92	12.34	1	1.048	2.331
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 50g + 39.8g } einz. Nadeln	V B	12.60	32.11	42.22	13.07	1	1.041	2.18
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 90g + 72g } Kugeln	V C	12.83	32.90	42.57	11.70	1	1.047	2.11
$2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{MoO}_3$ 90g + 72g } einz. Nadeln	V C	12.71	32.87	42.68	11.74	1	1.057	2.193

Wie ersichtlich, entspricht das Molekularverhältnis fast genau der Formel:



welche verlangt 13.39% K_2O , 32.76% As_2O_5 , 41.03% MoO_3 und 12.82% H_2O .

Es ist natürlich, dass die erhaltenen Werte nicht besser mit den berechneten übereinstimmen, da es schwer gelingt, die letzten Reste der anhaftenden Mutterlauge zu entfernen, wodurch der Kaligehalt etwas niedriger, der aus der Differenz bestimmte Molybdänsäuregehalt aber zu hoch ausfällt. —



Es wurden angewandt 18g KH_2AsO_4 und 21.6g MoO_3 . N

kurzem Kochen löste sich die Molybdänsäure bis auf einen geringen Bodensatz, der abfiltriert wurde.

Die Lösung ergab nach genügendem Konzentrieren wieder das voluminöse weisse Produkt.

0.3776 g	Substanz	ergaben	0.0888 g	Pt	= 11.33 %	K ₂ O,
0.4892 g	"	"	0.1156 g	Mg ₂ As ₂ O ₇	= 17.53 %	As ₂ O ₅ ,
0.4521 g	"	"	0.1182 g	Glühverlust	= 26.14 %	H ₂ O,
				Differenz als MoO ₃	= 45.00 %	MoO ₃ ,
						100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1205 : 0.0760 : 0.3125 : 1.4522 = 1.585 : 1 : 4.11 : 19.10.$$

Das Filtrat schied nach längerem Stehen neben Schwefelsäure nochmals wenig weisses Pulver aus, sodann wiederholt Gemenge von amorphem Pulver mit vereinzelt Nadeln und schliesslich Anschüsse, welche ebenfalls augenscheinlich Gemenge verschiedener Krystalle waren, aus denen sich jedoch durch Umkrystallisieren keine homogenen Verbindungen isolieren liessen. Nur soviel liess sich mit Sicherheit durch den mikroskopischen Befund erkennen, dass die Bildung der Hexaverbindung K₂O, As₂O₅, 6MoO₃ + 5H₂O auftrat. Eine sirupöse Mutterlauge bildete sich hierbei nicht mehr. —

VII. 2KH₂AsO₄ + 4MoO₃.

Es kamen zur Anwendung 18 g KH₂AsO₄ und 28.8 g MoO₃. Beim Kochen trat langsam Lösung ein, hierauf nach dem Eindampfen wieder die weisse Fällung, die, wie üblich, behandelt wurde.

0.8757 g	Substanz	ergaben	0.2738 g	Pt	= 15.07 %	K ₂ O,
0.5255 g	"	"	0.0580 g	Mg ₂ As ₂ O ₇	= 8.18 %	As ₂ O ₅ ,
0.5792 g	"	"	0.0212 g	Glühverlust	= 3.66 %	H ₂ O,
				Differenz als MoO ₃	= 73.09 %	MoO ₃ ,
						100.00.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1603 : 0.0355 : 0.5075 : 0.2033 = 4.515 : 1 : 14.29 : 5.72.$$

Hierauf schieden sich aus der Mutterlauge Gemenge aus, die aus dem weissen Pulver und dem Hexasalz bestanden, worauf neben letzterem vereinzelt Nadeln auftraten. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde zunächst das Hexasalz, rein erhalten, sodann beim Verdunsten neben Schwefelsäure die kugelförmig gruppierten Nadeln und schliesslich homogene einzelne Nadeln. Eine sirupöse Mutterlauge hinterblieb hier ebenfalls nicht. Hier bildeten sich weit grössere Mengen des Hexasalzes, als bei VI. —

Ein Versuch mit 5 Molekülen MoO₃ wurde nicht angestellt. —

	Berechnet:		Gefunden in:	
			IV 2	V B 2
2K ₂ O	188	18.91	16.69	17.22 %
As ₂ O ₅	230	23.14	24.63	22.32 "
4MoO ₃	576	57.95	55.67	60.46 "
	994	100.00	99.99	100.00 %. ¹

Wie aus dem Umkrystallisationsversuch hervorgeht, sind die weissen Körper leicht durch Wasser zersetzbar: Unter Berücksichtigung dieser Thatsache und des Umstandes, dass bei wenig verschiedenen Löslichkeit derselben auch Gemenge vorgelegt haben können, lassen sich die Versuchsergebnisse nun, wie folgt darstellen:

Ver- such	E s		
	aus	1	2
IV	K ₂ O, As ₂ O ₅ + MoO ₃	3K ₂ O, As ₂ O ₅ , 6MoO ₃	2K ₂ O, As ₂ O ₅ , 4MoO ₃
VA	K ₂ O, As ₂ O ₅ + 2MoO ₃	5K ₂ O, As ₂ O ₅ , 16MoO ₃	2K ₂ O, As ₂ O ₅ , 5MoO ₃
VB	K ₂ O, As ₂ O ₅ + 2MoO ₃	5K ₂ O, As ₂ O ₅ , 16MoO ₃	2K ₂ O, As ₂ O ₅ , 4MoO ₃
VC	K ₂ O, As ₂ O ₅ + 2MoO ₃	1.79K ₂ O, As ₂ O ₅ , 5.51MoO ₃ ¹	5K ₂ O, 2As ₂ O ₅ , 10MoO ₃
VI	K ₂ O, As ₂ O ₅ + 3MoO ₃	1.58K ₂ O, As ₂ O ₅ , 4.10MoO ₃ ¹	K ₂ O, As ₂ O ₅ , 2MoO ₃ + 1
VII	K ₂ O, As ₂ O ₅ + 4MoO ₃	5K ₂ O, As ₂ O ₅ , 16MoO ₃	K ₂ O, As ₂ O ₅ , 2MoO ₃ + 1

¹ Für die meisten der durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen finden sich in der That bereits Analoga vor:

Der Verbindung 2K₂O, As₂O₅, 5MoO₃ entspricht ein bei der Einwirkung Molybdänsäure auf Phosphate entstehender, später zu beschreibender krystallisierter Körper.

Der Körper 3K₂O, As₂O₅, 6MoO₃ ist von PUFÄHL (l. c.) beschrieben durch Eintragen von Kaliumkarbonat in die Lösung der farblosen Arsenmolybdänsäure erhalten.

Die Verbindung 5K₂O, As₂O₅, 10MoO₃ entspricht einer von GIBBS erhaltenen Verbindung, die als weisse, krystallinische Ausscheidung entsteht, wenn Ammoniumphosphat in heissem Wasser gelöst und Molybdänsäure in kleinen Portionen hinzugefügt, also ganz so verfahren wird, wie oben für das Kalisalz beschrieben.

Auch für den Körper 5K₂O, As₂O₅, 16MoO₃ ist ein Analogon vorhanden, nämlich wieder die entsprechende Ammoniumverbindung, die nach GIBBS durch Vermischen von Lösungen von Ammoniummolybdat und Ammoniumarsenat entsteht und später besprochen werden wird.

Als neue Verbindung ohne Analoga dürfte nur der Körper 2K₂O, As₂O₅, 4MoO₃ zu betrachten sein. Eine entsprechende Phosphorverbindung wird später beschrieben werden.

Ebenso wie bei der Absättigung von KH_2AsO_4 durch MoO_3 die erhaltenen Endprodukte der weitergehenden Einwirkung der MoO_3 auf den Körper K_2O , As_2O_5 , 6MoO_3 ihre Entstehung verdanken, bildet sich der letztere selbst nicht unmittelbar aus dem Arsenat und der Säure. Als Zwischenprodukte, die bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf arsensaures Kali sich bilden, wenn weniger als 6 Moleküle MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 einwirken, entstehen vielmehr weisse Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, der Körper K_2O , As_2O_5 , 2MoO_3 + $5\text{H}_2\text{O}$ und freie Arsensäure. —

Es blieb somit jetzt zu untersuchen, wie Molybdänsäure auf diese Zwischenprodukte selbst einwirkt:

stehen			
3	4	5	6
KH_2AsO_4	H_2AsO_4		
K_2O , As_2O_5 , 2MoO_3 + $5\text{H}_2\text{O}$	KH_2AsO_4	H_2AsO_4	
K_2O , As_2O_5 , 2MoO_3 + $5\text{H}_2\text{O}$	KH_2AsO_4	H_2AsO_4	
$2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 5MoO_3	K_2O , As_2O_5 , 2MoO_3 + $5\text{H}_2\text{O}$	KH_2AsO_4	H_2AsO_4
K_2O , As_2O_5 , 6MoO_3 + $5\text{H}_2\text{O}$			
K_2O , As_2O_5 , 6MoO_3 + $5\text{H}_2\text{O}$			

VIII. Absättigungsversuch der weissen, amorphen Produkte mit Molybdänsäure.

Die beiden weissen, amorphen Körper, die als zweite Ausscheidungen aus IV und VA entstanden und die angenäherte Zusammensetzung $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 4MoO_3 bzw. $2\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , 5MoO_3 besaßen, wurden mit Wasser aufgeschlämmt und mit Molybdänsäure bis zur Sättigung gekocht. Der abfiltrirte Rückstand enthielt trotz so lange fortgesetzten Dekantierens, bis in dem Waschwasser kein Arsen mehr nachzuweisen war, Arsensäure, also jedenfalls unzersetztes Produkt.

In der Lösung wurde das Verhältnis der Komponenten bestimmt:

10 ccm	ergaben	0.4500 g	Rückstand,	
10 "	"	0.0599 g	Pt	= 0.02887 g K_2O ,
10 "	"	0.0470 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 0.03486 g As_2O_5 ,
			Differenz als MoO_3	= 0.38627 g MoO_3
				0.45000.

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000307 : 0.000152 : 0.002665 = 2.02 : 1 : 17.53.$$

Der eingedampfte Rest ergab das Salz $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$, die rhomboedrischen Krystalle der Verbindung $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$ und zum Schluss die rote Säure $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$.

Es gelang also, auch diesen Körper in die früher beschriebenen Endprodukte überzuführen.

Zu demselben Ergebnis führte der

IX. Absättigungsversuch der kugelförmig gruppierten Nadeln mit Molybdänsäure,

wozu die aus VA und VB erhaltenen Verbindungen in Wasser gelöst und mit Molybdänsäure bis zur Sättigung behandelt wurden. Der nach langem Kochen verbleibende, anscheinend krystallinische Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat auf das Verhältnis der Komponenten untersucht.

Die Verhältnisbestimmung ergab:

In 10 ccm	0.4969 g	Rückstand,	
" 10 "	0.0325 g	Pt	= 0.01566 g K_2O ,
" 10 "	0.0580 g	$Mg_2As_2O_7$	= 0.04303 g As_2O_5 ,
		Differenz als MoO_3	= 0.43821 g MoO_3 ,
			0.49690.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.000167 : 0.000187 : 0.003043 = 1 : 1.12 : 18.22.$$

Der abfiltrierte Rückstand wurde mit Molybdänsäure weiter gekocht. Nach achttägigem Kochen hinterließ ein ebenfalls noch krystallinisch aussehender Rückstand. Das von demselben erhaltene Filtrat ergab kein wesentlich anderes Verhältnis:

10 ccm ergaben	0.3635 g	Rückstand,	
10 " "	0.0250 g	Pt	= 0.01205 g K_2O ,
10 " "	0.0445 g	$Mg_2As_2O_7$	= 0.03301 g As_2O_5 ,
		Differenz als MoO_3	= 0.32144 g MoO_3 ,
			0.36650.

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.000128 : 0.000143 : 0.002232 = 1 : 1.11 : 17.43.$$

Aus der eingeeengten Mutterlauge krystallisierten wieder die quarzähnlichen Gebilde des Salzes $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$, die rhomboedrischen Krystalle des Salzes K_2O

¹ Diese Produkte passen zu keiner der angegebenen Formeln und sind jedenfalls durch weitergehende Einwirkung des Wassers entstandene Zersetzungsprodukte.

$\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$, und es hinterblieb rote Säure $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$.

Auch hier zeigten sich also dieselben Produkte wie bei den übrigen Absättigungsversuchen. —

X. Einwirkung von Molybdänsäure auf Arsensäure.

Wie in der Einleitung angegeben, will SEYBERTH bereits durch direkte Einwirkung von Arsensäure und Molybdänsäure seine Säure $\text{As}_2\text{Mo}_7\text{O}_{29}\text{H}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben. Hieraus war schon zu entnehmen, daß die genannten Körper direkt aufeinander einwirken mußten, eine Ansicht, die noch darin ihre Stütze fand, daß FINKENER aus Phosphorsäure und Molybdänsäure die Säure $\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MoO}_3$ direkt erhalten, und daß FRIEDHEIM in Gemeinschaft mit SZAMATOLSKI, bezw. SCHMITZ-DUMONT durch direkte Einwirkung der Vanadinsäure auf Phosphorsäure, bezw. Arsensäure das Vanadiumphosphat und -arseniat hergestellt hat.

A. Die Absättigung von Arsensäure mit Molybdänsäure

führte zu folgendem Resultat: I. Als 25 ccm einer Lösung von Arsensäure (1 ccm = 0.3919 g As_2O_5) andauernd mit Molybdänsäure gekocht wurden, zeigte sich nach Filtration der ungelösten Molybdänsäure folgendes Verhältnis:

$$\begin{array}{l} \text{In 10 ccm 1.1562 g Rückstand.} \\ \text{„ 10 ccm 0.1867 g } \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.13851 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5. \\ \text{Differenz als } \text{MoO}_3 = 1.0177 \text{ g } \text{MoO}_3 \\ \hline \text{1.1562 g.} \end{array}$$

Es verhalten sich also: $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000602 : 0.007067 = 1 : 11.77$.

Die durch Reduktion schwach grün gefärbte Lösung¹ wurde mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert und ergab bei weiterem Eindampfen quadratische Säulen, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

¹ Trotzdem die angewandten Substanzen frei von Ammoniak waren, schied sich aus der eingengten Mutterlauge zunächst ein stark ammoniakhaltiges Salz in kleinen, tetraëdrischen Krystallen aus: die stark saure Lösung hatte aus der Laboratoriumsluft Ammoniak angezogen.

0.8089 g Substanz	ergaben	0.1857 g $Mg_2As_2O_7$	= 17.03 % As_2O_5 ,
0.4789 g	"	"	0.1140 g Glühverlust = 23.80 % H_2O ,
			Differenz als MoO_3 = 59.17 % MoO_3 ,
			100.00.

Demgemäß ist das Verhältnis: $As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.0740 : 0.4109 : 1.322$
 $= 1 : 5.55 : 17.88.$

Für die Formel $As_2O_5, 6MoO_3, 18H_2O$ berechnet ist die procentische Zusammensetzung 16.22% As_2O_5 , 60.93% MoO_3 , 22.84% H_2O .

Die Differenz gegen die gefundenen Werte ist durch die stickstoffhaltige, schwer zu entfernende Mutterlauge bedingt, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß hier die farblose Arsenmolybdänsäure $As_2O_5, 6MoO_3, 18H_2O$ vorliegt.

Nach ihr traten die roten spießigen Krystalle der Säure $As_2O_5, 18MoO_3, 28H_2O$ auf. Die Analyse führte zu dem Ergebnis, daß in

0.4379 g Substanz 0.0417 $Mg_2As_2O_7$ = 7.06 % As_2O_5

enthalten war, während die von PUFÄHL aufgestellte Formel der roten Säure 6.89% As_2O_5 verlangt.

Zum Schluss blieb eine krystallinische, molybdänsäurereiche braun-grüne Masse zurück, in der das Verhältnis der Säuren bestimmt wurde.

Die Masse, ungefähr 10 g, wurde mit Wasser aufgenommen und auf 200 ccm verdünnt.

Hiervon ergaben:

10 ccm 0.3982 g Rückstand,

50 ccm 0.2721 g $Mg_2As_2O_7$, in 10 ccm 0.05442 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.0404 g As_2O_5 ,
 Differenz als MoO_3 = 0.3578 g MoO_3 .

0.3982 g

Also verhält sich $As_2O_5 : MoO_3 = 0.000175 : 0.002477 = 1 : 16.14.$

II. 12,5 ccm der Arsensäurelösung wurden ebenfalls andauernd mit Molybdänsäure gekocht. Die Lösung wurde von der rückständigen Molybdänsäure abfiltriert und in ihr das Verhältnis bestimmt:

10 ccm ergaben 1.6715 g Rückstand	}	= 1.6709 g im Mittel,
10 ccm ergaben 1.6702 g Rückstand		
10 ccm ergaben 0.1917 g $Mg_2As_2O_7$		= 0.1422 g As_2O_5 ,
		Differenz als MoO_3 = 1.5287 g MoO_3 .
		1.6709 g.

Hiernach verhalten sich $As_2O_5 : MoO_3 = 0.000618 : 0.010616 = 1 : 17.64.$

Die Einwirkung war also hier weiter gegangen als bei dem obigen, das Verhältnis 1 : 12 ergebenden Versuch.

Aus der Mutterlauge krystallisierte zunächst wieder das schon beim vorigen Versuch beobachtete Ammoniaksalz aus, und dann traten neben wenigen, schwach gelblich gefärbten Krystallen der farblosen Säure As_2O_5 , 6MoO_3 , $18\text{H}_2\text{O}$ hauptsächlich wieder die roten Spießse As_2O_5 , 18MoO_3 , $28\text{H}_2\text{O}$ auf. —

Wie bei der Einwirkung der Molybdänsäure auf arsen-saures Kali die bisher auf ganz anderem Wege dargestellten Kalisalze erhalten wurden, kann man auch durch Absättigen von Arsensäure die bisher bekannten, freien Säuren gewinnen. Es war daher zunächst festzustellen, ob durch Einwirkung von nur 6 Molekülen Molybdänsäure auf 1 Molekül As_2O_5 , ebenso wie aus 2 Molekülen KH_2AsO_4 und 6 Molekülen MoO_3 die Verbindung K_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ entstand, hier die Säure As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird.

In der That resultierte, als in

Versuch B. die Einwirkung von 6 Molekülen MoO_3 auf
1 Molekül As_2O_5

untersucht wurde, nur die farblose Säure. Es wurden angewandt 25 ccm Arsensäurelösung (= 9.797 g As_2O_5) und 36.8 g MoO_3 . Die Lösung der Molybdänsäure erfolgte sehr rasch unter Zurücklassung eines sehr geringen Rückstandes, der abfiltriert wurde.

Aus der stark eingeeengten Mutterlauge schossen bis zum Schluss nur die großen, farblosen, quadratischen Tafeln der Säure As_2O_5 , 6MoO_3 , $18\text{H}_2\text{O}$ an. —

Da das Kalisalz K_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, wie oben ausführlich erörtert, aus Zwischenprodukten entstanden war und vor allem die wohl charakterisierte Verbindung K_2O , As_2O_5 , $2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden konnte, blieb nun bei der Arsensäure zu untersuchen, ob hier, wenn weniger als 6 Moleküle MoO_3 einwirken, auch intermediäre Produkte entstehen.

C. Einwirkung von 1 Molekül As_2O_5 auf 2 Moleküle MoO_3 .

Es wurden angewandt 50 ccm Arsensäurelösung (= 19.59 g As_2O_5) und 24.54 g MoO_3 . Die Molybdänsäure löste sich sehr schnell und vollständig auf, jedoch erstarrte die Mutterlauge, nachdem wieder die kleinen Krystalle des ammoniakhaltigen Salzes in geringer Menge aufgetreten waren, zu einer zähen, durchsichtigen, gummiartigen.

amorphen Masse, die auch nicht aus Alkohol in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Mit Äther mischte sie sich gar nicht.

Die erhaltene Masse giebt somit keinen Anhaltspunkt dafür, daß eine einheitliche Verbindung vorliegt. —

D. Einwirkung von 1 Molekül As_2O_5 auf 4 Moleküle MoO_3 .

Es wurden angewandt 58.6 ccm Arsensäurelösung (= 22.97 g As_2O_5) und 57.6 MoO_3 :

Die Molybdänsäure löste sich bis auf einen geringen Rückstand, der abfiltriert wurde, glatt auf. In der sehr dickflüssigen Mutterlauge erschienen hierauf allem Anschein nach die quadratischen Tafeln der Säure As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$. Da dieselben nicht von der zähen Mutterlauge zu befreien waren, wurde letztere durch Zentrifugieren abgeschleudert und in ihr das Verhältnis der Säuren bestimmt, um eine eventuelle Veränderung desselben zu konstatieren. Die Lauge wurde auf 250 ccm verdünnt, und hiervon ergaben:

$$\begin{array}{r} 25 \text{ ccm } 0.3507 \text{ g Rückstand,} \\ 25 \text{ ccm } 0.1545 \text{ g } \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1146 \text{ g } \text{As}_2\text{O}_5, \\ \text{Differenz als } \text{MoO}_3 = 0.2361 \text{ g } \text{MoO}_3, \\ \hline 0.3507 \text{ g.} \end{array}$$

Es verhalten sich $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.000498 : 0.001639 = 1 : 3.29$.

Das Verhältnis der Komponenten in der Mutterlauge beweist deutlich, daß vorher die Säure As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ sich ausgeschieden haben mußte (Verhältnis von As_2O_5 zu MoO_3 wie 1 zu 3 und vorher wie 1 zu 4), und es stimmt dieses Ergebnis vollständig mit den beim Kalisalz gemachten Erfahrungen überein, daß, sobald drei oder mehr Moleküle MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4 , bezw. 1 Molekül As_2O_5 einwirken, die Hexaverbindungen sich bilden. —

Es ist im vorgehenden in ausführlicher Weise dargelegt worden, welche Produkte bei der Einwirkung von 1 bis 6 Molekülen MoO_3 auf Kaliumarsenat sich bilden, und wie diese selbst sich gegen Molybdänsäure verhalten. Es war früher gleichfalls bei Versuch I gezeigt worden, daß, wenn das Salz abgesättigt wird, die Verbindungen K_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ und K_2O , As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ neben freier Säure entstehen. Es ist nunmehr das gegebene Bild zu zervollständigen und in

Versuch XI.—XV. die Einwirkung von 8, 10, 12, 14 und 16 Molekülen MoO_3 auf 2 Moleküle KH_2AsO_4

untersuchen.

Diese sämtlichen Versuche verliefen ganz analog.

Angewandt wurden für X 18 g KH_2AsO_4 und 57.6 g MoO_3 , für XI 12 g KH_2AsO_4 und 36 g, bzw. 43.2 g, 50.4 g und 57.6 g MoO_3 .

Die Molybdänsäure löste sich stets nach anhaltendem Kochen vollständig auf einen geringen bleibenden Rückstand.

Beim Eindampfen der jetzt gelb gefärbten Mutterlauge schied sich zunächst immer das Salz K_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ aus, dessen Menge mit den wachsenden Molybdänsäuremengen proportional abnahm. Bei X betrug die Menge des nicht mit anderen Krystallen verunreinigten, ausgewaschenen und getrockneten Salzes 38.3 g, bei XI 12.7 g, bei XII 8.6 g, bei XIII 5.2 g. Bei XIV blieb der erste Nachschuß des Salzes trotz des Auswaschens intensiv gelb, was früher nicht beobachtet worden war, und zeigte auch unter dem Mikroskop deutlich größere Beimengungen amorpher Teile.

Nach dem Salz K_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ traten stets, zum Anfang noch vermischt mit letzterem, die farblosen, quarzähnlichen Krystalle der bereits beschriebenen Verbindung $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , $3\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$ in größeren Mengen auf, denen in annähernd gleichen Quantitäten die ebenfalls schon früher beschriebenen, gelben rhomboëdrischen Krystalle des Salzes K_2O , As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ folgten. Zum Schluß traten dann bei allen Versuchen die dunkelsten Spießse der Säure As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$ auf.

Die nochmals durchgeführte Analyse derselben ergab:

In 1.1236 g Substanz	0.0005 g Pt	= 0.02% K_2O ,
" 0.7554 g	" 0.0723 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 7.10% As_2O_5 ,
" 0.5066 g	" 0.0791 g Glühverlust	= 15.61% H_2O ,
	Differenz also MoO_3	= 77.27% MoO_3
		100.00%

Zieht man für 0.02% K_2O die der Formel K_2O , As_2O_5 , 18MoO_3 , $25\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Werte ab, für As_2O_5 0.005%, für MoO_3 0.55%, für H_2O 0.9%, berechnet sich das Verhältnis von:

$$\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.0306 : 0.5327 : 0.8622 = 1 : 17.41 : 28.14.$$

Im vorangehenden sind die Körper, die entstehen, wenn Molybdänsäure auf Monokaliumarsenat einwirkt, erörtert worden.

Nach den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten müssen bei der Behandlung von K_2HAsO_4 und K_3AsO_4 mit Molybdänsäure

andere Verbindungen entstehen, bzw. ein anderer Verlauf der Reaktion eintreten. Eine so erschöpfende Behandlung dieses Abschnittes der Arbeit wie die des vorigen schien nicht erforderlich. Demgemäß wurde zunächst

B. Die Einwirkung der Molybdänsäure auf K_2HAsO_4

untersucht, wobei KH_2AsO_4 mit der berechneten Menge K_2CO_3 versetzt wurde.

Versuch XVI. Absättigung von K_2HAsO_4 mit MoO_3 .

250 ccm einer Lösung von 36 g KH_2AsO_4 (1 Mol.) und 13.8 g K_2CO_3 ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 1000 ccm, also 10.9 g K_2HAsO_4 , wurden in Molybdänsäure andauernd gekocht.

Der nach dem Kochen verbleibende, abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand enthielt Arsensäure. Die Lösung enthielt

In 10 ccm 0.7850 g Rückstand,	
in 10 ccm 0.0791 g Pt	= 0.0381 g K_2O ,
„ 10 ccm 0.0853 g $Mg_3Ag_3O_7$	= 0.0633 g As_2O_5 ,
Differenz als MoO_3	= 0.6836 g MoO_3 ,
	0.7850 g.

Es verhalten sich $K_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 0.0004053 : 0.0002751 : 0.00477$
 $= 1.47 : 1 : 17.26$,

und es zeigt dies Verhältnis der Komponenten in der erhaltenen Lösung, daß beim Kochen nicht nur, wie bereits erwähnt, Arsensäure sondern auch Kali dem angewandten Salze entzogen worden, da letzterem sich $K_2O : As_2O_5$ wie 2 : 1, in der Lösung, wie 1.5 : 1 verhalten.

In welcher Form dies der Fall ist, ist mit einiger Sicherheit aus den Produkten, die beim Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden, zu ersehen; es scheidet sich ein feines, aus gelben Nadeln bestehendes Krystallmehl, jedenfalls die von PUFERHAL untersuchte Verbindung $3K_2O, As_2O_5, 24MoO_3 + 12H_2O$ aus, worauf dann bei weiterem Einengen die Verbindungen $3K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 26H_2O$ und $K_2O, As_2O_5, 18MoO_3 + 25H_2O$ und zum Schluß die rote Säure $As_2O_5, 18MoO_3 + 28H_2O$ auskrystallisierten.

Versuch XVII. Einwirkung von 2 Molekülen K_2HAsO_4 auf 2 Moleküle MoO_3 .

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu konstatieren, ob eine der Verbindung $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$ analoge Verbindung

K_2O , As_2O_5 , $2MoO_3$ darstellbar sei. Das Ergebnis war ein negatives, denn, als 250 ccm der Lösung von K_2HAsO_4 , enthaltend 0.9 g, mit 7.17 g MoO_3 gekocht wurden, schied sich beim Erkalten eine dicke, breiartige Masse aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei der Analyse ergab:

Aus 0.4680 g Substanz	0.1472 g Pt	= 15.16% K_2O ,
aus 0.8155 g „	0.1336 g $Mg_2As_2O_7$	= 12.15% As_2O_5 ,
„ 0.6515 g „	0.1516 g Glühverlust	= 23.26% H_2O .
	Differenz als MoO_3	= 49.43% MoO_3
		100.00%.

$$O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O = 0.1612 : 0.0528 : 0.3432 : 1.2922 = 3.05 : 1 : 6.50 : 24.47.$$

Es bildete sich also der Körper $3K_2O$, As_2O_5 , $6MoO_3 + 25H_2O$ mit folgenden Werten verlangt: 15.44% K_2O , 12.59% As_2O_5 , 47.32% MoO_3 , 24.64% H_2O .

Hierauf schieden sich noch geringe Mengen des weissen Körpers aus und zum Schluss grofse, farblose, sehr wenig Molybdän haltende, prismatische Krystalle, die sich in einer dickflüssigen, Papier nicht durchdringenden und ganz schwach alkalischen Lauge befanden. Die Lauge wurde abgessogen und die Krystalle in Wasser auf 250 ccm gelöst.

Die Lösung der Krystalle reagierte sauer und ergab bei der Analyse:

In 50 ccm 0.2286 g K_2SO_4		= 0.11348 g K_2O ,
in 50 ccm 0.3747 g $Mg_2As_2O_7$		= 0.27798 g As_2O_5 .

$$\text{Hiernach verhält sich } K_2O : As_2O_5 = 0.001207 : 0.001208 = 1 : 1.0008.$$

Die Lauge erstarrte neben Schwefelsäure. Zu 100 ccm gelöst zeigte sie schwach alkalische Reaktion und enthielt:

In 25 ccm 0.2359 g K_2SO_4		= 0.12743 g K_2O .
in 25 ccm 0.2251 g $Mg_2As_2O_7$		= 0.16700 g As_2O_5 .

$$\text{Demgemäß ist das Verhältnis von } K_2O : As_2O_5 = 0.001355 : 0.000726 = 1.866 : 1.$$

Es hatte sich also bei der Einwirkung der Molybdänsäure neben der Verbindung $3K_2O$, As_2O_5 , $6MoO_3 + 25H_2O$ das Monokaliumsenat gebildet, und es war unzersetztes, nicht gut krystallisierendes K_2HAsO_4 in der Mutterlauge geblieben, d. h. nicht in Reaktion getreten. Es lagen also die Verhältnisse ganz ähnlich denen in Versuch III.

Um

C. Die Einwirkung von MoO_3 auf K_3AsO_4

kennen zu lernen, wurde in

Versuch XVIII. Die Absättigung von K_3AsO_4 mit MoO_3 ausgeführt und zu diesem Zwecke 1.8 g KH_2AsO_4 (1 Mol.) in 1.38 g wasserfreiem K_2CO_3 (1 Mol.) bis zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann mit Molybdänsäure abgesättigt.

Nach Filtration des Rückstandes ergaben sich nur die quarzähnlichen Krystalle des Salzes $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$

Um festzustellen, ob bei ungenügender Menge Molybdänsäure die oft erwähnten Zwischenprodukte entstehen, wurde in Versuch

XIX. Die Einwirkung von 2 Molekülen K_3AsO_4 auf 6 Moleküle MoO_3

untersucht. Es wurden 18 g KH_2AsO_4 (1 Mol.) mit 13.8 g wasserfreiem K_2CO_3 (1 Mol.) bis zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann 43.2 g MoO_3 (6 Mol.) eingetragen. Schon beim Eintragen der Molybdänsäure bildete sich eine starke, weisse Trübung. Da die Flüssigkeit beim Kochen ausserordentlich stark stiefs, wurde sie unter starker Verdünnung durch hindurchgeleiteten Wasserdampf andauernd auf Siedetemperatur gehalten. Beim Erkalten bildete sich aufser einem festeren, vermutlich noch ungelöste Molybdänsäure enthaltenden Bodensatz eine flockige Fällung, die unter Zurücklassung des schweren Bodensatzes abgesaugt, zuerst auf Thon und dann zerrieben zwischen Papier getrocknet wurde. Die Analyse ergab:

In 0.3388 g Substanz	0.1370 g Pt	= 19.49%	K_2O ,
" 0.3730 g	" 0.0785 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 15.61%	As_2O_5 ,
" 0.6227 g	" 0.0587 g Glühverlust	= 9.42%	H_2O ,
		Differenz als MoO_3	= 55.48%
		100.00	

$$\text{K}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.2073 : 0.0678 : 0.3852 : 0.5233 = 3.057 : 1 : 5.68 : 7.72$$

Die übrige Mutterlauge ergab zum Schlufs, nachdem einige geringe weisse Ausscheidungen stattgefunden, grofse, vollständig molybdänfreie Krystalle von KH_2AsO_4 in sirupöser Flüssigkeit. Auch hier war das Ergebnis also das erwartete.

Zweiter Abschnitt.

Verhalten der Natriumarsenate gegen Molybdänsäure.

Die mit den Kalisalzen gewonnenen Ergebnisse veranlaßten dazu, auch Versuche mit Natriumarsenaten anzustellen, bei denen folgende Gesichtspunkte innegehalten wurden:

Es sollte festgestellt werden, ob eine der neu aufgefundenen Kaliverbindung $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$ entsprechende Natronverbindung existiert, ob sich ferner das Salz $Na_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 12H_2O$ analog dem Kalisalz glatt aus den Komponenten bildet, ob drittens bei weiterer Zufuhr von Molybdänsäure die höher sauren Salze und freie Säure entsteht und ob den amorphen weissen Produkten entsprechende Natronverbindungen existieren.

A. Einwirkung von Molybdänsäure auf Mononatriumarsenat.

Von den Natronsalzen der Arsensäure krystallisiert am besten das von der Zusammensetzung $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$. Es wurden daher, als behufs Darstellung der Verbindung $Na_2O, As_2O_5, 2MoO_3$ in

Versuch XX. die Einwirkung von 2 Molekülen NaH_2AsO_4
auf 2 Moleküle MoO_3

untersucht wurde, 62.4 g $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$ (2 Mol.), 58.7 ccm Arsensäurelösung (= 23.0 g) (1 Mol.) und 57.6 g MoO_3 (4 Mol.) miteinander gekocht und die Lösung eingedampft.

Hierbei trat nun ein überraschendes Ergebnis ein. Es bildeten sich gar keine weissen, amorphen Massen, sondern aus der stark eingeeengten Lösung krystallisierten lediglich grofse, farblose, quadratische Säulen, die, durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit, zwischen Fließpapier getrocknet, bei der Analyse ergaben:

In 0.5462 g Substanz	0.1133 g Na_2SO_4	= 9.05 % Na_2O ,
" 0.4929 g "	0.2076 g $Mg_2As_4O_7$	= 31.24 " As_2O_5 ,
" 0.6908 g "	0.1389 g Glühverlust	= 20.10 " H_2O ,
	Differenz als MoO_3	= 39.61 " MoO_3 ,
		100.00.

In 0.5678 g Substanz	0.1201 g Na_2SO_4	= 9.23 % Na_2O ,
" 0.7568 g "	0.3212 g $Mg_2As_4O_7$	= 31.48 " As_2O_5 ,
" 0.6030 g "	0.1184 g Glühverlust	= 19.62 % H_2O ,
" 0.5921 g "	0.1163 g Glühverlust	= 19.64 " H_2O ,
	Differenz als MoO_3	= 39.66 " MoO_3 ,
		100.00.

Es verhalten sich: $\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.1488 : 0.1369 : 0.2754 : 1.0$
 $= 1.086 : 1 : 2.013 : 7.96.$

während sich für die Formel $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 2\text{MoO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ berechnen \approx
 8.56% Na_2O , 31.62% As_2O_5 , 39.64% MoO_3 , 19.75% H_2O .

Es war somit in diesem Falle, im Gegensatz zu dem analogen Versuch mit Kaliumarsenat, eine glatte Bildung des neuen Salzes erfolgt. —

Als in

Versuch XXI. 2 Moleküle NaH_2AsO_4 mit 6 Molekülen MoO_3 behandelt wurden, und zu diesem Zwecke 31.2 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (2 Mol.), 29,3 ccm Arsensäurelösung (= 11.5 g As_2O_5) (1 Mol.) und 86.4 g MoO_3 , längere Zeit gekocht und die schwach grünlich gefärbte Lösung eingedampft wurde, krystallisierten aus der stark eingengten Mutterlauge lediglich grofse, farblose, quadratische Säulen, die durch Abpressen mit Fließpapier von der Mutterlauge befreit und analysiert wurden:

0.4420 g Substanz	ergaben	0.0506 g Na_2SO_4	= 4.99 % Na_2O ,
0.6106 g	"	0.1410 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	= 17.13 " As_2O_5 ,
0.5304 g	"	0.0815 g Glühverlust	= 15.36 " H_2O ,
		Differenz als MoO_3	= 62.52 " MoO_3 ,
			100.00.

$\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 0.08048 : 0.0745 : 0.4342 : 0.8533$
 $= 1.080 : 1 : 5.841 : 11.45.$

Die Formel $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ verlangt folgende Werte: 4.52% Na_2O , 16.76% As_2O_5 , 62.97% MoO_3 , 15.75% H_2O .

Es entsteht also auch hier, wie bei dem entsprechenden Versuche mit KH_2AsO_4 , auf ganz anderem als dem bisher eingeschlagenen Wege einzig und allein der Körper $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Als ferner in

Versuch XXII. 2 Moleküle NaH_2AsO_4 mit 9 Molekülen MoO_3 behandelt und zu diesem Zweck 15.45 g des Natronsalzes $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ mit 4.87 g MoO_3 gekocht wurden, ergab die gelb-grüne Lösung, nachdem mehrfach das unveränderte Natronsalz auskrystallisiert war, zum Schluss grofse, intensiv gelbe, monokline Krystalle in einer dunkelgrünen, schwach krystallinischen Masse. Die Krystalle ergaben bei der Analyse:

In 0.7913 g Substanz	0.0607 g Na_2SO_4	= 4.45 % Na_2O ,
" 0.8597 g "	0.1149 g Glühverlust	= 13.36 " H_2O ,
" 0.3427 g "	0.0457 g Glühverlust	= 13.33 " H_2O ,

sind also identisch mit den von PUF¹ erhaltenen monoklinen Krystallen der Verbindung $3\text{Na}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$, As_2O_5 , 18MoO_3 , $+ 21\text{H}_2\text{O}$, die 5.28% Na_2O und 12.57% H_2O enthalten.

Versuch XXIII. 2 Moleküle NaH_2AsO_4 + 12 Moleküle MoO_3 .

18.2 g $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.) wurden mit 86.4 g MoO_3 (6 Mol.) gekocht. Ein geringer Rückstand wurde abfiltriert. Nachdem sich wieder eine gröfsere Menge des Salzes Na_2O , As_2O_5 , $6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden hatte, krystallisierten aus der schon ziemlich weit eingeeengten Mutterlauge die gelben, monoklinen Krystalle der Verbindung $3\text{Na}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Die restierende Mutterlauge erstarrte zu einem dunkelgrünen, schmierigen, verschiedene Krystalle enthaltenden Brei, in dem die spiefsigen Krystalle der roten Säure As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$ bemerkt wurden, die aber nicht isoliert werden konnten. Infolgedessen wurde die Masse in heifsem Wasser gelöst und mit Chlorkalium umgesetzt. Es entstand zunächst ein starker, gelber, krystallinischer Niederschlag, der durch starke Verdünnung und Kochen zum gröfsten Teil gelöst wurde. Das Filtrat ergab neben weifsem, schwach krystallinischem Pulver die Krystalle des Kaliumsalzes $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$ in sehr grofser Menge.

In der Masse war also im wesentlichen das Natronsalz $3\text{Na}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ vorhanden.

Auch hier verlaufen also die Reaktionen analog denen der Kaliumverbindungen. Allerdings treten bei letzteren neben $3\text{K}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$ und roter Säure As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$ die gelben Krystalle des Salzes K_2O , As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ auf, während hier neben der freien Säure nur das Natronsalz $3\text{Na}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ und durch Umsetzung der Lauge mit Chlorkalium nur das entsprechende Kalisalz entsteht. Dies war aber zu erwarten, da beim Natrium nach den Versuchen von PUF¹ nur die eine Verbindung $3\text{Na}_2\text{O}$, As_2O_5 , $18\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ bekannt ist. —

B. Einwirkung von Molybdänsäure auf Na_2HAsO_4 .

Es wurde in

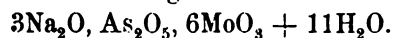
Versuch XXIV. die Einwirkung von 2 Molekülen MoO_3 auf 2 Moleküle Na_2HAsO_4

untersucht, um zu ermitteln, ob auch hierbei kein weißes Zwischenprodukt auftrat.

Als 36.4 g $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1 Mol.) mit 10.6 g wasserfrei Na_2CO_3 ($\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt und mit 28.8 g MoO_3 (1 Mol.) gegeben wurden, schied sich aus der eingedampften Lösung ein stark aus feinen kurzen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der auf Thon getrocknet, zerrieben und zwischen Papier noch getrocknet wurde.

Anschufs	Angewendete Substanz	Erhalten		Molekülverhät
			%	
I	0.7446 g	0.2223 g Na_2SO_4	13.02 Na_2O	0.2101
	0.5118 g	0.1110 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	16.09 As_2O_5	0.0699
	1.0304 g	0.1355 g Glühverlust	13.15 H_2O	0.7305
		Differenz als MoO_3	57.73 MoO_3	0.4009
I	0.3783 g	0.1116 g Na_2SO_4	12.86 Na_2O	0.2074
	0.3885 g	0.0855 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	16.32 As_2O_5	0.0709
	0.3533 g	0.0493 g Glühverlust	13.95 H_2O	0.7750
		Differenz als MoO_3	56.87 MoO_3	0.3949
II	0.6398 g	0.1878 g Na_2SO_4	12.65 Na_2O	0.2040
	0.5301 g	0.1123 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	15.71 As_2O_5	0.0683
	1.0386 g	0.1476 g Glühverlust	14.21 H_2O	0.7894
		Differenz als MoO_3	57.43 MoO_3	0.3981

Die Formel der Verbindung ist also:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Na_2O	12.58	13.03	12.86	12.65 %
As_2O_5	15.56	16.09	16.32	15.71 "
MoO_3	58.45	57.73	56.87	57.43 "
H_2O	13.41	13.15	13.95	14.21 "
	100.00	100.00	100.00	100.00 %

Schließlich blieb eine dicke, wenig Molybdän enthaltende, stark saure Mutterlauge zurück, die, mit Wasser aufgenommen und auf 250 ccm verdünnt, ergab:

In 25 ccm	1.2814 g	Rückstand,
„ 25 ccm	1.2158 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.9020 \text{ g As}_2\text{O}_5,$
„ 25 ccm	0.7723 g	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.33718 \text{ g Na}_2\text{O},$
		Differenz als $\text{MoO}_3 = 0.0422 \text{ g MoO}_3,$
		1.28140.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 0.005438 : 0.003922 : 0.000293 = 18.56 : 13.38 : 1.$$

Hier verlief also der Versuch vollständig dem mit der entsprechenden Kaliverbindung angestellten analog: Es wurde eine der Kaliumverbindung $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ entsprechende mikrokristallinische Verbindung $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ erhalten; ferner hinterblieb der Mutterlauge ein Gemenge von Na_2HAsO_4 und NaH_2AsO_4 , denn es ist das Verhältnis in derselben = 18.56 : 13.38 : 1

oder nach Abzug der der Verbindung $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ entsprechenden Menge der Komponenten, also $0.5\text{Na}_2\text{O}, 0.17\text{As}_2\text{O}_5, 1\text{MoO}_3$ = 18.06 : 13.17,

ein Verhältnis, das ziemlich genau auf $3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5$, also auf $2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5$ stimmt.

Zusammenstellung der Resultate.

Als zunächst in die Augen fallendes Ergebnis der im vorstehenden mitgeteilten experimentellen Untersuchung von MACH sei von mir das folgende hervorgehoben: Die sogenannten „Arsenmolybdänsäuren“ und ihre „Salze“, die bisher nach als eigentümlich für die sogenannten komplexen Verbindungen geltenden Methoden gewonnen wurden, so von PUF AHL durch Zersetzung von 6 oder 18 Molekülen Baryummolybdat, bei Gegenwart von 1 Molekül Arsensäure mit der zur Bindung der Basis erforderlichen Menge Schwefelsäure und durch Behandeln der so erhaltenen freien Säuren mit der empirisch ermittelten Menge Basis, lassen sich auch durch einfaches Kochen von Arsensäure, bez. Arsenaten mit Molybdänsäure erhalten.

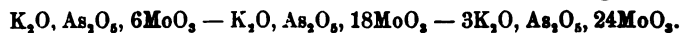
So entstehen die Körper:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 15\text{H}_2\text{O},$ | 2. $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O},$ |
| 3. $\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O},$ | |
| 4. $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 11\text{H}_2\text{O},$ | 5. $3\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O},$ |
| 6. $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O},$ | 8. $\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 26\text{H}_2\text{O},$ |
| 7. $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 25\text{H}_2\text{O},$ | 9. $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 28\text{H}_2\text{O},$ |

d. h. die beiden bekannten „Säuren“ und sämtliche bisher darge-
gestellten „Kali- und Natronsalze“ derselben.¹

Beim Absättigen von Monokaliumarsenat mit Molybdänsäure bilden sich nebeneinander die Verbindungen 6, 8, 9 und 2, während bei der Einwirkung von nur 6 Mol. der Säure auf 2 Mol. des Salzes glatt $K_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + 5aq$ entsteht.

Aber dieses Produkt ist nicht das einfachste der ganzen Reihe



Wie es selbst das Durchgangsglied für diejenigen mit höherem Säuregehalt ist, so entstehen auch bei der Einwirkung von weniger als 6 Molekülen Molybdänsäure auf 2 Moleküle Monokaliumarsenat verschiedene, von der Menge der angewendeten Säure abhängige Körper: Freie Arsensäure, weisse amorphe oder mikrokrystallinische Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und ein weit einfacher als alle übrigen zusammengesetzter, bis dahin unbekannter krystallisierter Körper $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 5H_2O$.

Die auf gleichem Wege entstehende Natronverbindung bildet sich ohne Nebenprodukte glatt aus den Komponenten und kann durch weitere Behandlung mit Molybdänsäure gleichfalls in diejenigen mit höherem Säuregehalt übergeführt werden. —

Nicht nur von der Menge der Molybdänsäure, sondern auch von der Natur des Arsenats ist die des Reaktionsproduktes abhängig: So entstehen z. B. bei der Einwirkung von 2 Mol. der Säure auf Dialkaliarsenate Körper von der Zusammensetzung $3R_2O, As_2O_5, 6MoO_3$, bei Absättigung derselben Verbindungen mit hohem Molybdängehalt, und schliesslich lassen sich aus freier Arsensäure und 6 oder 18 Mol. Molybdänsäure die beiden „freien“ komplexen Säuren, nicht aber solche mit niederem oder höherem Molybdängehalt darstellen.

Art der Einwirkung von Molybdänsäure auf Arsenate.

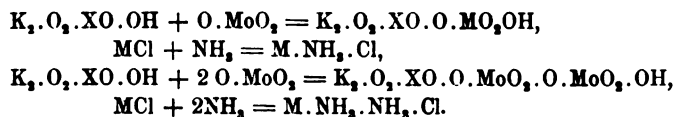
Konstitution der Körper $R_2O, As_2O_5, 2MoO_3$.

Aus der glatten Bildung der Verbindungen $R_2O, As_2O_5, 6MoO_3 + xaq$ aus 2 Mol. RH_2AsO_4 und 6 Mol. MoO_3 ergeben sich keine Anhaltspunkte für die Beurteilung der Konstitution derselben: Wie

¹ Auch die Ammonverbindungen entstehen analog. Über dieselben und die durch Wechselersetzung von Arsenaten und Molybdaten entstehenden Körper (cfr. Geschichtlicher Teil S. 325) wird später in Gemeinschaft mit Herrn MESCHONKE berichtet werden.

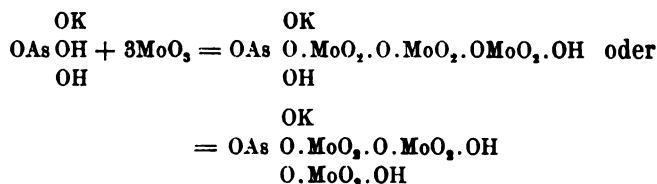
man einerseits dieselben als Molekularverbindungen $RH_2AsO_4 + 3MoO_3 + \frac{x}{2} aq$ auffassen kann — womit natürlich für die Lösung der vorliegenden Frage nichts gewonnen wäre —, so läßt sich auch andererseits eine von BLOMSTRAND gelegentlich der Untersuchung der Molybdänperjodate ausgesprochene Ansicht auf die hier in Betracht kommenden Körper übertragen:

Er vergleicht die Einwirkung der MoO_3 auf Perjodate — welche Körper die Molybdänsäure, Überjodsäure, Basis und Wasser enthalten, entstehen läßt — mit der Einwirkung des Ammoniaks auf Metallsalze, die zur Bildung der Metallammoniake führt: „in beiden Fällen beschränken sich die Bildungsreaktionen in ganz ähnlicher Weise auf eine unmittelbare Addition, oder vollziehen sich, wenn wir die Verhältnisse beiderseits als möglichst einfach nehmen, nach folgenden Formeln (x = Metalloid der Säure, M = Metall):

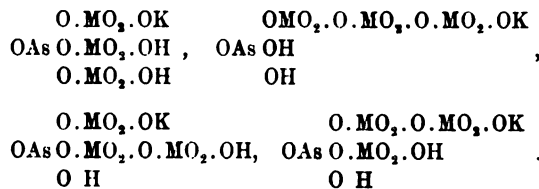


Indem sich der angestofsene Atomkomplex von selbst öffnet, wird also in beiden Fällen die neue Gruppe dort Glied für Glied eingeschoben, wo sie, ohne den allgemeinen Charakter des Ganzen zu verändern, eintreten kann.“

Wendet man diese Betrachtungsweise für den vorliegenden Fall an, so kann man nach der Gleichung



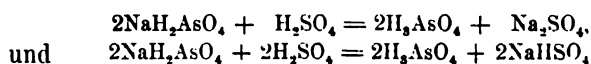
zu zwei verschiedenen Konstitutionsformeln für unsere Körperklasse gelangen, während die folgenden Formeln, „da der allgemeine Charakter des Ganzen geändert würde,“ nicht zulässig erscheinen:



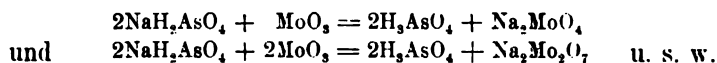
Gleichgültig, welche Konstitution einer solchen durch Addition entstehenden Verbindung zukäme, stets müßte doch, falls wenig als 3 Mol. MoO₃ auf 1 Mol. RH₂AsO₄ einwirken, neben unzersetztem Arsenat ein und derselbe Körper RH₂AsO₄, 3MoO₃ gebildet werden.

Dies ist jedoch nicht der Fall! Wie in den von F. Malmgren durchgeführten Versuchen IV. bis VII. nachgewiesen, entstehen bei der Einwirkung von weniger als 3 Mol. MoO₃ andere Produkte als der Körper RH₂AsO₄, 3MoO₃, wodurch, für den vorliegenden Fall die Auffassung der Reaktion als eine Addition sich als unhaltbar erweist.

Unter den Produkten derselben tritt nun freie Arsensäure auf, womit eine ganz ungezwungene Erklärung für die Wirkungsweise der Molybdänsäure gegeben ist: Diese wirkt zunächst basisentziehend, nicht anders, wie z. B. die ja analog konstituierte Schwefelsäure, je nach der Anzahl der zur Wirkung kommenden Moleküle, im Sinne der Gleichungen



einwirken kann, giebt sie gemäß den Formeln



zunächst Molybdate neben freier Säure. Ihr Angriffspunkt liegt also gerade da, wo er nach der erläuterten Additionstheorie nicht liegen würde: nicht die Hydroxylgruppe als solche, sondern die bereits substituierte erfährt den Eingriff beim Beginn des Reaktionsverlaufes, und es wird nunmehr nachzuweisen sein, wie sich derselbe weiter vollzieht. —

Wir sahen, wie bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO₃ auf 2 Mol. RH₂AsO₄ bis dahin unbekannte, relativ einfach zusammengesetzte Verbindungen von der Zusammensetzung R₂O, As₂O₅, 2MoO₃ + x aq entstanden: Bei Anwendung von Kaliumarsenat bildeten sich neben jener weißer Zwischenprodukte und Arsensäure, und es hinterließ unangegriffenes Ausgangsmaterial, beim Natriumarsenat dagegen entstand die neue Verbindung glatt ohne Bildung anderer Körper.

Der verschiedenartige Verlauf der Reaktion muß lediglich durch die Natur der Basis bedingt sein, die Konstitution beider Körper — dafür spricht ihr weiter unten zu besprechendes ganz gleiches Verhalten — jedoch die gleiche sein.

Wie bereits erwähnt, läßt das Auftreten freier Arsensäure keinen Zweifel über die zunächst eintretende Wirkung der Molybdänsäure: Beim Natronsalze wird sie im Sinne folgender Gleichung stattfinden:



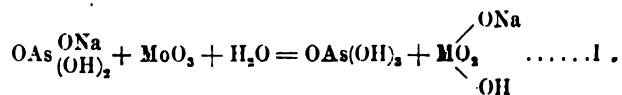
also



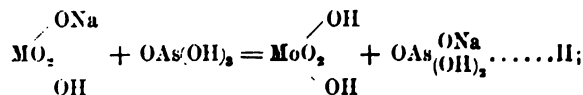
welche letztere unter der Annahme, daß ein in fester Form allerdings bisher noch nicht erhaltenes, den Hydrosulfaten entsprechendes Salz NaHMoO_4 in der Lösung enthalten ist,¹ die folgende Gestalt annimmt:



oder

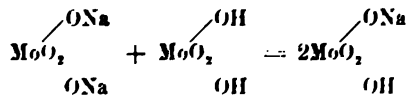


Wird das so erhaltene Gemenge, um den leicht löslichen Körper zur Krystallisation zu bringen, eingedampft, wobei sich keine Molybdänsäure abscheidet, so kann die entgegengesetzte Reaktion² eintreten:



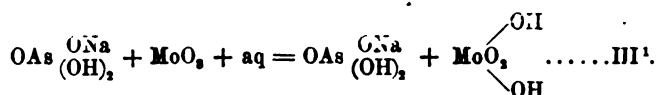
es bildet sich wieder Arsenat und daneben lösliches Molybdänsäurehydrat, sodafs dann das Endresultat der ganzen Operation in der Hydrolisierung des Molybdänsäureanhydrids bestehen würde:

¹ Eine derartige Annahme erscheint durchaus nicht ungerechtfertigt: Die MoO_3 zeigt so viel Analogien mit der Schwefelsäure, — so wirkt sie wie diese auf Nitrate (ULLIK, *Wiener Akad. Ber.*, 1869, 814), vertritt sie ferner in isomorphen Doppelsalzen (ULLIK, *ibid.* 1869, 1) —, daß auch eines ihrer in Lösung ja bekannten Hydrate MoO_3, aq (GMELIN-KRAUß II, 2, 170) auf das normale Molybdat zunächst im Sinne der Gleichung

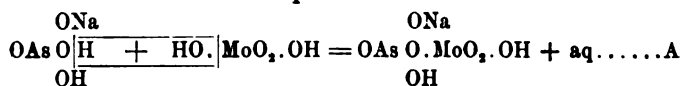


einwirken kann. So hergestellte Lösungen erleiden jedoch beim Eindampfen ähnlich wie die entsprechenden Wolframate Zersetzung unter Bildung von stärker sauren Verbindungen.

² In der Theorie: In Wahrheit wird ja ein Gleichgewichtszustand eintreten.

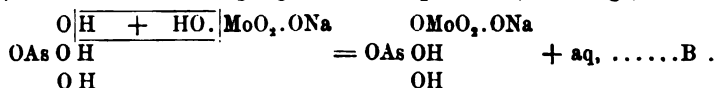


Durch eine derartige Hydrolisierung wäre aber die **Möglichkeit** einer Kondensation beider Endprodukte im Sinne der Gleichung



gegeben: Unter Wasseraustritt entsteht ein Körper, dessen **Konstitution** dieselbe ist, wie solche die „Additionstheorie“ **BLOMSTRANDS** verlangt, der aber, anders entstehend, als Kondensationsprodukt von saurem Arsenat und Molybdänsäurehydrat zu betrachten wäre.

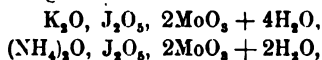
Wie letzteres, muß auch das hypothetische, ja noch eine **Hydroxylgruppe** besitzende Natriumhydromolybdat einer derartigen **Kondensation** fähig sein: Bleibt also die Reaktion bei der Gleichung **I** stehen oder überwiegt eine in diesem Sinne verlaufende die **reciproke**, so kann die Vereinigung beider Körper auch, wie folgt, verlaufen:



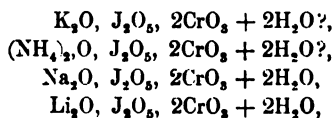
Die **Konstitution** der erhaltenen Verbindung unterscheidet sich von der nach **A** entstehenden durch die Stellung des **Molybdänsäurerestes**: Wir hätten es mit einem Kondensationsprodukt aus **Natriumhydromolybdat** und **Arsensäure** zu thun. —

Bevor die Entscheidung zwischen beiden so als möglich erwiesenen Formeln und soweit über die Natur des **Reaktionsverlaufs** getroffen wird, sei hervorgehoben, daß bereits

Analogien für diese neu aufgefundene Körperklasse existieren; so beschreibt **BLOMSTRAND**² die dieser vollständig entsprechenden Verbindungen



BERG:³

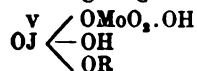


¹ Eine scheinbare katalytische Wirkung des Natriumarsenats, die bei **Einwirkung** von Arsensäure auf Molybdänsäureanhydrid in der That eintritt.

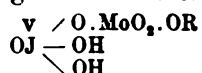
² *Journ. pr. Chem.* (1839), 2, 320—323.

³ *Compt. rend.* 104, 1514—1517.

und BLOMSTRAND¹ fügte den letzteren noch eine analog zusammengesetzte mit 1 Mol. H₂O krystallisierende Kaliverbindung hinzu. — Den molybdänhaltigen Verbindungen giebt letzterer nun die Formel:



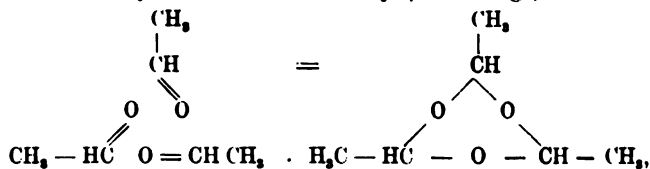
welche er der von ihm gleichfalls bereits aufgestellten



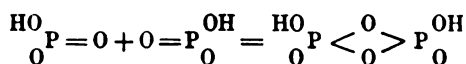
vorzieht, „da es wohl kaum zweifelhaft sein möchte, daß es am ehesten die Jodsäure sein mag, welche die eigentliche chemische Thätigkeit mit ausübt“. —

Wie BLOMSTRAND zu dieser Auffassung gelangt,² wird näher zu erörtern sein:

Wie Acetaldehyd sich zu Paraldehyd, wie folgt, kondensiert:

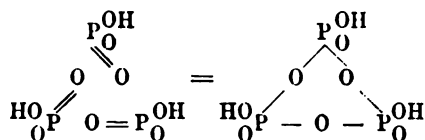


so in ganz analoger Weise die Metaphosphorsäure zu ihren polymeren Modifikationen³



Dimetaphosphorsäure

und



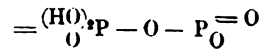
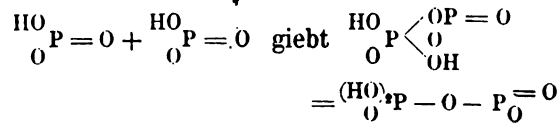
Trimetaphosphorsäure.

¹ Journ. pr. Chem. (1892), 2, 328 ff.

² l. c. 305—320.

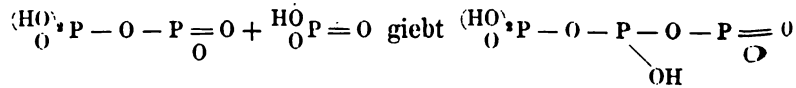
³ Der Vergleich ist meines Erachtens, worauf später zurückgekommen wird, nicht absolut stichhaltig. — BLOMSTRAND schreibt die Formel der Metaphosphorsäure HOPO.O, um dadurch anzudeuten, daß PO das eigentliche Radikal der Säure ist, wie auch in der Phosphorsäure (HO₃PO, aus welcher jene ja durch Wasseraustritt entsteht. Das durch den Punkt vom P getrennte O-Atom, entstanden aus den Hydroxylgruppen der Phosphorsäure, besitzt noch die Beweglichkeit jener: Es ist extraradikal. Die im folgenden angewendete Schreibweise kann, wenn man will, dasselbe ausdrücken und ist übersichtlicher.

Aber die genannten Verbindungen können auch in anderer Weise wie weiter von ihm ausgeführt wird, entstanden sein, wenn „eine gegenseitige Bildung zwischen Anhydrid- und Hydratteil (wie z. B. zwischen Kalk und Wasser: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$) angenommen wird“. Ihre Bildungsweisen sind dann die folgenden:



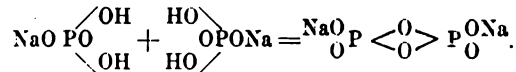
Dimetaphosphorsäure

und

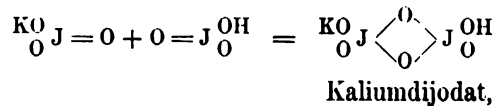


Trimetaphosphorsäure,

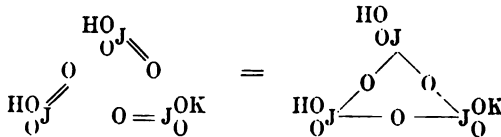
gegen welche Formeln gewichtige Gründe geltend gemacht werden, so unter anderen die für die erstere Ansicht sprechende Bildung der Metaphosphate aus den Phosphaten



Nun lassen sich auch für die der Metaphosphorsäure ja analog konstituierte Jodsäure dieselben Reaktionen annehmen und die Entstehung der theoretisch so wichtigen und viel besprochenen sauren Jodate: KJO_3 , HJO_3 und KJO_3 , 2HJO_3 entweder so erklären:

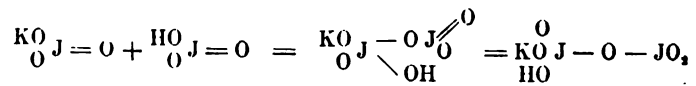


Kaliumdijodat,



Kaliumtrijodat,

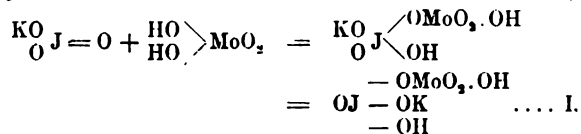
oder mit Hülfe der Hydratreaktion wie folgt:



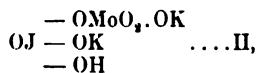
Kaliumdijodat etc.

Da nun bei der Entstehung der sauren Jodate die Glühreaktionen, welche bei den Metaphosphaten, wie erwähnt, für die Wahl zwischen den Bildungsreaktionen wichtig sind, nicht in Betracht kommen, ist hier dieselbe zweifelhaft.

BLOMSTRAND bevorzugt, wie aus den von ihm für Ammonium- und triumtrijodat gegebenen Formeln $RO \cdot JO(OH) \cdot O \cdot JO(OH) \cdot O \cdot JO \cdot O$ hervorgeht, die zweite, und nun ist für ihn auch die Entstehung der "Iolybdatojodate" nicht mehr zweifelhaft: Sie bilden sich, wie folgt:



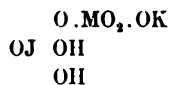
eben also nicht die Konstitution



da dennoch sind gerade gewichtige gegen erstere Formel sprechende Gründe vorhanden!

Wenn die schwer lösliche Kaliverbindung, wie von BLOMSTRAND gegeben, dadurch entsteht, daß eine wässrige Lösung von Natriumlybdat und Jodsäure nach Zusatz von Salpetersäure mit Kaliumrat gefällt wird, die Ammonverbindung vollends durch Fällung der Lösung von Jodsäure durch die gewöhnliche Molybdänmischung weißer Körper, so kann in der Lösung nicht mehr, wie nach Formel I notwendig, neutrales Jodat und Molybdänsäure, sondern muß viel eher Jodsäure und saures Molybdat (nach Formel II) vorhanden sein! Auch das Verhalten des Körpers, spricht gegen die letztere Formel, da bei verhältnismäßig niedriger Temperatur bereits die Abgabe des gesamten Jods und unter Zurücklassung von Kaliummolybdat Zersetzung eintritt, was nur dann möglich ist, falls der Rest der Jodsäure nicht an Kalium gebunden ist: Wohl jene zerfällt beim Erhitzen vollständig, nicht aber der Körper $KO \cdot JO_2$, der hierbei KJ und O giebt.

Alle Anzeichen sprechen also dafür, daß den Verbindungen die Konstitution

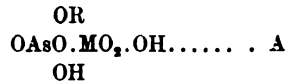


welche die Bildungsweise aus Kaliumhydromolybdat und Jodsäure bei dem Zerfall in Kaliummolybdat, Jod und Sauerstoff vollständig klärt, zukommt.

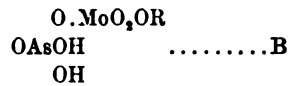
Es wird nun

Die Konstitution der Verbindungen $R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2MoO_3$,
zu erörtern sein:

Dieselben können entweder, wie auseinandergesetzt, als nach der
Formel



entstandene Kondensationsprodukt von saurem Arsenat mit Molybdän-
säure, oder als solche von Arsensäure mit saurem Molybdat



betrachtet werden.

Die Formel B setzt voraus,¹ dafs der Rest der Molybdänsäure
an Alkali gebunden ist, läfst also erwarten, dafs die Molybdänsäure
sich so verhält, wie in Körpern, die dieselbe Atomgruppe — $OMO_2 \cdot OR$
enthalten, sich also beim Erhitzen nicht verflüchtigen wird, was nach
ULLIK erst bei den Tetramolybdaten der Fall ist.

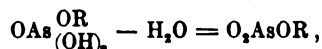
Dies trifft nun auch für die vorliegende Körperklasse zu: Selbst
bei heller Rotglut im überhitzten Luftstrom entweicht keine Molybdän-
säure, während eine Verbindung, die sicher die letztere an Arsen-
säure gebunden enthält — wie? ist hier ganz gleichgültig — nämlich
die freie „Arsenmolybdänsäure“ $As_2O_5, 6MoO_3 + 18aq$, die charakteris-
tische Eigenschaft der Molybdänsäure, ihre Flüchtigkeit, unverändert
erhalten hat.

Zwar sagt PUF AHL ganz richtig:² „Die Arsenmolybdänsäure
schmilzt in ihrem Krystallwasser, bläht sich hierbei stark auf und
bildet schliesslich bei beginnender Rotglut eine kompakte, rissige
Masse von grünlich-grauer Färbung. Eine Verflüchtigung von arseniger
Säure oder Molybdäntrioxyd findet nicht statt.“ Dies trifft aber nicht
mehr bei heller Rotglut und Erhitzen im Porzellanrohre zu: Hierbei
tritt unter Entweichen von Sauerstoff eine Zerlegung in die Säure-
anhydride ein, während bei derselben Temperatur die hier in Frage
kommende Kali- oder Natronverbindung keine Spur derartiger Zer-
legung zeigt, somit die Molybdänsäure nicht als solche an den Arsen-
säurerest gebunden enthalten kann. —

¹ Die folgenden Erörterungen gelten für die Kali- und Natronverbindungen.

² L. c. S. 13.

Wie das Verhalten der Molybdänsäure durch die Nachbarschaft Gruppe — OR bedingt ist, so muß auch das der Arsensäure durch Abtrennung der letzteren eine Änderung erfahren haben: Während Arsensäure — Formel A— bei erhöhter Temperatur in Arsenyd und Sauerstoff zerfällt, zeigt die an Basen gebundene Formel B die Eigenschaft nicht, da die Arsenate sich bei höherer Temperatur sogenannte Pyro- oder Meta-Arsenate, z. B. nach der Gleichung



verwandeln.

Die vorliegenden Verbindungen geben nun beim Erhitzen zunächst starkem Aufblähen und intensiver Gelbfärbung das Wasser ab, werden sodann zu einem anfangs hellbraunen, dann tiefgrünen, schließlich fast schwarzem Glase, worauf bei erhöhter Temperatur lebhaftere Gasentwicklung eintritt: es entweicht Sauerstoff! Löst die erkaltete, dunkelgrüne, glasartige Schmelze in kaltem Wasser, erhält man eine tiefblaue Lösung, weil die gebildete arsenige Säure die Molybdänsäure zu niederen Oxyden reduziert.¹

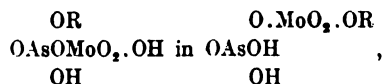
Der Arsensäurerest kann daher nicht an die Gruppe — OR gebunden sein. Nach ¼stündigem Glühen sind bereits 25% der dem Körper vorhandenen Arsensäure in arsenige Säure überführt, und es genügt schon das Erhitzen derselben auf dem Einmörser, ohne ihn zum Schmelzen zu bringen, um beim Lösen die Färbung unter Bildung der arsenigen Säure zu erhalten.²

¹ Schon PUFÄHL bemerkt für die freie Säure $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3 + 15\text{aq}$: Aus Gewichtsverluste beim Glühen darf ihr Wassergehalt nicht hergeleitet werden, ein kleiner Teil der Arsensäure unter Sauerstoffabgabe in arsenige Säure übergeht, was durch Wiederauflösen der entwässerten Säure und Titrieren mit Natriumarsenat nachgewiesen wurde. — Er bestimmt den Wassergehalt seiner Verbindungen durch Schmelzen mit Natriumwolframat, und da dies auch bei seinen Verbindungen geschah, entging ihm natürlich, daß diese sich ebenso verhalten.

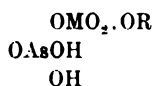
² Wie eigene Versuche zeigten, ist die Angabe, daß die Alkaliarsenate beim Erhitzen nur Wasser verlieren für niedrige Temperaturen zutreffend. Bei erst starker Gebläsehitze geben sie auch Sauerstoff ab, allerdings nur so geringe Mengen, daß an obiger Darlegung nichts geändert wird: Ein immerhin interessantes Faktum, weil es wieder den Unterschied in der Beständigkeit der zusammengesetzten Phosphor- und Arsenverbindungen zeigt.

Als 5.1422 g KH_2AsO_4 (enthaltend 3.6058 g As_2O_5) eine halbe Stunde äußerst auf dem Gebläse geglüht wurden, entwichen aus der geschmolzenen Masse kleine Gasblasen. Sie erstarrte beim Abkühlen krystallinisch, gab mit H_2O eine Lösung, die nach Zusatz von NaHCO_3 , 20,4 ccm einer Jodlösung mit 5 g Jod im Liter erforderten. Es waren also 0.0499 g As_2O_5 gebildet und 1.4% der As_2O_5 in As_2O_3 verwandelt worden.

Mit dieser letztangeführten Thatsache ist auch der noch übrige Einwand gegen die Richtigkeit der gegebenen Beweisführung, nämlich derjenige, daß die genannten Reaktionen durch eine beim Schmelzen erfolgte Umlagerung des Körpers



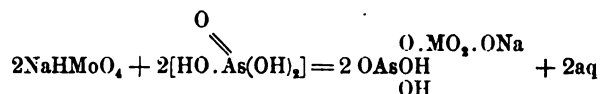
oder richtiger $\text{O}_2\text{AsOMoO}_2 \cdot \text{OR}$, bedingt seien, widerlegt, die Richtigkeit der Konstitution



bewiesen und auch der Nachweis geführt, daß der Reaktionsverlauf bei der glatten Bildung der Natronverbindung, also bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. NaH_2AsO_4 , durch die beiden Gleichungen



und

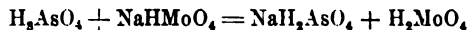


ausgedrückt werden kann.

Aber — und deswegen ist der vorliegende Fall nicht ohne besonderes Interesse — es läßt sich auch beweisen, daß in der Lösung auch eine

Umkehrung der Reaktion

im Sinne der Gleichung:



sich wenigstens zum Teil vollzieht:

Daß es in der That für das Endresultat derselben ganz gleichgültig ist, ob Molybdänsäure auf Arsenat oder in entsprechender Menge Arsensäure auf Molybdat einwirkt sei, zunächst nachgewiesen:

Versuch: $K_2MoO_4 + As_2O_5$.

Angewandt: 9.52 g K_2MoO_4 in 100 ccm H_2O gelöst, 9.2 g As_2O_5 in 100 ccm H_2O , 600 ccm H_2O .

Beim Zusatz von As_2O_5 entsteht eine dicke weiße Fällung, die beim Erwärmen verschwindet. Nach halbstündigem Kochen bleibt die Lösung im Erkalten klar. Auf $\frac{1}{3}$ des Volums eingedampft, läßt sie beim Erkalten ein weißes Produkt fallen. Dasselbe wird abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
3480 g	0.1160 Pt	16.07 K_2O
3925 g	0.0893 Mg_2H_2O	16.88 As_2O_5
4850 g	0.0621 H_2O	12.80 H_2O
		54.25 MoO_3

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 2.32 : 1 : 5.13 : 9.69.$$

Das Filtrat auf $\frac{1}{3}$ eingedampft ergab eine weiße Fällung, die in gleicher Weise behandelt wurde.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
3882 g	0.1326 Pt	16.46 K_2O
5248 g	0.2980 $Mg_2As_2O_7$	26.80 As_2O_5
4851 g	0.0526 H_2O	10.84 H_2O
		45.90 MoO_3

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 1.503 : 1 : 2.73 : 5.17.$$

Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge schied sich noch eine geringe Menge des weißen Pulvers aus. Die Mutterlauge gab einen zähen, schwach krystallinischen Brei, der eine Mischung von Arsensäure und Kaliumarsenat war.¹

Versuch $2KH_2AsO_4 + MoO_3$

Angewandt: 14.4 g KH_2AsO_4 , 5.76 MoO_3 und 723 ccm H_2O .

Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wird die klare Lösung auf $\frac{1}{3}$ des Volums eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein weißes Produkt aus, welches nach dem Absaugen auf Thon getrocknet wird.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
0.5873 g	0.2119 Pt	17.39 K_2O
0.7481 g	0.1677 $Mg_2As_2O_7$	16.62 As_2O_5
0.4952 g	0.0524 H_2O	10.58 H_2O
		55.41 MoO_3

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 2.56 : 1 : 5.32 : 8.12.$$

Das Filtrat auf $\frac{1}{3}$ eingedampft ergab eine weiße Fällung, die in gleicher Weise behandelt wurde.

Zusammensetzung:

Substanz	Gefunden	%
0.3610 g	0.1315 Pt	17.55 K_2O
0.2430 g	0.0890 $Mg_2As_2O_7$	27.17 As_2O_5
0.4920 g	0.0498 H_2O	10.12 H_2O
		45.16 MoO_3

$$K_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O \\ = 1.58 : 1 : 2.65 : 4.75.$$

Es treten die nebenstehend geschilderten Erscheinungen ein. Mit den Resultaten stimmt das Ergebnis von Versuch IV. vollständig überein.¹

Bei einer Umkehrung der Reaktion kann also der Effekt ganz derselbe sein. Da nun die Natronverbindung, wie gezeigt wurde, direkt aus den Komponenten entsteht, läßt sich für sie nicht entscheiden, ob bei ihr eine solche eintritt — es war ja nur die

¹ Die Versuche mußten mit 1 Mol. der Säure angestellt werden, da der Körper $KO_3, 2MoO_3$ nicht in H_2O löslich ist.

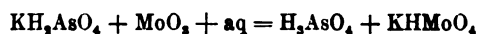
Ermittelung der Konstitution, welche zur Erklärung des Reaktionsverlaufes führte —, während

der Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung
vom MoO₃ auf KH₂AsO₄

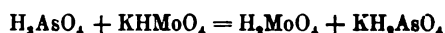
ein derartiger ist, daß neben der Verbindung K₂O, As₂O₅, 2MoO₃, Arsensäure — welche Aufschluß über die Art des Eingriffs der Molybdänsäure gab — eigentümliche weiße Produkte entstehen und unangegriffenes Kaliumarsenat zurückbleibt.

Wie bei Versuch V, a, b und c, nachgewiesen, löst sich beim Kochen von Kaliumarsenat mit MoO₃, die letztere nun ebenso leicht und klar auf, wie dies beim Natriumarsenat der Fall ist, und die im ersten Falle erhaltene Lösung bleibt, wenn verdünnt, nach dem Erkalten ebenso klar, wie die letztere.

Es hindert also nichts, anzunehmen, daß beim Kali die Reaktion zunächst ebenso wie bei der Natronverbindung im Sinne der Gleichung

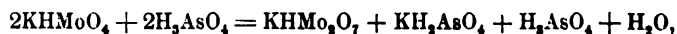


verläuft, und daß die gebildeten Körper sich zum Teil zu $\text{OAs} \begin{matrix} \text{OMoO}_7 \cdot \text{OK} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ vereinigen — diese Verbindung entsteht ja stets, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht, bei der Reaktion —, aber es darf nicht übersehen werden, daß, falls sich nun die Reaktion umkehrt, wie durch die Gleichung

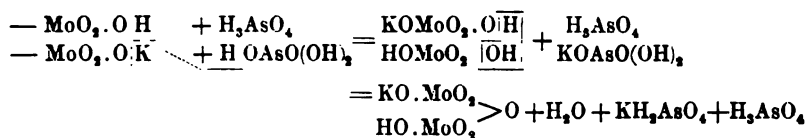


ausgedrückt wird, diese nur das Endresultat darstellt, welches doch nicht sofort eintritt, sondern so zu erklären ist, daß sich infolge successiver Entziehung der Basis zunächst saure Molybdate, etwa Di- und Trimolybdat, bilden, die erst durch weiteren Eingriff der Arsensäure unter Entziehung sämtlicher Basis in Molybdänsäure übergeführt werden, ganz ebenso wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triarsenat zuerst die Di-, dann die Monoverbindung und darauf erst freie Arsensäure entsteht.

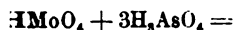
Statt des soeben angegebenen Endresultates hat man also zunächst etwa die folgenden Reaktionen anzunehmen:



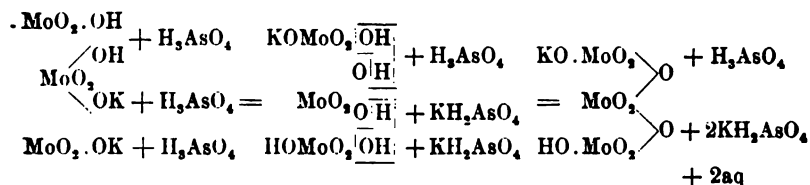
d. h.



l

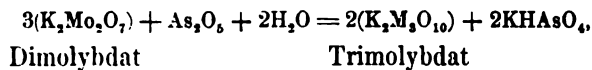


h.



u. s. w.

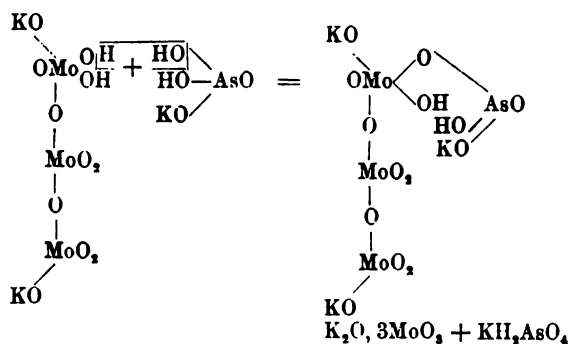
er, falls man sich die Entstehung wasserstofffreier saurer Molybdate akt, etwa Reaktionen im Sinne der folgenden:



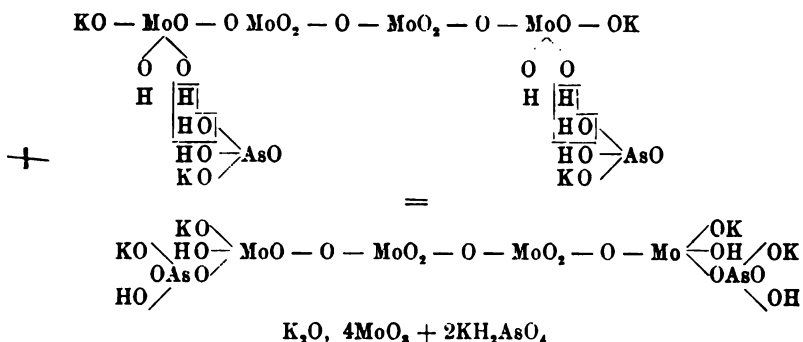
u. s. w.

So lange diese sauren Molybdate nun löslich sind, wird das Gleichgewicht im System nicht gestört werden: In dem Momente doch, wo die Bildung eines unlöslichen oder schwerlöslichen dergleichen Zwischenproduktes vor sich geht, wird es sich ausscheiden, und der erwähnte Zustand eintreten. Diese Möglichkeit tritt nun bereits bei dem Auftreten des nach dem letzten Schema entstehenden ersten saureren Salzes, des Kaliumtrimolybdates, ein, welches im Gegensatz zu dem entsprechenden Natronsalz sehr schwer löslich ist. Es wird sich also ausscheiden, es wird Arsensäure zurückbleiben und Kaliumarsenat gebildet werden, was vollständig mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, während bei dem Versuche, die Trionverbindung zu gewinnen, wegen der leichteren Löslichkeit des Trimolybdates eine derartige Störung der Reaktion nicht eintreten kann.

Aber nicht im reinen Zustande scheidet sich das weisse, ein reines Magma bildende Kaliumtrimolybdat bei der Bildung der Trionverbindung aus, sondern verbunden mit saurem Arsenat als Doppelsalz:



und

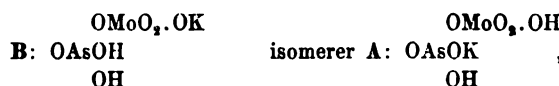


Für die Doppelsalznatur der Körper spricht ihre S. 343 nachgewiesene leichte Zersetzbarkeit mit Wasser — auf die wohl auch manche der obigen aus den Analysenresultaten abgeleiteten unwahrscheinlichen Formeln zurückzuführen sein werden —, für ihr Zustandekommen in dem gedachten Sinne der Umstand, daß sie sich bei einer gewissen Konzentration plötzlich aus der klaren Lösung abscheiden und, nachdem sie von derselben getrennt sind, ihre Löslichkeit eingebüßt haben.¹

Sie und das anscheinend unzersetzte Kaliumarsenat legen Zeugnis dafür ab, daß sich die Reaktion in der That umkehrt, und daß die abweichenden Erscheinungen bei der Bildung der Kaliverbindung darin ihren Grund haben, daß die freie Arsensäure von der direkten Wirkung der Molybdänsäure auf das Arsenat, das anscheinend unzersetzte Arsenat von derjenigen der Arsensäure auf das Molybdat und die weißen Zwischenprodukte von der Kondensation der sauren Molybdate mit Arsenat herrühren.

¹ Dieselben Körper entstehen, wenn man As_2O_3 , MoO_3 und K_2O oder K_2CO_3 im Verhältnis 1:2:1 zusammenbringt oder erst 1 Mol. As_2O_3 mit 2 Mol. MoO_3 kocht und diese Lösung in das Alkali einträgt.

Da aber neben diesen Verbindungen auch der Körper $K_2O, As_2O_3, 2MoO_3$ direkt entsteht, findet diese Umkehrung, die beim Natronsalz wohl ebenfalls eintreten kann, aber da die sauren Molybdate des Natriums weit löslicher sind, nicht unter Bildung unlöslicher Doppelverbindungen, nur zum Teil statt, ist jedoch, wie aus dem Verhalten der entstehenden Verbindungen hervorgeht, auf die Natur desselben von keinem Einflusse. Es entsteht nicht etwa ein dem Körper



ein Kondensationsprodukt von Molybdänsäure und saurem Kaliumarsenat, sondern im Momente der Bildung muß eine Umlagerung von A in B stattfinden. —

Läßt sich bei der Herstellung der Kaliverbindung das Auftreten saurer Molybdate vermeiden, so muß es gelingen, auch hier nur die selbe ohne Zwischenprodukte zu erhalten:

Es wurde deswegen versucht, von Anfang an mit einem Säureüberschuß zu arbeiten, d. h. in die aus 2 Mol. MoO_3 (14.4 g) und 1 Mol. As_2O_3 (11.5 g) hergestellte Lösung 1 Mol. K_2CO_3 (6.9 g) in Lösung allmählich eingetragen.

Erst nach dem Erkalten wurden aus der klaren Lösung zwei Ausscheidungen des weißen Pulvers, dann größere Mengen der Verbindung $K_2O, As_2O_3, 2MoO_3$ als bei dem entsprechenden Versuch V, darauf Arsensäure erhalten.

Zusammensetzung der weißen Produkte.

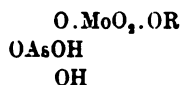
Anschuß	Angewendete Substanz	Erhalten	in Prozent	Verhältnis	
I	0.4685 g	0.1442 Pt	14.85 K_2O	0.1577	2.25
	0.6390 g	0.1502 $Mg_2As_2O_7$	16.16 As_2O_3	0.0702	1
	0.6866 g	0.1289 H_2O	18.77 H_2O	1.043	14.85
			50.24 MoO_3	0.349	4.97
II	0.3647 g	0.1180 Pt	15.59 K_2O	0.1658	2.19
	0.5973 g	0.1384 $Mg_2As_2O_7$	17.35 As_2O_3	0.0754	1
	0.4101 g	0.0671 H_2O	16.36 H_2O	0.9088	12.05
			50.70 MoO_3	0.3520	4.668

In der Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt übereinstimmend mit V A II.

Auf diesem Wege ist es also nicht möglich, das Ziel zu erreichen, **w**ohl aber gelingt dies, wenn man durch Zusatz von As_2O_5 die vollst**ä**ndige Spaltung des Kaliumhydromolybdats herbeiführt. Die weissen K**ö**rper lösen sich sämtlich in Arsensäure: fügt man bei der Darst**e**llung der Kaliverbindung direkt Arsensäure hinzu, und zwar auf 1 Mol. KH_2AsO_4 1 Mol. derselben, so bildet sich nur der Körper $K_2O, As_2O_5, 2MoO_3$, während die As_2O_5 als Mutterlauge zurückbleibt, **w**odurch gleichzeitig der Beweis dafür geführt wird, dafs es molybd**ä**n**ä**rmere, arsensäure- und alkalihaltige Körper als die hier besprochenen nicht geben kann. —

Damit ist die Bildungsweise und Konstitution der Körper **b**ewiesen:

Sie entstehen bei der Einwirkung von 2 Mol. Molybd**ä**nsäure auf 2 Mol. Monoalkaliarsenat dadurch, dafs sich Alkalihydromolybdat und Arsensäure bildet, die sich unter Wasseraustritt zu der Ver**b**indung



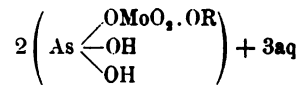
ver**e**inigen.¹

¹ Die bisher gemachte Annahme, dafs ein Molekül Wasser in den Ver**b**indungen fester gebunden ist, wird durch die folgenden Ermittlungen bestätigt:
Natronverb. $Na_2O, As_2O_5, 2MO_3 + 5aq$ Kaliverb. $K_2O, As_2O_5, 2MO_3 + 5aq$
 erhalten als zweiter Anschufs des erhalten als fünfter Anschufs des
 Versuches XX; Versuches VC;
 enthält 13.79% $H_2O = 5$ Mol. enthält 11.70% $H_2O = 5$ Mol.
 1 Mol. entspricht einem Verlust von 20%. 1 Mol. entspricht einem Verlust von 20%.

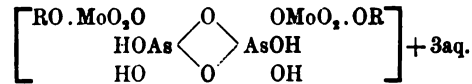
	Erhitzungs- temperatur	
57.71%	100°	61.85 = 3 Mol.
60.70% = 3 Mol.	120°	72.61
61.93	140°	76.49
62.05	160°	76.50
64.07	180°	80.47
81.83	200°	80.73
88.14	220°	85.82
92.74	240°	87.39
95.98	260°	90.72
97.33	280°	92.39
97.64	300°	93.12
98.00	350°	94.23

Das letzte Molekül ist bei beiden Verbindungen noch nicht bei 350° entwichen.

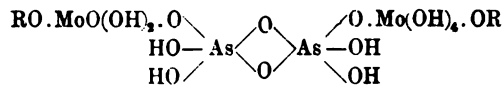
Da aber sowohl Kali- wie Natronverbindungen mit 5 Mol. Wasser krystallisieren, muß die Formel derselben als



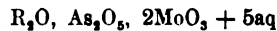
geschrieben werden. Auch dies ist aber atomistisch, wie folgt, auszudrücken:



welche Formel gestattet, die 3 Mol. Wasser gleichfalls nicht als molekular gebunden zu betrachten, sondern in die Konstitution in folgender Weise hineinzuziehen:



Die lediglich die Resultate der Analyse wiedergebende empirische Formel



ist also so zu einer atomistischen umgestaltet worden, welche der Bildungsweise und den Reaktionen der Körper, die man als Alkaliarsenomolybdate bezeichnen kann, Rechnung trägt, sowie die Bindung des gesamten Wassers zum Ausdruck bringt. —

Es wird nun in die Erörterung der Frage,

ob dieselben als Salze einer Arsenomolybdänsäure zu betrachten sind, einzutreten sein.

Wie aus dem Versuche No. X, C und D, hervorgeht, gelingt es nicht, durch Einwirkung von weniger als 6 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Arsensäure eine molybdänärmere Verbindung als $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3$ zu isolieren. Die Molybdänsäure löst sich wohl auf, aber beim Verdunsten der erhaltenen Verbindung entstehen gummiartige amorphe Massen, die ein Gemenge von freier Arsensäure und Hexasäure darstellen (Versuch X, D).

Die oben erörterte Bildungsweise der Verbindungen, ihre Auffassung als Kondensationsprodukt von Alkalihydromolybdat mit Arsensäure, ihre Reaktionen, die mit denen der Komponenten vollständig übereinstimmen, läßt nun eine derartige Annahme der Existenz einer

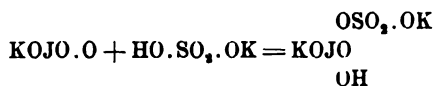
besonderen Säure auch vollständig überflüssig erscheinen, was allerdings mit den bisherigen Ansichten, wie schon in der Einleitung hervorgehoben, gänzlich im Widerspruch steht.

So betrachtet z. B. BLOMSTRAND die aus Kaliumpyrosulfat und -jodat oder aus letzterem und viel überschüssiger Schwefelsäure entstehende längst bekannte, von MABIGNAC ihrer wahren Natur nach erkannte Verbindung

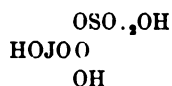


als das Salz einer nicht isolierbaren Sulfatojodsäure oder Jodatoschwefelsäure, deren Konstitution, wie folgt, abgeleitet wird:

Nach der BLOMSTRANDSchen Hydrattheorie geht die Zusammenlagerung beider Salze derart vor sich:

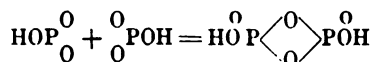


wodurch, wie ersichtlich, die von ihm ausgesprochene Ansicht, „dass man es hier mit einem Produkt der Zusammenlagerung von Kaliumjodat und Kaliumhydrosulfat“ zu thun habe, vollständig verdeckt wird und ausgedrückt werden soll, dass der Körper als das Kaliumsalz einer dreiatomigen und zweibasischen Säure von folgender Konstitution

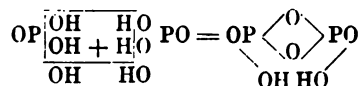


zu betrachten ist. —

Aber die Bildung des Körpers kann auch in anderer Weise erklärt werden: Die von BLOMSTRAND als Polymerisation aufgefasste Bildung der Dimetaphosphorsäure braucht nicht, wie von ihm, als Anhydridreaktion im Sinne der Gleichung



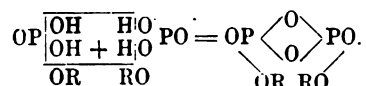
betrachtet zu werden, sondern kann als Kondensationsvorgang:



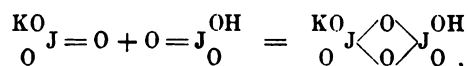
angesehen werden¹. Die Formel bleibt also dieselbe, der Weg ihrer

¹ Ich habe schon oben angedeutet, dass mir der Vergleich der Bildung der polymeren Metaphosphate mit der Polymerisation des Acetaldehyds nicht zutreffend erscheint. — In dieser Auffassung würde dieselbe derjenigen der Diglycolsäure aus Glycolsäure entsprechen.

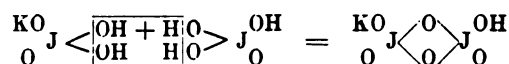
Bildungsweise ist jedoch ein anderer, und die letztere entspricht erst dann vollständig derjenigen der Dimetaphosphate



In analoger Weise läßt sich die Bildung der sauren Jodate nun auch, nicht wie von BLOMSTRAND geschehen, durch direkte Aneinanderlagerung

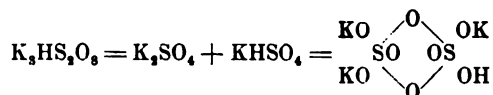


sondern auch als Kondensation

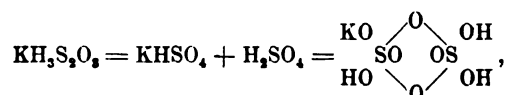


betrachten, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß eine Verbindung $\text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bisher nicht isoliert wurde.¹

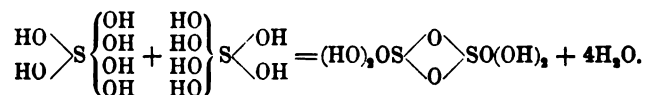
Nun lassen sich, wie MICHAELIS gezeigt hat,² in ähnlicher Weise die sauren Sulfate erklären; so ist



und



Formeln, die nach MICHAELIS darstellen sollen, daß es sich hier um Salze einer besonderen Säure handelt, die, wie IRA REMSEN ausgeführt hat,³ aus der normalen Säure durch Wasseraustritt in folgender Weise entsteht:



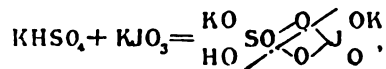
Aber auch hier ist eine derartige Annahme nicht notwendig: Man kann die Körper vielmehr gleichfalls als durch Wasseraustritt entstandene Kondensationsprodukte der Komponenten betrachten, und

¹ Wohl aber $2\text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

² GRAHAM-OTTO, Lehrbuch V. Aufl., 2, 1; 717.

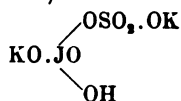
³ Lehrbuch der anorganischen Chemie 260.

man nun einerseits für Jodsäure und Jodate, andererseits für Schwefelsäure und Sulfate analoge Annahmen macht, so liegt nichts daran, als dies auch für die beiden verschiedenen Säuren und deren Doppelsalze zu thun, und die Bildung wie Formel des „Kaliumjodatosulfats“ in derselben Weise zu schreiben:

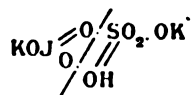


1. den Körper wohl als ein Doppelsalz von Kaliumhydrogensulfat und Kaliumjodat zu betrachten, ihn aber doch, wie in der Einleitung schon als möglich bezeichnet, nicht mehr als Molekularverbindung, sondern atomistisch aufzufassen.

Diese Formel des fertig gebildeten Körpers steht nicht im Widerspruch mit dem in der wässrigen Lösung desselben eintretenden Zerfall in die Komponenten, bringt es klar zum Ausdruck, daß die Ionen in der Lösung dieselben sein müssen, wie die der zum Doppelsalz zusammengetretenen Bestandteile, kurz, entspricht in jeder Beziehung der OSTWALDSchen Definition der wahren Doppelsalze. Sie ist sich ferner, trotz atomistischer Schreibweise des Doppelsalzes, vollkommen klar, daß jeder Komponent für sich bekannt ist — wie durch die obige Linie angedeutet —, was für die Formel

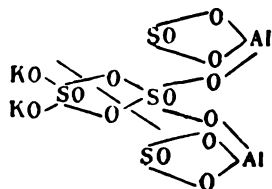


unmittelbar, sondern erst durch die Umlagerung

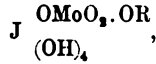


erklärt, und läßt die Annahme, daß sich der Körper von einer Kaliumjodoschwefelsäure ableitet, als überflüssig erscheinen.¹ —

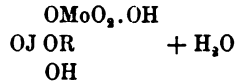
¹ In gleicher Weise lassen sich alle Doppelsalze von Sauerstoffsäuren mehrwertiger Elemente erklären: Um nur zwei Beispiele herauszugreifen, stellt sich die Formel des Alauns als



Auch die hier besonders wegen der Analogie mit den Arsen-säureverbindungen in Betracht kommenden Körper R_2O , J_2O_5 , $2MoO_3 + 4H_2O$, die nach meiner Auffassung als

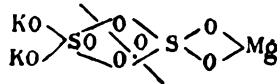


nach BLOMSTRAND als

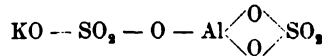


zu betrachten sind, leiten sich nach letzterem von einer „Molybdatojodsäure“ ab, „deren Formel als $H_2 \cdot O_2 \cdot JO \cdot O \cdot MoO_2 \cdot OH$ oder $H_3 \cdot O_3 \cdot JMoO_4$, also als ein vollständiges Analogon der Sulfatojodsäure mit dem einzigen Unterschiede, dafs sie, gleich wie diese dreiatomig, gegenüber Alkalimetallen nicht zwei-, sondern einbasisch wirkt, zu betrachten ist“.¹ Hier soll die freie Säure darstellbar sein:²

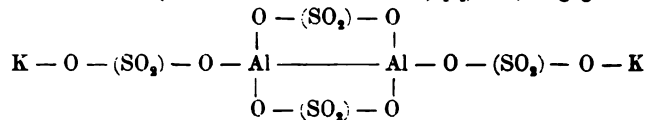
die des Kaliummagnesiumsulfates als



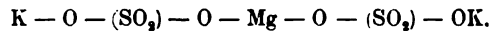
dar, welche Formeln jedenfalls einfacher sind und dem Verhalten der Doppelsalze in wässriger Lösung besser entsprechen, als die von BLOMSTRAND (s. Einleitung) vorgeschlagene



und die von HORSTMANN (GRAHAM-OTTO, V. Aufl. 1, [2], 315) angegebenen:

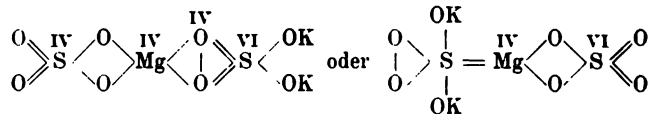


und



Die letzteren müßten eine einschneidende Umlagerung in der Lösung verlangen.

Zwei von WÜRTZ (*La théorie atomique* [1879], Appendice, Note II) vorgeschlagene Formeln



würden sich zwar mit einer einfachen Spaltung vereinigen lassen, machen aber vom Wechsel der Valenz einen etwas zu unumschränkten Gebrauch.

¹ *Journ. pr. Chem.* 148, 322. ² *Ebendas.* 324.

Die beste Darstellungsmethode ist die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in berechneter Menge auf ein Gemisch von Molybdat (am besten ein wenig im Überschuss) und Baryum- oder weniger sicher freier Jodsäure) nach dem im Kaliumsalzen Verhältnisse von 1MoO_3 auf 1HOJO_3 . Nach kurzem Erhitzen bei gelinder Wärme unter Zusammenreiben erhält man eine Lösung der Säure, welche jedoch leicht milchig durchsetzt geht und schwierig ganz klar zu erhalten ist. Bisweilen kommt es vor, daß schon beim Digerieren, mag es zu lange fortgesetzt werden, mögen andere Ursachen wirken, eine plötzliche Zersetzung unter starker Fällung von schleimiger Molybdänsäure. Die Lösung kann wenigstens in kleineren Mengen ohne merkbare Verdunstung bei Wasserbadwärme abgedampft werden. Völlig eingedampft, bildet sie eine gelbliche durchscheinend harzähnliche, spröde Masse, die sich äußerst leicht in Wasser löst und an der freien Luft kurzem zu klaren Tröpfchen zerfließt. In geschlossener Verwahrung, kann die Lösung jahrelang die auszeichnenden Eigenschaften als Fällungsmittel beibehalten.“

Die Methode dieser, der Wichtigkeit wegen, wörtlich angegebenen Darstellungsmethode — und dasselbe gilt von allen analogen — liegt nicht die geringste Gewähr dafür vor, daß in der Lösung keine freie Verbindung, und kein Gemenge, vorhanden ist, da, wenn man ein saures Baryt für sich mit Schwefelsäure zersetzt, die freie lösliche Molybdänsäure entsteht, welche GRAHAM unter Kolloidsubstanzen anführt und durch Dialyse einer mit Salzsäure im Überschuss versetzten Lösung von Natriummolybdat erhielt.¹ Der erstere Weg der Darstellung rührt von ULLIK her. Nach seinen Versuchen² giebt die Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure die Molybdänsäure im festen Zustande als „durchsichtige amorphe Masse“. Kurz nach ihrer Darstellung ist sie in kaltem Wasser ziemlich unlöslich. Nach längerem Aufbewahren löst sie sich in kaltem Wasser nicht, bei sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung.

Auf dem Wasserbade läßt sich die Lösung der Säure nicht abgedampfen; es beginnt bald eine reichliche, mit steigender Temperatur rasch zunehmende Ausscheidung einer weißen pulverförmigen Substanz, welche wahrscheinlich ein schwer lösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.“

ourn. chem. soc. 2, 318; *Journ. pr. Chem.* 96, 355.

ibid. c S. 33, 34.

Man sieht sofort, wie analog sich die beiden Lösungen verhalten, und es ist nun klar, daß, gleichgültig ob 2 oder 100 Mol. molybdänsauren Baryts bei Gegenwart von 1 Mol. Baryumjodat durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt werden, jedenfalls eine Lösung erhalten wird, welche 2 bis 100 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Jodsäure enthält, und ein Rückstand, dessen Analyse selbstverständlich die Komponenten in dem angewandten Atomverhältnis zeigt. Ist derselbe nicht kristallisiert oder zeigt er nicht bestimmte von denen der Komponenten abweichende Eigenschaften, so hat man kein Recht, auf die Existenz einer freien Säure zu schließen, muß vielmehr annehmen, daß ein Gemenge vorliegt.

Wohl kann ein solches Gemenge, z. B. eine Lösung, welche 1 Mol. Jodsäureanhydrid auf 2 Mol. Molybdänsäure enthält, beim Versetzen mit 1 Mol. Basis die Verbindungen R_2O , J_2O_5 , $2MoO_3$ ergeben, aber dies ist auch keine Gewähr dafür, daß in ihr die freie „komplexe“ Säure vorlag, denn die Bildung des Körpers kann darauf zurückgeführt werden, daß Alkalihydromolybdat entsteht, welches sich mit Jodsäure in der angegebenen Weise kondensiert. —

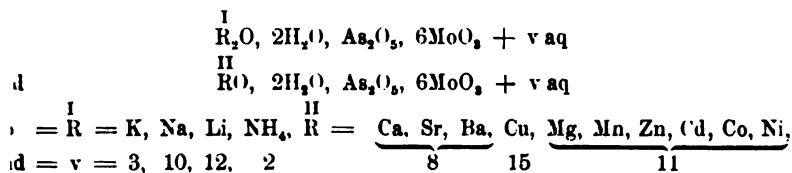
Ebenso wie bei diesen Verbindungen liegt nun, wie angeführt, die Sache bei den neu aufgefundenen analogen Arsenverbindungen. Man hat keine Veranlassung, sie als Salze einer komplexen, nicht-darstellbaren Arsenomonomolybdänsäure aufzufassen; dies könnte jedoch geschehen, falls man aus den Lösungen, die Jodsäure oder Arsensäure und Molybdänsäure enthalten, wohl definierte, z. B. krystallisierte Doppelsäuren isolieren kann, ein Fall, der bei den jetzt zu besprechenden

Verbindungen mit 6 Mol. Molybdänsäure zutrifft.¹

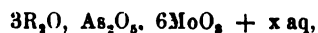
¹ Wenn BERG seinen Chromatojodaten die Konstitution $\begin{array}{l} \diagup OJO_2 \\ CrO_3 \\ \diagdown OR \end{array}$ giebt, so trägt diese Formel allerdings dem von ihm angegebenen Zerfall in Chromat, Jod und Sauerstoff beim Erhitzen der Verbindungen vollständig Rechnung, da jede Formel, die das Alkali an den Rest der Jodsäure gebunden enthält, infolge dieses Zerfalles ausgeschlossen ist: dann müßte Cr_2O_3 , O und KJ gebildet werden.

Die zugehörige, von BERG isolierte, übrigens schlecht charakterisierte, freie Säure wird dann $\begin{array}{l} \diagup OJO_2 \\ CrO_3 \\ \diagdown OH \end{array}$, wogegen allerdings, da wir kein Hydrat der

Von diesen giebt PUF¹AHL der sogenannten freien Säure die Formel $3H_2O, As_2O_3, 6MoO_3 + 15aq$, was bezeichnen soll, daß dieselbe, wie die Arsensäure, dreibasisch und imstande ist, verschiedene Reihen von Salzen zu bilden, nämlich solche der allgemeinen Formel

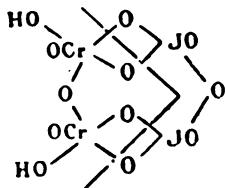


wie „neutrale“ Salze der Zusammensetzung

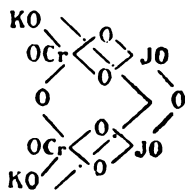


wo $R = K, Na, Ag$; x nicht angegeben ist. —

Chromsäure H_2CrO_4 kennen, Bedenken geltend zu machen sind. Entweder liegt auch hier ein Gemenge vor, oder die freie Säure ist unter Verdoppelung der Formel als



also als Dichromsäure und Jodsäure zu betrachten, womit wenigstens die von BERWALD in der wässrigen Lösung der Chromsäure nachgewiesene Existenz des Hydrates $H_2Cr_2O_7$ übereinstimmen würde (*Zeitschr. physik. Chem.* 8, 78): Dann wären die „Salze“ Kondensationsprodukte von Dichromaten und 1 Mol. Jodureanhydrid

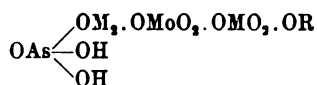


Eine Bestätigung dieser Ansicht erblicke ich darin, daß in von mir dargestellten Körpern, die neben Basis Chromsäure und Arsensäure enthalten, stets $2O:CrO_3 = 1:2$ ist, sich also so verhalten, wie in dem $K_2Cr_2O_7$, daß aber mehrere Mol. Bichromat in der Verbindung vorhanden sind, so z. B. in dem Körper $2K_2O, 4CrO_3, As_2O_3$. Über diese und ähnliche Körper, die Schwefelsäure und Arsensäure enthalten, soll später in Gemeinschaft mit Herrn MOZKIN berichtet werden.

also Trimolybdate mit dem Atomkomplex — $\text{OMoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 - (\text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{O})$ — enthalten,¹ auch hier sich die Molybdänsäure dort anlagert, wo bereits einmal Anlagerung stattgefunden hat. Dies spricht für die „unsymmetrische“ Formel 2, eine Annahme, die noch dadurch gestützt wird, daß ja durch Versetzen der „freien Säure“ mit 1 Mol. Alkali die „Salze“, deren Konstitution ja experimentell als der Formel 2 entsprechend festgestellt wurde, entstehen.² —

Hier liegt nun in der ganzen Reihe meiner Untersuchungen über die sogenannten komplexen Verbindungen der erste Fall vor, daß eine gut charakterisierte freie „Säure“ zu analog zusammengesetzten Alkali- etc. Verbindungen existiert. Aber diese, Arsensäure und 3 Mol. Molybdänsäure enthaltende, Verbindung ist ein Kondensationsprodukt aus ersterer und Trimolybdänsäure, eine „kondensierte“ Arsenotrimolybdänsäure und keine „komplexe“ Säure im OSTWALDSchen Sinne des Wortes: Keine einzige der für die beiden Komponenten bekannten Reaktionen bleibt aus, und der eine Umstand, dem sie vielleicht diesen Namen verdanken könnte, die Löslichkeit der Molybdänsäure ist ja auch, wie gezeigt, dann eine Eigenschaft derselben, wenn sie nicht an Arsensäure gebunden ist.

Haben wir nun in den Körpern mit der Konstitution



Salze dieser kondensierten Säure zu erblicken? Meines Erachtens nicht! Sie sind, wie diese ein Kondensationsprodukt von Arsensäure mit Trimolybdänsäure, Kondensationsprodukte von Arsensäure mit Trihydromolybdaten.

Zwar giebt die Lösung der kondensierten Säure bei der Behandlung mit Basen diese Verbindungen, aber dieser Vorgang braucht nicht als Neutralisationsvorgang des ganzen Säurekomplexes betrachtet zu werden: In der wässrigen Lösung der kondensierten Säure ist dieselbe auf keinen Fall unzersetzt vorhanden. Nun wissen wir zwar schon nicht mehr, ob wir es in ihr mit 1 Mol. H_3AsO_4 und 1 Mol. Trimolybdänsäure $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ oder mit 1 Mol. ersterer und 3 Mol. Molybdänsäure H_2MoO_4 zu thun haben, in jedem Fall wird jedoch beim Zufügen der Basis bei der überragenden Menge der Molybdänsäure zunächst Trimolybdat gebildet.

¹ ULLIK, l. c. 16.

² Methode deren Darstellung nach PUFERL

len, worauf sich dieses mit der Arsensäure zu Alkaliarsenolybdaten kondensiert. In der wässrigen Säure ein komplexes As₂O₅, 6MoO₃, welches durch die Basen neutralisiert wird, nehmen, den Vorgang also etwa so aufzufassen, wie die Bildung Ferrocyankaliums aus der in wahren Sinne des Wortes „komplexen“ Ferrocyanwasserstoffsäure, ist bei dem absoluten Ausbleiben des Anzeichens für ein derartiges komplexes Radikal durchaus zutreffend. —

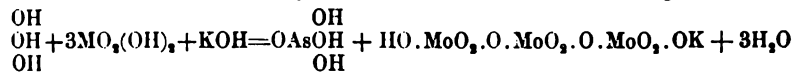
Auch die

Natur der Körper 3R₂O, As₂O₅, 6MoO₃

et nun für die Erklärung keine Schwierigkeiten:

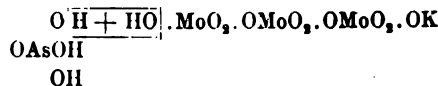
PUFAHL erhielt die unlösliche Kali- und Natronverbindung durch Uebersetzen von 6 Mol. KOH zu 1 Mol. „freier Säure“ 3H₂O, As₂O₅, 6MoO₃.

Wie nun bei der Einwirkung 1 Mol. Basis auf die Lösung der kondensierten Arsenotrimolybdänsäure nach der Gleichung

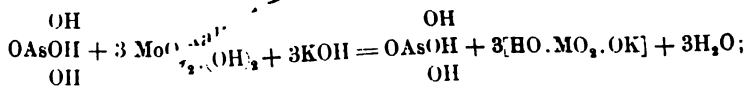


zerlegte Säure

zunächst saures Trimolybdat gebildet wird, welches sich dann kondensiert

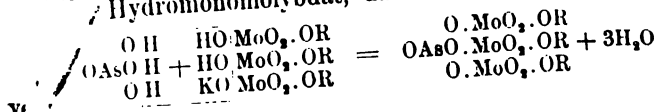


findet bei der Einwirkung von 3 Mol. zunächst folgender Vorgang statt:

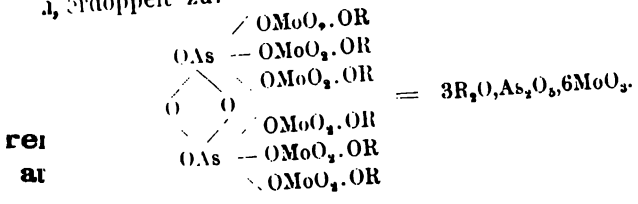


zerlegte Säure

entsteht Hydratomolybdat, und nun erfolgt die Kondensation

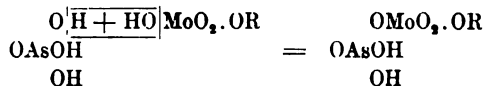


verdoppelt zu:



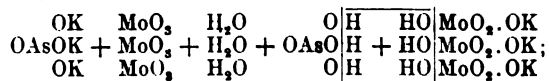
reiner

Wir haben es also in diesen Verbindungen nicht etwa, wie oben als möglich bezeichnet, mit den neutralen Salzen einer symmetrischen „komplexen“ Säure $OAs(OMoO_2.OH)_3$ zu thun, sondern mit Kondensationsprodukten aus 1 Mol. Arsensäurehydrat und 3 Mol. Monomolybdat mit „Trialkaliarsenomonomolybdaten“, die in ihrer Entstehung vollständig derjenigen der Alkaliarsenomonomolybdaten



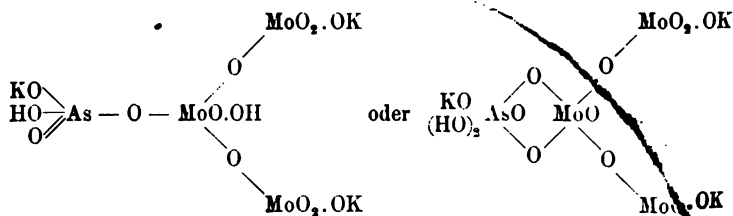
entsprechen: Die Arsensäure vermag sich nicht nur mit einem, sondern auch mit 3 Mol. $RHMoO_4$ zu kondensieren.

Körper derselben Zusammensetzung entstehen aber auch noch, wie im experimentellen Teile gezeigt, auf ganz anderem Wege: Wenn z. B. in Versuch XIX. aus 1 Mol. K_3AsO_4 und 3 Mol. MoO_3 eine gleichfalls mikrokristallinische Verbindung $3R_2O, As_2O_5, 6MoO_3$ entsteht, so läßt sich ihr die gleiche Konstitution gemäß folgender Bildungsweise geben:



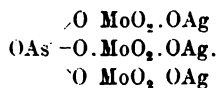
wenn aber, wie bei der Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 oder bei derjenigen von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. K_2HASO_4 , bzw. Na_2HASO_4 zwar genau ebenso zusammengesetzte, aber äußerlich ganz verschiedene, amorphe oder grob krystallinische Körper entstehen, so müssen diese, nach der S. 376 entwickelten Ansicht sich bildend, als Isomere zu jener betrachtet werden.

Sie haben etwa die Konstitution

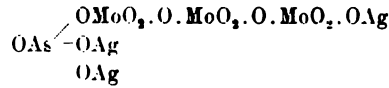


und sind Doppelsalze von Monokaliumarsenat mit Kaliumtrimolybdat; Durch die gegebene Kondensationstheorie von mehrbasischen Säuren und deren Salzen wird ja in der That Isomeriefällen anorganischer Verbindungen sozusagen Thür und Thor geöffnet. —

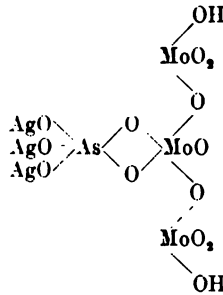
Das Silbersalz hat die Konstitution



es sowohl aus der freien kondensierten Säure als auch aus dem Arsenotrimolybdat durch Fällen mit Silbernitrat, also bei Gegenwart freier Salpetersäure, entsteht, ist jede andere, etwa



oder



geschlossen, weil ein Körper, welcher an den Arsensäurerest abgelagertes Silber enthält, sich, wie aus dem Verhalten des Ag_3AsO_4 bekannt ist, leicht in Salpetersäure löst.

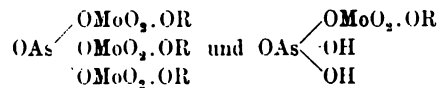
Nimmt man, was also nötig, bei seiner Bildung aus der Kalibindung eine Umlagerung an, so hat diese nichts aufsergewöhnlicheres, als die bei der Bildung zahlreicher anderer Körper eintretende, wenn man dabei Silberverbindungen anwendet. Es sei an

die Umwandlung der sauren Phosphate und Arsenate in normale Salze beim Fällen derselben mit Silbernitrat, an die Bildung

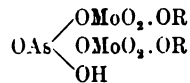
von Nitroäthans aus Silbernitrit und Jodäthyl, an diejenige des Äthylisonitrils aus Cyansilber und Jodäthyl im Gegensatz zu der des Äthylcyanids aus Cyankalium und Jodäthyl erinnert. —

Natur der Verbindungen $2\text{R}_2\text{O}$, As_2O_5 , 4MoO_3 .

Ist nun die Arsensäure imstande, durch Kondensation die Verbindungen

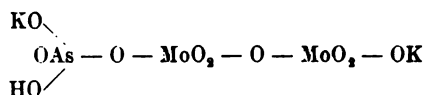


bilden, so müßte auch das zwischenliegende Glied



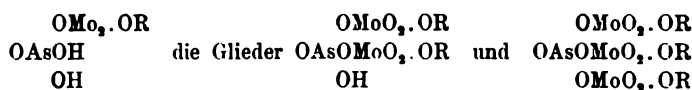
gebildet werden. Dasselbe — bisher unbekannt —, also $2\text{R}_2\text{O}$, As_2O_5 , 4MoO_3 , wird auch bei der Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4

und von 1 Mol. MoO₃ auf 1 Mol. KH₂AsO₄ erhalten, kann aber gleichfalls, wie bereits früher entwickelt, ein Isomeres von der Konstitution

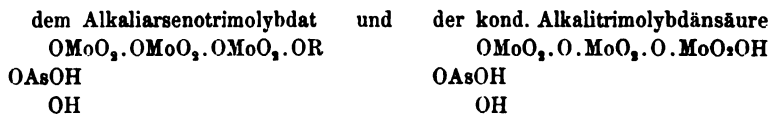


also ein Doppelsalz bez. Kondensationsprodukt von Kaliumhydrodimolybdat mit Monokaliumarsenat sein. Die Entstehungsbedingungen dieser diffizilen Verbindungen werden weiter zu verfolgen sein. —

Wie sich nun den Alkaliarsenomolybdaten



anreihen, so müssen sich auch von



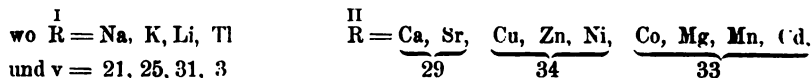
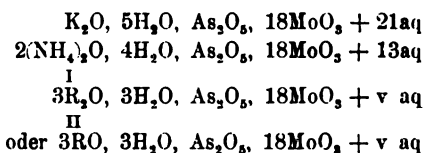
Verbindungen, die auch an die noch übrigen Hydroxylgruppen den Rest des sauren Trimolybdates oder der Trimolybdänsäure angelagert enthalten: Dies sind die

Verbindungen mit 18 Mol. MoO₃.

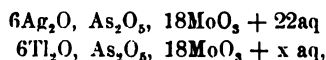
Nach PUF¹AH¹L leiten sich dieselben von einer zwölfbasischen Säure



ab. Diese bildet die Salze

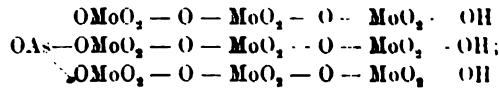


sowie

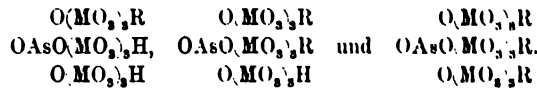


während solche mit 4 oder 5 Mol. Basis vollständig fehlen.

Wie ersichtlich, nimmt auch hier die Silber- und - was bei dem chemisch ähnlichen Charakter des Thalliums nicht wunderbar -- auch die Thalliumverbindung eine Sonderstellung ein. Sieht man von diesen beiden zunächst ab, so könnte man die Körper von einer, molekular geschriebenen, 6-basischen Säure $3H_2O, As_2O_3, 18MoO_3 + 25$ oder $35aq$ ableiten, welche, atomistisch aufgefaßt, dreibasisch wäre und die folgende Konstitution hätte:

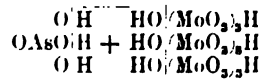


deren „Salze“ also wären:



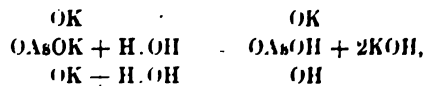
Durch diese Formeln wird nun allerdings die Konstitution dieser Körper ausgedrückt, aber mit ganz anderer Bedeutung:

Die Aufnahmefähigkeit einer an Arsen gelagerten Hydroxylgruppe für Molybdänsäure muß mit 3 Mol. derselben oder 1 Mol. der Trimolybdänsäure ihr Ende erreicht haben. Wird die kondensierte Arsenrimolybdänsäure weiter mit MoO_3 gekocht oder Arsensäure mit mehr als 6 Mol. der Säure behandelt, so lagert sich je ein Mol. Trimolybdänsäure an jede der Hydroxylgruppen an; infolge eines im Sinne folgender Gleichung verlaufenden Kondensationsvorganges



entsteht Triarsenotrimolybdänsäure, gleichfalls keine komplexe, sondern eine kondensierte Säure.¹

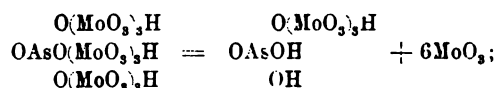
Dafs dieselbe eine derartige Konstitution hat, geht daraus hervor, dafs, wie, aus Arsensäure und stark überschüssigem Kali entstehendes, Trikaliumarsenat mit Wasser, wie folgt, zerfällt:



auch bei ihr, die aus überschüssiger Molybdänsäure und Arsensäure entsteht, schon beim Aufbewahren im festen Zustande und auch beim Eindampfen der Lösung² der Zerfall eintritt:

¹ Auch hier bleibt keine der für die Komponenten bekannten Reaktionen aus

² PFÄHL, S. 30 und 31.

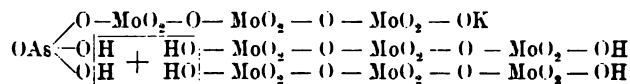


dort, wie hier, üben zwei Hydroxylwasserstoffe eine schwächere Wirkung aus wie das andere.

Wenn, wie aus den Versuchen PUFFALS und MACHS hervorgeht die Verbindung $\text{OAs} \begin{array}{c} (\text{O}[\text{MoO}_3]_3\text{H})_2 \\ \text{OH} \end{array}$ nicht existiert, so hat dies v

leicht in ähnlichen Eigenschaften der Arsensäure seinen Grund, wir kennen solche auch an anderen Säuren, z. B. bei der Pyrophosphorsäure; auch hier sind nur Salze $\text{R}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{R}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bekannt.

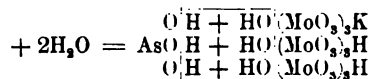
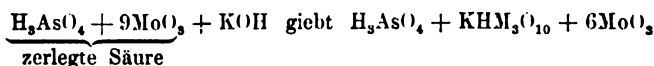
Wird das monoarsentrimolybdänsäure Kalium mit Molybdänsäure gekocht, so findet nun der Vorgang:



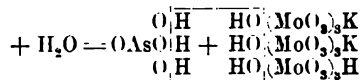
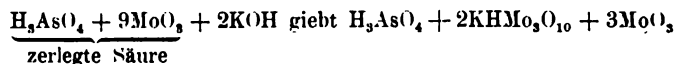
statt. Es entsteht

monoarsentrimolybdänsäures Kalium — Diarsentrimolybdänsäure, dessen obige Konstitution wieder den beim Umkrystallisieren eintretenden Zerfall im Monoarsentrimolybdat und 6 Mol. MoO_3 erklärt. Auch beim Erhitzen im festen Zustande giebt diese Verbindung MoO_3 ab. —

Aus der kondensierten Triarsentrimolybdänsäure und Base entstehen nun aus den oben erörterten Gründen nicht „Salze“, auch hier deutet keine Reaktion auf ein „komplexes“ Radikal, sondern Kondensationsprodukte

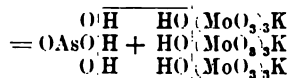
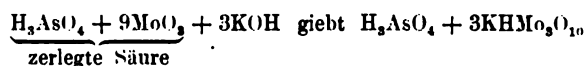


— die auch beim Kochen des Monoarsentrimolybdats mit MoO_3 entstehende Verbindung —



diarsentrimolybdänsäures Kalium — Monoarsentrimolybdänsäure,

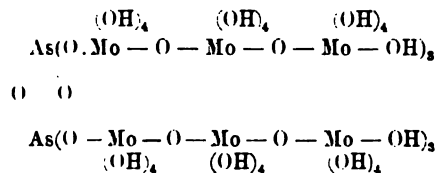
und



triarsentrimolybdänsaures Kalium, welches in Einklang mit dieser Formel keine Molybdänsäure beim Erhitzen abgibt. —

Wie nun bereits bei den Monoarsentrimolybdaten hervorgehoben, wächst mit steigendem Molybdängehalt im allgemeinen auch derjenige des Wassers, was auch wieder für diese Verbindungen zutrifft. Molybdän- und Wassergehalt müssen also in gewisser Beziehung zu einander stehen, der nicht einfacher als durch Annahme von an Molybdän gelagerten Hydroxylgruppen ausgedrückt werden kann:

Da auch hier wieder Verbindungen mit ungradem Wassergehalt existieren, sei die Formel der Säure — auch mit Rücksicht auf die „Salze“ mit 3R^{II} — verdoppelt. Sie krystallisiert nach PUFÄHL mit 38 Mol. H_2O ; würde sie 39 Mol. enthalten,¹ so wäre ihre Konstitution genau



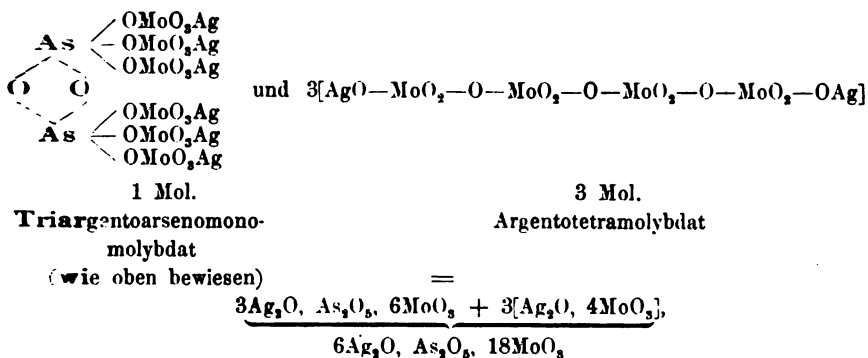
Ebenso enthält die mit 36 Mol. H_2O krystallisierende Co-, Mg-, Mn- und Cd-Verbindung sämtliches Wasser atomistisch gebunden:

¹ Was sogar wahrscheinlicher ist! Die gelbe Arsenmolybdänsäure PUFÄHLs verwittert an der Luft sofort“ (S. 32). „Die analysierte Probe war zwar unverwittert, doch haftete ihr wahrscheinlich eine sehr geringe Menge von Mutterlauge an.“

Berechnet für $\text{As}_2\text{O}_5, 18\text{MoO}_3 + 38\text{aq}$			gefunden	berechnet für 39aq		
			von P.			
As_2O_5	230	6.56	6.52	6.53	230	As_2O_5
18MoO_3	2592	73.93	73.73	73.55	2592	18MoO_3
38aq	684	19.51	19.57	19.92	702	39aq
	3506	100			3524	

Eine bei dem enormen Molekulargewicht experimentell kaum zu entscheidende Frage, die aber durch die oben besprochenen Verhältnisse vielleicht zu lösen ist.

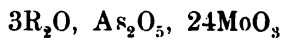
so geben hiermit 12 Mol. AgNO_3



und es liegt entweder in dieser Verbindung ein — wieder leicht atomistisch zu erklärendes — Doppelsalz oder ein Gemenge vor, was letzteres aus dem Verhalten der nach PUF¹ leichtzersetzlichen analogen Thalliumverbindung hervorzugehen scheint.

Auch die

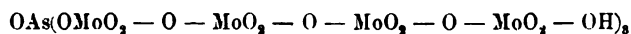
Natur der gelben Kali- und Ammonverbindung



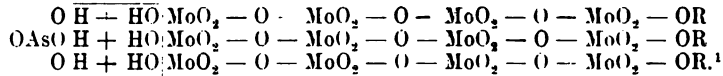
ist nun leicht erklärt.

Weder nach der von PUF¹ angewendeten Methode noch durch Kochen von Arsensäure mit Molybdänsäure gelang es hier, eine zugehörige freie „komplexe“ Säure zu gewinnen. Die Körper entstehen vielmehr analog dem bekannten gelben phosphormolybdänsauren Ammon aus Ammonium- bzw. Kaliummolybdat und Arsensäure in stark salpetersaurer Lösung — nur muß erwärmt werden —

Nach der bisher gebräuchlichen Auffassung sind sie die „neutralen“ Salze einer nicht, isolierbaren Säure



Diese Annahme ist jedoch gänzlich verfehlt: Dagegen spricht die Entstehung der Verbindungen in saurer Lösung, die sie kennzeichnet als Kondensationsprodukte von Arsensäure mit sauren Tetramolybdaten, welche sich wohl in salpetersaurer Lösung, nicht aber durch Kochen der Arsenate mit Molybdänsäure, wobei nur Trimolybdate entstanden, bilden. Hiermit wird die Voraussetzung einer nichtisolierbaren „komplexen“ Säure, von der sie sich ableiten, überflüssig. Sie sind wie folgt entstanden:



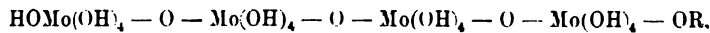
Es liegt nahe, die an den sogenannten „komplexen“ Arsen molybdänverbindungen entwickelten Ansichten auch auf die übrigen „komplexen“ Verbindungen, welche sich von zwei oder mehr sauerstoffhaltigen Säuren ableiten, und auch auf andere, nicht zu dieser gehörige Körper zu übertragen:

Auch sie sind Kondensationsprodukte oder Doppelsalze, und s. kann z. B. bei den Silico- und Phosphorwolframatens sofort der Begriff „komplex“ beseitigt werden, wenn man sich der Eigenschaft der Metawolframsäure, durch Säuren nicht gefällt zu werden, erinnert. Hier würde man also von kondensierten Säuren zu sprechen haben. —

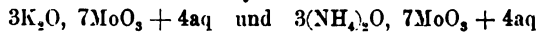
In anderen Fällen, wo die freien komplexen Säuren unbekannt sind oder als Gemenge betrachtet werden können, liegen Doppelsalze oder andere Kondensationsprodukte vor: So in den vor-

¹ Diese sauren Tetramolybdate sind nicht hypothetisch, sondern sind bei Natron durch Versetzen von normalem Natriummolybdat mit Salpetersäure in wässriger Lösung erhalten worden. Die Zusammensetzung der schön krystallisierten Verbindung ist $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 8\text{MoO}_3, 16\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{HNaMo}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$. (GMELIN-KRAUT 2, 2: 212)

Auch hier entspricht der Wassergehalt genau der Anzahl der vorhandenen Molybdänatome



und eine ebenso einfache Beziehung findet bei anderen Molybdaten, ferner, — was in der nächsten Abhandlung zu besprechen, — bei den „Phosphormolybdaten“ statt: So ist: Normales Natriummolybdat $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{aq} = \text{Mo}(\text{OH})_4(\text{ONa})_2$ und das bekannte Ammonium- und Kaliummolybdat

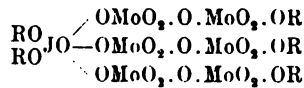


enthält genau soviel Wassermoleküle, dass an jedem Atom Mo zwei OH- oder OH-Gruppen gebunden sein können.

Auch saure Oktomolybdate, z. B. $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 16\text{MoO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, sind bekannt, wodurch die hier vielfach angenommene Existenz auch anderer saurer Molybdate wahrscheinlich gemacht wird. —

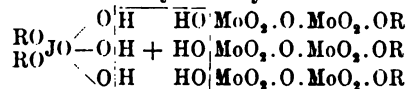
Wieviel Moleküle Wasser aufgenommen werden können, hängt wesentlich von der Natur des betreffenden Körpers ab. Bei den Molybdänverbindungen scheint mit der Löslichkeit desselben auch die Anzahl jener zu wachsen. — Die Fähigkeit von Wolfram- und Molybdänatomen, sich zu Ketten — vielleicht auch zu Ringen — zusammenzulagern, erinnert an die gleiche Eigenschaft des Kohlenstoffs. Die Rolle, die sie in den Verbindungen des letzteren der H spielt, würde bei jenen von der OH-Gruppe ausgefüllt.

BLOMSTRAND¹ hergestellten Hexamolybdänperjodaten, denen er die Konstitution

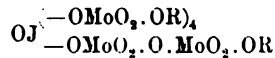


gibt und die er als „Salze“ einer entsprechend konstituierten Hexamolybdänperjodsäure² betrachtet.

Diese sind entweder als Kondensationsprodukte, bez. Doppelsalze von Perjodaten und Dihydromolybdaten

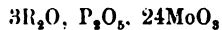


oder, da auch sie, was mit dieser Ansicht nicht vereinbar, Jod und Sauerstoff leicht abgeben, als Kondensationsprodukt von Überjodsäure mit sauren Molybdaten

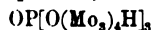


oder von J_2O_7 mit $5\text{R}_2\text{O}$, 12MoO_3 aufzufassen. —

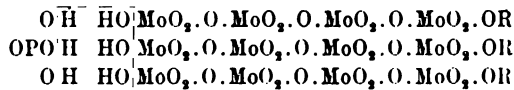
Wenn ferner die den Arsenotetramolybdaten ganz entsprechenden Phosphorverbindungen



in stark salpetersaurer Lösung entstehen, so können sie nicht als neutrale Salze einer komplexen, in diesem Falle isolierten, Säure



sondern müssen als kondensierte Phosphortetramolybdate



betrachtet werden.

Aber gerade die Existenz der kondensierten Triphosphortetramolybdänsäure in freiem Zustande zeigt, daß die Natur der Verbindungen abhängig ist von derjenigen beider in ihr vorhandenen Säuren, und daß allgemeine Schlüsse aus den gewonnenen Ergebnissen sich erst nach experimenteller Durchforschung der hierhergehörenden Körper nach verschiedensten Richtungen hin ziehen lassen werden. Dies wird in der nächsten Mitteilung mit den sogenannten „Phosphormolybdänsäuren“ und ihren „Salzen“ geschehen.

Wissenschaftl. chem. Laboratorium Berlin, N.

7. Septbr. 1892.

¹ Diese Zeitschr. I, 10—43.

² Ihre Existenz ist aus den für die Jodatomolybdänsäure gegebenen Gründen nicht bewiesen.

Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide.

Von

H. L. WELLS.¹

Es darf erwartet werden, dafs vollständigere Reihen von Doppel-Halogeniden mit Cäsium als mit anderen Alkali-Metallen darstellbar sind, da jenes als das äußerste Glied der Kalium-Gruppe das elektro-positivste der bekannten Elemente ist, und da Cäsium-Doppelsalze im allgemeinen schwerer löslich sind, als die entsprechenden Verbindungen anderer Alkali-Metalle. Ein gründliches Studium solcher Salze erscheint daher schon deshalb erwünscht, weil bis jetzt wenig Arbeiten in dieser Richtung ausgeführt wurden; das ist der Grund, warum vorliegende Untersuchung der Cäsium-Mercuri-Chloride, -Bromide und -Jodide unternommen worden ist.

Im folgenden gebe ich eine möglichst vollständige Zusammenstellung der früher beschriebenen Mercuri-Doppel-Halogenide mit Alkali-Metallen und Ammonium, d. h. soviel ich deren in der Literatur auffinden konnte:

Na_2HgCl_4	NH_4HgCl_3	RbHg_2Cl_3
Rb_2HgCl_4	RbHgCl_3	$\text{KHg}_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cs_2HgCl_4	KHgBr_3	
$(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4$	$\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
K_2HgBr_4	$\text{KHgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_3\text{Cl}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Na_2HgJ_4	$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
K_2HgJ_4	$\text{NaHgCl}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{HgJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_6\text{Cl}_{20}$
$\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KHgJ}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Rb}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{HgJ}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		

Die gröfsere Zahl dieser Verbindungen läfst sich nach zwei Typen, ohne, oder mit wechselndem Krystallwasser-Gehalt, anordnen. Dann finden sich noch zwei Salze nach einem dritten Typus, während die zwei übrigen, mehr komplizierten Körper allein stehen. Die beiden letzten beschrieb HOLMES.²

Es wurde versucht, womöglich alle Cäsium-Mercuri-Halogenide darzustellen, aber es kann nicht behauptet werden, das dem wirklich

¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

² *Chem. News.* 5, 351.

so ist, indem negative Resultate kein abschließendes Urteil zulassen. Es wird nicht notwendig sein, auch die erfolglosen Experimente, welche Mischungen oder zweifelhafte Produkte zu Tage förderten, auseinanderzusetzen. Es mag genügen, wenn ich sage, daß nach neuen Doppel-Halogeniden wiederholt und in jeder Richtung gesucht wurde, und daß jeder Hinweis auf ein unbekanntes Salz verfolgt wurde, bis ein homogenes Produkt erhalten und analysiert war.

In der folgenden Tabelle sind die noch zu beschreibenden Salze verzeichnet; eines derselben, Cs_2HgCl_4 , hat bereits GODEFFROY¹ dargestellt.

I.	II.	III.
Cs_2HgCl_5	Cs_2HgCl_4	CsHgCl_3^2
Cs_2HgBr_6	Cs_2HgBr_4	CsHgBr_3^2
Cs_2HgJ_5	Cs_2HgJ_4	CsHgJ_3
$\text{Cs}_2\text{HgCl}_3\text{Br}_2$	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$	CsHgClBr_2^2
$\text{Cs}_2\text{HgBr}_3\text{J}_2$	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$	CsHgBrJ_2
	$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{I}_2$	
IV.	V.	IV.
	CsHg_2Cl_5	$\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$
	CsHg_2Br_5	
$\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$	CsHg_3J_5	
	$\text{CsHg}_2\text{ClBr}_4$	$\text{CsHg}_5\text{ClBr}_{10}$

Diese Salze bestätigen die Zusammensetzung aller bisher bekannten Alkali-Mercuri-Halogenide, wie sie in der vorhergehenden Tabelle verzeichnet sind, mit Ausnahme der einen Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_5\text{Cl}_{20}$. Es besteht jedoch sehr große Wahrscheinlichkeit, daß die richtige Formel $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$ ist, denn HOLMES erhielt bei seinen Ammoniumbestimmungen Zahlen, welche etwas niedriger, als die Theorie erfordert, ausfielen; außerdem wird es wohl kaum möglich sein, durch die Analyse zwischen beiden Formeln zu entscheiden, wie aus der folgenden Berechnung hervorgeht:

	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_5\text{Cl}_{20}$	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$	Differenz
Quecksilber.....	70.70	71.00	0.30
Ammonium.....	1.41	1.27	0.14

Die Differenzen zwischen den Zahlen für Quecksilber und Cäsium in den korrespondierenden Formeln betragen 0.80 und 0.85, so daß augenscheinlich die Cäsium-Verbindung ein weit besseres Mittel darbietet, die Zusammensetzung des Salzes zu bestimmen.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 9.

² Diese Verbindungen sind dimorph.

Der erste Typus, Cs_3HgCl_5 , ist neu. Diese Verbindungen sind auch schon deshalb interessant, weil sie Ausnahmen bilden von REMSENS Gesetz¹ über die Zusammensetzung der Doppel-Halogenide.

Das Salz $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$ bildet, obgleich es unter den Cäsiumverbindungen allein steht, doch einen sehr gut charakterisierten Körper, und es gehört das von HOLMES dargestellte Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}_3\text{Cl}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu demselben Typus.

Die Resultate der Arbeit über die Cäsium-Mercurisalze bestätigen also die Erwartungen über den Wert des Cäsiums als Mittel zum Studium von Alkali-Doppel-Halogeniden, indem alle früher gefundenen Typen auch bei diesem Metall erhalten werden konnten und ein neuer Typus entdeckt wurde, was ohne die Cäsium-Verbindung wohl nicht möglich gewesen wäre.

Darstellungsmethoden.

Die Verbindungen wurden dargestellt durch Auflösen von Mercuri-Halogeniden in heißen Lösungen von Cäsium-Halogeniden und Abkühlen bis zur Krystallisation, oder, wie in einigen Fällen, durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur. Die relative Menge der zwei Halogenide, sowie die Konzentration haben beide einen wichtigen Einfluss auf das schliesslich sich ergebende Salz. In den meisten Fällen entspricht Verdünnen mit Wasser einem Zusatz von Quecksilbersalz, während Konzentrieren denselben Effekt, wie das Zufügen von Cäsium-Halogenid, hervorbringt. Es wurde beobachtet, dass, für den Fall aus einer Lösung beim Abkühlen mehr als ein Salz sich abscheidet, die Verbindungen mit mehr Quecksilber-Halogenid sich zuerst bilden. Dies zeigt, dass das Abkühlen einer Lösung äquivalent ist einem Zusatz von Cäsium-Salz.

Nur wenige der Verbindungen können ohne Veränderung aus Wasser umkrystallisiert werden, indem die meisten zu ihrer Bildung die Gegenwart eines Überschusses von Cäsium-Halogenid, oder in zwei, respektive drei Fällen, von Mercuri-Halogenid erfordern. Die Krystallisation aus Wasser lässt sich daher häufig verwenden, um ein Salz aus dem anderen darzustellen.

Alle Verbindungen wurden mit Lösungen der normalen Salze ohne Anwendung von Säuren erhalten. Einige sind in alkoholischer Lösung dargestellt worden, aber dieses Lösungsmittel besitzt, wie

¹ *Am. Chem. Journ.* 11, 296; 14, 85.

sich beobachten liefs, keine besonderen Vorteile, ausgenommen bei der Darstellung von CsHg_2J_5 .

Analytische Methoden.

Die Salze wurden jedesmal sorgfältig untersucht, um sicher zu sein, das keine Mischungen vorlagen. Oft erhielt man ja gemischte Salz-Krystallisationen, aber ich bin überzeugt, das die analysierten Körper rein waren. Die zur Analyse benutzten Krystalle wurden immer rasch und gründlich von ihrer Mutterlauge befreit, durch wiederholtes Pressen zwischen weichem Filtrierpapier, wobei man sie zugleich zur Entfernung der Flüssigkeits-Einschlüsse zerdrückte. Während dieses Trocken-Prozesses setzte man die Substanzen so wenig als möglich der Luft aus, um eine etwaige Verdampfung der anhängenden Flüssigkeit vor ihrer Entfernung zu vermeiden. Nachdem auf diese Weise die Salze so gut als möglich getrocknet worden waren, wurden dieselben gewöhnlich eine oder zwei Stunden an der Luft liegen gelassen, wodurch die letzten Spuren Flüssigkeit sich entfernen liefsen; in einigen wenigen Fällen jedoch, wo ich wünschte, konstatieren zu können, das kein leichtflüchtiges Krystallwasser vorhanden wäre, wurde dies unterlassen.

Für gewöhnlich wurde ungefähr 1 g Substanz zur Analyse verwendet. In keinem Fall mußte eine Analyse wegen Substanz-Verlust aufgegeben werden. Die Chloride und Bromide liefsen sich leicht in Wasser auflösen, und beim Analysieren der jodhaltigen Verbindungen war es notwendig in alkoholhaltigem Wasser zu lösen. Das Quecksilber wurde jedesmal als Sulfid bestimmt, indem man den Niederschlag auf einem Asbestfilter in einen Gooch-Tiegel sammelte, bei 100° trocknete und nachher zur Wägung brachte. Das Cäsium bestimmte man gewöhnlich im Filtrat vom Mercurisulfid und wog es stets als Sulfat. Bei dieser Operation wurde der Überschufs an Schwefelsäure entfernt durch Glühen in einem ammoniakhaltigen Luftstrom, eine Methode, die Krüss bei Kaliumsulfat benutzte. In einigen Fällen, wo Cäsium allein zur Bestimmung gelangte, wurde die Substanz direkt in einen Platintiegel eingewogen, Schwefelsäure zugegeben, deren Überschufs und das Quecksilber durch Verdampfen, sowie Erhitzen entfernt, schliefslich das Cäsium als normales Sulfat gewogen. Die Halogene wurden stets in verschiedenen Portionen bestimmt und als Silbersalze gewogen. Waren zwei Halogene vorhanden, so bestimmte man dieselben durch Erhitzen der gemischten Silber-Halogenide im Chlorstrom bis zu konstantem Gewicht.

Doppel-Chloride.

Die Chloride sind alle weifs von Farbe und beständig bei Liegen an der Luft. Werden sie aus Wasser umkrystallisiert, liefern sie schliesslich alle $CsHgCl_3$.

Cs_3HgCl_3 wird dargestellt durch Auflösen einer verhältnismäfs kleinen Menge von Mercurichlorid in einer fast gesättigten Chlo cäsium-Lösung. Es scheidet sich beim Abkühlen aus, aber die besten Krystalle erhält man durch langsame Verdunstung. Wenn zu viel von der Quecksilber-Verbindung zugefügt wurde, oder, wenn zu viel Wasser vorhanden ist, dann entstehen andere Doppelsalze oder gemischte Produkte. Auf der anderen Seite, wenn die Lösung zu wenig Sublimat enthält, krystallisiert Cäsiumchlorid aus. In den Grenzen der Bedingungen, unter welchen das Salz gebildet wird, sind enge gezogen, aber durch wiederholte Versuche, wobei kleine Abweichungen aus den vorhergehenden Resultaten sich ergebende Abweichungen zur Anwendung kommen, wird ein reines Produkt leicht erhalten. Es besteht aus dünnen, radial angeordneten Prismen, welche leicht von den Verbindungen, mit denen es sich gerne vermischt, unterschieden werden können.

Die folgende Analyse führte man mit einem Produkt aus, das rasch zwischen Papier, aber nicht an der Luft, getrocknet wurde. Der kleine Wassergehalt wird wahrscheinlich nur von Feuchtigkeit verursacht. Man bestimmte das Wasser durch direkte Wägung im Chlorcalcium-Rohr.

	Gefunden	Berechnet für Cs_3HgCl_3 .
Cäsium.....	51.15	51.38
Quecksilber.....	24.84	25.76
Chlor.....	21.79	22.86
Wasser.....	1.69	0.00
	<hr/> 99.47	<hr/> 100.00

Cs_2HgCl_4 entsteht beim Abkühlen einer heifsen Lösung, wenn etwas mehr Mercurichlorid oder Wasser zur Darstellung benutzt wird, als beim vorhergehenden Salze. Die Bedingungen für seine Bildung sind enge begrenzt. Es bildet grofse, aber gewöhnlich sehr dünne Blättchen, die leicht von den anderen Doppel-Chloriden unterschieden sind. Ein Produkt wurde zur Analyse zwischen Papier getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für Cs_2HgCl_4 .
Cäsium	44.06	43.75
Quecksilber.....	—	32.90
Chlor.....	22.87	23.35
Wasser.....	0.52	0.00
		<hr/> 100.00

$CsHgCl_3$ ist dimorph, da es, je nach den Umständen, in regulären oder rhombischen Krystallen erscheint. Die reguläre Form wird unter weit variierenden Bedingungen gebildet durch Abkühlen verdünnter wässriger Lösungen, wenn Chlorcäsium im bedeutenden Überschufs vorhanden ist. Die rhombische Form scheidet sich ab, wenn Cäsiumchlorid nicht stark überschüssig ist, sowie durch ein- oder mehrmalige Krystallisation aller Doppel-Chloride aus Wasser. Diese Form läßt sich aus Wasser, so oft als gewünscht unkrystallisieren.

Die Verbindung ist in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, aber sie löst sich in Alkohol, der mit ungefähr einem Drittel seines Volums an Wasser verdünnt wurde, wobei zu bemerken ist, daß beim Abkühlen einer solchen Lösung die kubische Form zum Vorschein kommt.

Die Kuben bilden oft seltsame Aggregate vom Aussehen einer Pyramide. Die rhombischen Krystalle zeigen großen Glanz und sind sehr modifiziert; sie bilden gewöhnlich Gruppen spiefsartig, aneinandergereihter Individuen.

Drei Produkte wurden analysiert: *A*, nur zwischen Papier getrocknete Würfel; *B*, Würfel aus Alkohol; *C*, rhombische Krystalle lufttrocken.

	Gefunden			Berechnet für $CsHgCl_3$.
	A.	B.	C.	
Cäsium	30.29	30.26	29.92	30.26
Quecksilber.....	44.80	—	45.63	45.51
Chlor.....	23.40	—	24.03	24.23
Wasser.....	1.42	—	—	0.00
	<hr/> 99.91		<hr/> 99.58	<hr/> 100.00

Da die rhombische Form dieser Verbindung nicht von Wasser zersetzt wird, konnte ihre Löslichkeit bestimmt werden. Man analysierte nämlich die Mutterlauge einer dritten, bei ungefähr 17° ausgeführten Krystallisation. Von dieser Lösung erhielten 100 Teile 0.4255 Teile Cäsium, entsprechend 1.406 Teilen $CsHgCl_3$.

$CsHg_2Cl_5$ wurde erhalten durch Auflösen von 24 g $CsHgCl_3$ g $HgCl_2$ (etwas mehr als ein Molekül des letzteren) in unge-) ccm heißen Wassers und Abkühlen. Eine ergiebige Kryst- tion von Nadeln resultierte, welche unzweifelhaft homogen wa

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_2Cl_5$.
Cäsium	18.13	18.72
Quecksilber.....	56.32	56.30
Chlor.....	24.68	24.98
	99.13	100.00

Das Salz wird von Wasser nicht besonders leicht zersetzt, durch wiederholte Krystallisationen wurde die rhombische Form $CsHgCl_3$ gebildet.

$CsHg_5Cl_{11}$ wurde dargestellt, indem man kochendes Wasser 12.5 g $HgCsCl_3$ und 38.5 g $HgCl_2$ (ungefähr ein Molekül $CsCl$ sechs Moleküle $HgCl_2$) beinahe sättigte und hierauf abkühlte. Verbindung entstand in so gut ausgebildeten Prismen, dafs Zwei hinsichtlich ihrer Homogenität nicht aufkommen konnten. Zwei Produkte wurden analysiert.

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_5Cl_{11}$.
Cäsium	8.68 8.51	8.73
Quecksilber.....	65.59 —	65.64
Chlor	24.97 —	25.63
	99.24	100.00

Einmaliges Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser ergab Mischung von Krystallen, und diese lieferte bei Wiederhol- Operation $CsHg_2Cl_5$, welches noch etwas von der ursprüng- Verbindung enthielt, denn die Analyse hatte folgendes Resu

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_2Cl_5$.
Cäsium	15.57	18.72

Doppel-Bromide.

Alle diese Salze sind weiß, oder fast weiß, mit Aus $CsHgBr_3$, welches eine limonengelbe Farbe besitzt. Le bung ist bemerkenswert, da sowohl $CsBr$ als auch $HgBr$ sind.

Alle Doppel-Bromide liefern $CsHg_2Br_5$, wenn si mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden. Es

hingewiesen, daß dieses Salz zu einem anderen Typus gehört, als das mit Wasser beständige Doppel-Chlorid; aber, wenn man Alkohol zum Umkrystallisieren benutzt, so bildet sich das dem oben erwähnten Doppel-Chlorid entsprechende Bromid.

Cs_3HgBr_5 . — Die Darstellung dieses Salzes ist vollständig analog jener des korrespondierenden Chlorids; ebenso hat dasselbe gleiches Aussehen.

	Gefunden	Berechnet für Cs_3HgBr_5 .
Cäsium	39.83	39.94
Quecksilber.....	19.50	20.02
Brom.....	39.60	40.04
	<u>98.93</u>	<u>100.00</u>

Cs_2HgBr_4 wird erhalten ähnlich dem Chlorid, aber die Versuchsbedingungen, unter denen es sich bildet, haben erheblich weiteren Spielraum. Analog dem Chlorid bildet es gewöhnlich sehr dünne Blättchen, manchmal jedoch lassen sie sich in der für Messungen nötigen Dicke herstellen. Drei verschiedene, unter beträchtlich variierenden Bedingungen gewonnene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für Cs_2HgBr_4 .
Cäsium	33.84	34.43	33.69	33.84
Quecksilber.....	25.68	25.11	25.45	25.45
Brom.....	40.48	40.40	40.52	40.71
	<u>100.00</u>	<u>99.94</u>	<u>99.66</u>	<u>100.00</u>

$CsHgBr_3$. — Diese Verbindung ist dimorph, aber, während die eine Form, ähnlich dem einen Chloride, dem regulären Systeme angehört, krystallisiert die andere monoklin und hat augenscheinlich keine Beziehung zu dem rhombischen Chlorid. Genau wie bei dem Chlorid, entsteht die reguläre Form, wenn Überschufs vom Cäsium-Halogenid vorhanden ist; die zweite Form wird gebildet, wenn ein geringerer Überschufs zur Anwendung gelangt. Unähnlich dem entsprechenden Chloride, zersetzt sich die zweite Form des Bromides beim Krystallisieren aus Wasser, wobei das Salz $CsHg_2Br_5$ sich abscheidet; jedoch kann, wie schon oben bemerkt wurde, die entgegengesetzte Umwandlung hervorgebracht werden, indem man das zuletzt erwähnte Salz aus Alkohol unkrystallisiert. Die Grenzen für die Bildung des regulären Bromides sind weit genug, aber die andere Form läßt sich nur schwierig in reinem Zustand darstellen, so daß die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, daß die analysierten

monoklinen Krystalle mit einer kleinen Menge regulärer vermischten waren.

	Gefunden		Berechnet für
	Regulär	Monoklin	CsHgBr ₅ .
Cäsium	23.18	22.89	23.21
Quecksilber	34.95	35.54	34.90
Brom	41.70	41.63	41.89
	<u>99.83</u>	<u>100.06</u>	<u>100.00</u>

CsHg₂Br₅. — Das Umkrystallisieren irgend eines der anderen Doppel-Bromide aus Wasser liefert dieses Salz, so daß dasselbe beliebig oft ohne Zersetzung krystallisiert werden kann. Es bildet sehr kleine, dünne Blättchen mit einem sehr schwachen Stich ins Gelbe. Bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlauge von einer einmaligen Krystallisation resultierten etwas größere Krystalle. Drei verschiedene Produkte wurden analysiert.

	Gefunden			Berechnet für
				CsHg ₂ Br ₅ .
Cäsium	14.60	14.69	13.24	14.26
Quecksilber	42.71	—	—	42.87
Brom	42.55	—	—	42.87
	<u>99.86</u>			<u>100.00</u>

Die Mutterlauge von einer dritten Krystallisation aus Wasser (ungefähr 16°) enthielt 0.1151% Cäsium, was einer Löslichkeit von 0.807 Teilen CsHg₂Br₅ in 100 Teilen der Lösung entspricht. Das Salz löst sich nur spärlich in heifsem, starkem Alkohol, und beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich die Verbindung CsHgBr₅ aus:

	Gefunden	Berechnet für CsHgBr ₅ .
Cäsium	22.68	23.21

Die so erhaltenen Krystalle waren nicht groß genug, um gemessen werden zu können, aber es wurde durch die mikroskopische Untersuchung wahrscheinlich gemacht, daß sie aus der monoklinen Form dieser Verbindung beständen. Es ist dies gegenüber der Thatsache interessant, daß aus alkoholischen Lösungen die reguläre Form von CsHgCl₅ krystallisiert.

Keine befriedigenden Produkte konnten beim Zusammenkrystallisieren von CsHg₂Cl₅ und HgBr₂ erhalten werden.

Doppel-Jodide.

Die Salze sind alle gelb; CsHg₂J₅ und Cs₂Hg₃J₈ haben fast das Aussehen von gelbem Kaliumchromat, während die anderen mit

dem Anwachsen des Cäsiumjodid-Gehaltes ablassen. Alle werden durch Wasser zersetzt, indem sich Verbindungen mit mehr Mercurijodid als im ursprünglichen Salz bilden, oder schliesslich sogar Mercurijodid selbst auskrystallisiert. Es ist deshalb möglich, dass sich aus irgend einem dieser Doppelsalze durch Umkrystallisieren aus Wasser und Verdampfen der gebildeten Lösungen nicht allein die vollständige Reihe der fünf Doppel-Jodide, sondern auch die als Komponenten dienenden einfachen Jodide darstellen lassen, ohne neues Material in Anwendung bringen zu müssen. Bemerkenswert ist ferner, dass die Jodide auch dadurch von den Bromiden und Chloriden verschieden sind, dass von ihnen keine einzige Verbindung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Diese Eigentümlichkeit rührt ohne Zweifel von der verhältnismässigen Schwerlöslichkeit des Mercurijodides her. In den meisten Fällen zeigen die Analysen der jodhaltigen Salze einen kleinen Überschuss von Quecksilber und einen Ausfall an Halogen. Es liess sich nicht ermitteln, ob dies von irgend einer Verunreinigung in den Salzen, oder von analytischen Fehlern verursacht wurde. Jedoch darf es als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden, dass analytische Ungenauigkeiten so vielfache Differenzen von der Theorie hervorgebracht haben, denn die benutzten Methoden waren dieselben, wie die bei den Chloriden und Bromiden verwendeten, mit Ausnahme davon, dass Alkohol als Lösungsmittel in Anwendung kam, und es fiel, da Halogen, sowie Quecksilber stets in verschiedenen Portionen zur Bestimmung gelangten, die Addition der Analyse gewöhnlich befriedigend aus.

Cs_3HgJ_5 . — Dieses Salz erfordert analog dem korrespondierenden Chlorid und Bromid zu seiner Herstellung eine sehr konzentrierte Lösung von Cäsium-Halogenid und zugleich eine verhältnismässig kleine Menge der Quecksilber-Verbindung. Es krystallisiert gut und kann sowohl durch Abkühlen, wie durch freiwillige Verdunstung erhalten werden. Die Krystalle bilden eigentümliche, spitze Pyramiden.

	Gefunden	Berechnet für Cs_3HgJ_5 .
Cäsium	33.02	32.33
Quecksilber	16.33	16.21
Jod	50.42	51.46
	99.77	100.00

Sein spezifisches Gewicht wurde in Benzol bestimmt zu 4.605.

Löst man dieses Salz in einer kleinen Menge heißen Wassers, so krystallisiert die Verbindung Cs_2HgJ_4 beim Abkühlen aus, aber unter Anwendung einer etwas größeren Menge Wasser bleibt dabei alles gelöst.

Cs_2HgJ_4 . — Dieses Salz entsteht in weiten Grenzen der Versuchsbedingungen, indem man Lösungen der Komponenten, welche Jodcäsium im Überschufs enthalten, abkühlt. Die monoklinen Krystalle variieren im Habitus, da sie entweder lange Prismen, oder fast quadratische Blättchen oder intermediäre Formen bilden. Oft erhält man sie von bedeutender Gröfse, so dafs sie sich über den ganzen Boden des Gefäßes, welches die Lösung enthält, ausdehnen und noch an den Enden sich aufwärts biegen.

	Gefunden		Berechnet für Cs_2HgJ_4
Cäsium	27.32	27.39	27.31
Quecksilber	21.57	21.21	20.53
Jod	51.41	51.49	52.16
	100.30	100.09	100.00

Zwei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes in Benzol ergaben die Zahlen 4.799 und 4.812.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, wobei, je nach der verwendeten Wassermenge, entweder eines der Salze mit mehr Mercurijodid oder Mercurijodid selbst sich abscheidet. Von Alkohol wird es weder gelöst noch zersetzt.

$CsHgJ_3(H_2O?)$. — Dieses Salz resultiert nur innerhalb sehr enger Grenzen aus Lösungen, die etwas mehr Mercurijodid oder Wasser als die zur Herstellung des vorigen Salses dienenden enthalten. Diese Bedingungen lassen sich vielleicht am leichtesten erreichen dadurch, dafs man letzteres Salz in einer kleinen Menge heißen Wassers auflöst und dann abkühlt. Oft kommt es vor, dafs die drei Salze $Cs_2Hg_3J_8$, $CsHgJ_3$ und Cs_2HgJ_4 successiv ausgeschieden werden, wie sich die Lösung nach und nach abkühlt, weshalb es in Erwägung dessen schwierig ist, das Salz in reinem Zustand darzustellen; jedoch gelangte man nach einer großen Zahl von Versuchen unter variierenden Bedingungen zu einem reinen Produkt. Die Verbindung bildet sehr dünne, durchsichtige Blättchen, welche gewöhnlich von einem Punkt aus sich radial verteilen und oft von beträchtlicher Gröfse sind. Durch Pressen zwischen Papier werden sie rasch opak. Es ist nicht gewifs, ob dies von einer molekularen Umlagerung, oder von Krystallwasser-Verlust herrührt, denn wegen

der außerordentlichen Dünne der Krystalle war es unnöglich, zu entscheiden, ob eine geringe Menge Feuchtigkeit, oder wirklich ein Molekül leicht flüchtigen Krystallwassers vorliege. Zwei Produkte wurden analysiert. *A* war lufttrocken nach dem Pressen zwischen Papier; *B* war rasch zwischen Papier getrocknet worden.

	Gefunden		Berechnet für	
	A.	CsHgJ ₃ .	B.	CsHgJ ₃ .H ₂ O.
Cäsium	18.81	18.63	18.25	18.17
Quecksilber	29.29	28.01	28.74	27.33
Jod	51.50	53.36	50.98	52.05
Wasser	—	0.00	2.51 ¹	2.45
	99.60	100.00	100.48	100.00

Wie alle anderen Jodide, wird auch dieses Salz von Wasser zersetzt.

Cs₂Hg₃J₃ wird gebildet unter sehr verschiedenen Bedingungen. Am besten läßt es sich darstellen durch Auflösen von Cs₂HgJ₄ in der gleichen Menge heißen Wassers und Abkühlen. In fein verteilter Zustand erhält man es auch beim Behandeln des gleichen Salzes mit nicht zuviel kaltem Wasser. Die Krystalle variieren bedeutend im Habitus, aber sie können leicht von den anderen Jodiden unterschieden werden. Eine charakteristische Form ist das dreiseitige Blättchen, aber mitunter finden sich auch Blättchen von anderer Form und mehr oder weniger verlängerte Prismen. Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Produkten ausgeführt. Substanz *C* war durch Behandeln von Cs₂HgJ₄ mit kaltem Wasser dargestellt worden.

	Gefunden			Berechnet für
	A	B.	C.	Cs ₂ Hg ₃ J ₃ .
Cäsium	13.89	—	14.14	14.13
Quecksilber	33.76	—	—	31.88
Jod	52.07	52.10	52.63	53.99
	99.72		100.86	100.00

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes in Benzol ergab 5.14.

Das Salz löst sich in Alkohol. Von Wasser wird es zersetzt unter teilweiser Abscheidung von Mercurijodid. Aus den so erhaltenen Lösungen können die Salze mit weniger Mercurijodid durch Verdampfen bereitet werden.

CsHg₂J₅. — Wenn eine heiße wässrige Lösung von Cäsiumjodid gesättigt wird mit Mercurijodid, so bildet sich beim Abkühlen

¹ Bestimmt durch Verlust bei 100°.

diese Verbindung, aber unter dieser Bedingung vermischt sich die Substanz gewöhnlich mit HgJ_2 und oft mit $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$. Verwendet man jedoch schwachen Alkohol als Lösungsmittel, so resultiert ohne Schwierigkeit ein reines Produkt. Es besteht aus dünnen gelben Prismen, die beim Liegen in einer wässerigen Mutterlauge eine rote Farbe annehmen. Dieselben sind beständiger in einer alkoholischen Flüssigkeit; wenn man sie aber durch Pressen zwischen Papier trocknet, so nehmen sie rasch die rote Farbe von Mercurijodid an, ohne ihre ursprüngliche Form zu verlieren. Wahrscheinlich rührt diese spontane Zersetzung von der Bildung von $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{J}_8$ und HgJ_2 her. Es mußte das rot gewordene Material zur Analyse verwendet werden.

	Gefunden.	Berechnet für CsHg_3J_8 .
Cäsium	11.47	11.39
Quecksilber	35.73	34.25
Jod	52.93	54.36
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.13	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00

Gemischte Doppel-Halogenide.

Ausdauernde Arbeit wurde dem Studium dieser Verbindungen gewidmet, um zu erforschen, in welchem Umfang dieselben dargestellt werden könnten. Die Resultate zeigen, daß Cäsiumchlorid und Mercuribromid sich leicht vereinigen, obgleich die Neigung zum gegenseitigen Austausch der Halogene und zur Bildung ungemischter Salze vorhanden ist. Ferner möge noch bemerkt sein, daß alle Chloro-Bromide beim Umkrystallisieren aus Wasser schließlic Mercuribromid liefern, trotzdem ein Doppel-Chlorid, sowie ein Doppel-Bromid der gleichen Behandlung unterworfen, keine Zersetzung erleiden.

Die Anzahl der Bromo-Jodide ist geringer als die der ungemischten Salze, denn für den Fall, daß man versucht, Verbindungen mit größerem Gehalt an Mercurijodid zu gewinnen, findet ein Austausch der Halogene statt, und man erhält fast reine Doppel-Jodide.

Nur eine einzige Verbindung von Mercurijodid mit Cäsiumchlorid war darstellbar. Es ist dies $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{J}_2$, und der Typus, zu welchem der Körper gehört, darf deshalb wohl als einer der beständigsten unter den Cäsium-Mercuri-Halogeniden betrachtet werden.

Selbstverständlich werden die gemischten Salze nicht so leicht gebildet, wie die ungemischten, und die Neigung, gemischte Verbindungen entstehen zu lassen, wird um so geringer, je unähnlicher die in Betracht kommenden Halogene sind.¹

Bei der Darstellung dieser Salze mit zwei verschiedenen Halogenen wurde das Halogen von höherem Atomgewicht stets in der Form der Mercuri-Verbindung in Anwendung gebracht. Die Darstellungsmethoden sind genau dieselben, nach welchen bei den ungemischten Salzen verfahren wurde, so daß man sich die Details ihrer Beschreibung meistens ersparen konnte.

Chloro-Bromide.

Im Äußereren gleichen alle Chloro-Bromide denjenigen ungemischten Salzen, zwischen welchen sie ihrer Zusammensetzung nach stehen, und sind alle farblos, ausgenommen CsHgClBr_2 , welches eine blafs-gelbe Farbe besitzt.

$\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$. —

	Gefunden	Berechnet für $\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2$
Cäsium	48.12	46.10
Quecksilber	23.80	23.11
Chlor	16.24	12.30
Brom	11.82	18.49
	<u>99.98</u>	<u>100.00</u>

Das Produkt wurde mittelst eines großen Überschusses von Chlorcäsium gewonnen und enthält daher eine beträchtliche Menge des Doppel-Chlorides. Die Analyse entspricht fast der Formel $2\text{Cs}_3\text{HgCl}_3\text{Br}_2 + \text{Cs}_3\text{HgCl}_5$.

$\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$. — Zwei Produkte verschiedenen Herkommens wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für $\text{Cs}_2\text{HgCl}_2\text{Br}_2$
Cäsium	40.34	38.86	38.16
Quecksilber	28.79	28.58	28.69
Chlor	12.94	10.48	10.19
Brom	17.43	22.07	22.96
	<u>99.50</u>	<u>99.99</u>	<u>100.00</u>

Die Zusammensetzung eines dieser Produkte stimmt sehr gut mit der Formel überein, während das andere, welches bei Gegenwart

¹ Dieser Punkt wurde schon bei den Cäsium-Trihalogeniden — WELLS und PENFIELD, diese Zeitschr. 1, 102 — diskutiert.

eines größeren Überschusses an Chlorcäsium dargestellt wurde, etwas Cs_2HgCl_4 enthält.

$CsHgClBr_2$. — Das Salz tritt, wie das Chlorid und Bromid, dimorph auf. Die eine Form ist regulär, wie bei den anderen Salzen, aber die zweite Form ist analog dem Chlorid und nicht dem Bromid. Beide Varietäten haben eine blafs-gelbe Farbe.

	Gefunden				Berechnet für $CsHgClBr_2$.
	reguläre Form	rhombische Form verschiedene Produkte			
Cäsium	26.50	26.97	26.74	26.01	25.17
Quecksilber	38.75	40.21	40.05	38.91	37.84
Chlor	9.23	11.32	11.42	8.53	6.72
Brom	25.21	21.63	21.94	26.65	30.27
	<u>99.69</u>	<u>100.13</u>	<u>100.15</u>	<u>100.10</u>	<u>100.00</u>

Diese Produkte enthalten augenscheinlich etwas Chlorid. Die Analysen der beiden ersten Produkte der rhombischen Form entsprechen vollständig der Formel $2CsHgClBr_2 + CsHgCl_3$.

$CsHg_2ClBr_4$. — Zwei unter verschiedenen Bedingungen gewonnene Produkte unterwarf man der Analyse.

	Gefunden		Berechnet für $CsHg_2ClBr_4$.
Cäsium.....	15.48	15.23	14.97
Quecksilber....	45.72	45.06	45.02
Chlor.....	5.75	3.71	3.99
Brom.....	32.30	36.06	36.02
	<u>99.25</u>	<u>100.06</u>	<u>100.00</u>

$CsHg_5ClBr_{10}$. — Diese Verbindung entsteht beim Umkrystallisieren der vorherbeschriebenen aus Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $CsHg_5ClBr_{10}$.
Cäsium.....	6.23	6.76
Quecksilber.....	52.74	50.80
Chlor.....	2.85	1.80
Brom.....	38.19	40.64
	<u>100.04</u>	<u>100.00</u>

Das diesem Salz korrespondierende Chlorid ist bekannt, aber die Mühe, ein Bromid vom gleichen Typus herzustellen, war vergeblich. Es bildet längliche, viel kleinere Krystalle wie das Chlorid. Als Endprodukt beim Umkrystallisieren aus Wasser resultiert Mercuribromid.

Bromo-Jodide.

Nur drei dieser Verbindungen sind dargestellt worden. Versuche, welche ausgeführt wurden, um Verbindungen mit größeren Mengen Mercurijodid zu erhalten, endigten stets mit einem Austausch von Halogen und lieferten daher fast reine Doppel-Jodide. Zwei solcher Produkte hat man der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für $Cs_2Hg_3I_6$	Gefunden	Berechnet für $CsHg_3J_6$
Cäsium . . .	14.69	14.13	11.62	11.39
Quecksilber	33.72	31.88	36.09	34.25
Brom	2.19	0.00	2.43	0.00
Jod	49.58	53.99	49.45	54.36
	<u>100.18</u>	<u>100.00</u>	<u>99.59</u>	<u>100.00</u>

$Cs_2HgBr_3J_2$. — Dieses Salz gleicht in der Form dem Jodid und nicht dem Bromid. Seine Farbe ist blafs-gelb, liegt also zwischen dem tiefer gefärbten Jodid und dem farblosen Bromid.

	Gefunden	Berechnet für $Cs_2HgBr_3J_2$
Cäsium	37.21	36.50
Quecksilber	19.39	18.30
Brom	25.18	21.96
Jod	18.24	23.24
	<u>100.02</u>	<u>100.00</u>

$Cs_2HgBr_3J_2$. — Die Farbe der Verbindung hat einen schwachen Stich ins Gelbe. Der Körper scheint dimorph zu sein, obwohl jedes andere Salz von diesem Typus nur in einer Form erhalten wurde. Er schieft in sehr dünnen Blättchen an, wie das Chlorid, Bromid und Chloro-Bromid, sowie in derben monoklinen Krystallen, wie das Jodid. Die Grenzen der Versuchsbedingungen, unter welchen die Blättchen entstehen, sind eng gezogen, und letztere können nur schwierig frei von den dimorphen Krystallen dargestellt werden. Jedoch beim Abkühlen der Lösung scheiden sich die Blättchen zuerst aus; durch richtige Verdünnung ist es möglich, dieselben zu entfernen, ehe noch die anderen Krystalle sich zu bilden beginnen, wonach die Mutterlauge vermittelst Drücken zwischen Papier rasch ausgepresst wird. Für die Darstellung der anderen Modifikation besteht keine Schwierigkeit.

	Gefunden		Berechnet für
	dünne Blättchen	rhombische Krystalle	Cs ₂ HgBr ₂ J ₂ .
Cäsium . . .	30.71	30.20	30.23
Quecksilber	24.14	23.86	22.73
Brom	21.05	17.91	18.18
Jod	24.23	28.50	28.86
	<u>100.13</u>	<u>100.47</u>	<u>100.00</u>

Zu bemerken wäre, daß die Blättchen, welche in der dem Bromide gleichen, einen kleinen Überschufs an Brom und etwas weniger Jod enthalten.

CsHgBrJ₂. — Obgleich drei andere Salze von diesem dimorph sind, konnte nur eine Form der Verbindung dargewonnen werden. Dieselbe ist monoklin, wie die eine Modifikation Bromides, und besitzt blafs-gelbe Farbe.

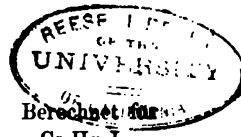
	Gefunden	Berechnet für
		CsHgBrJ ₂ .
Cäsium	20.26	19.94
Quecksilber	31.44	29.99
Brom	13.35	11.99
Jod	34.39	33.08
	<u>99.44</u>	<u>100.00</u>

Chloro-Jodid, Cs₂HgCl₂J₂.

Es ist dies die einzige Verbindung von Chlorcäsium Mercurijodid, welche sich auffinden liefs. Sie bildet sich in sehr konzentrierten Lösungen mit einem großen Überschuß von Cäsiumchlorid. Ihre Form ist verschieden von derjenigen jedes Salzes vom gleichen Typus, denn sie krystallisiert in dünnen radial sich gruppierenden Nadeln. Schneeweifs von Farbe, wird in Berührung mit Wasser sofort glänzend rot durch Bildung Mercurijodid. Zwei verschieden dargestellte Produkte wurden analysiert.

	Gefunden		Berechnet für
			CsHgCl ₂ J ₂ .
Cäsium	33.38	33.14	33.63
Quecksilber	26.71	—	25.28
Chlor	8.87	9.01	8.98
Jod	30.85	30.17	32.11
	<u>99.81</u>		<u>100.00</u>

Der Versuch, ein Chloro-Jodid mit mehr Mercurijodid aus diesem Salz zu gewinnen, lieferte ein fast reines Doppel-Jodid als Folge des Austausches von Halogenen.



Gefunden	Berechnet für
Cäsium..... 13.76	$\text{Cs}_2\text{Hg}_2\text{J}_6$ 14.13
Quecksilber 33.49	31.88
Chlor 0.16	0.00
Jod 50.74	53.99
<u>98.15</u>	<u>100.00</u>

Die Untersuchung der Doppel-Halogenide wird in unserem Laboratorium fortgesetzt, und wir hoffen, dass ein weiteres Studium der Cäsium-Salze im allgemeinen zu einer genaueren Kenntnis dieser Klasse von Verbindungen führen wird, als bis jetzt darüber bekannt ist.

Zum Schlusse gereicht es mir zu grossem Vergnügen, meinem Herrn Kollegen, Professor PENFIELD, für seine thatkräftige Mitwirkung durch Ausführung des krystallographischen Teiles der Arbeit bestens zu danken. Seine Resultate sind in obiger Mitteilung mit benutzt worden, die Details derselben sollen jedoch in der folgenden Abhandlung ausführlich beschrieben werden.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn. Mai 1892.

Über die Krystallographie der Cäsium-Mercuri-Halogenide.

Von

S. L. PENFIELD.¹

Mit 32 Figuren im Text.

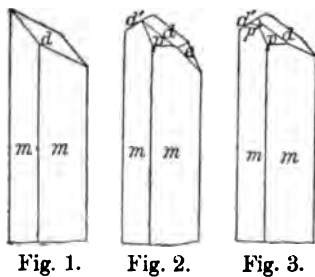
Die Salze, welche im folgenden beschrieben werden, hat Herr Prof. H. L. WELLS dargestellt; derselbe beschrieb ihre chemischen Eigenschaften in der voraufgehenden Mitteilung.

Die Krystalle wurden stets mit einem FUESS-Reflexionsgoniometer, Modell II, gemessen, und mit großer Sorgfalt wählte man die besten Messungen als fundamental aus. In wenigen Fällen, wo die Krystalle sehr klein und die Reflexbilder unscharf waren, benutzte man das Mittel einer Reihe von Messungen. Die Axenverhältnisse werden in tabellarischer Form angegeben werden zu Beginn der Beschreibung eines jeden neuen chemischen Typus, wobei die Fundamentalwinkel, von welchen jene sich ableiten, in der jedes Salz begleitenden Tabelle der Winkel mit einem Sternchen bezeichnet sind.

Typus 3 : 1.

		$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}$
Cs_2HgCl_5 ,	rhombisch monoklin hemiedrisch	0.7976 : 1 : 0.6605
$\text{Cs}_2\text{HgCl}_3\text{Br}_2$	" " "	0.7882 : 1 : 0.6527
Cs_2HgBr_5	" " "	0.7966 : 1 : 0.6656
Cs_2HgJ_5	sphenoidal "	0.5362 : 1 : 0.97975
	oder $\frac{2}{3} \alpha : \bar{b} : \frac{2}{3} \bar{c} =$	0.8043 : 1 : 0.6532
$\text{Cs}_2\text{HgBr}_3\text{J}_2$	" sphenoidal hemiedrisch	approximativ wie Cs_2HgJ_5

Die ersten drei Salze haben denselben gleichen Habitus und kristallisieren in dünnen Prismen, die an einem Ende nicht ausgebildet sind, am anderen jedoch von Flächen begrenzt werden, welche monokline Symmetrie zeigen (Fig. 1, 2 und 3). Die Krystalle erreichen selten einen Durchmesser von über ein Millimeter; die Flächen sind trotzdem vollkommen und gestatten genaue Messungen. Formen und Winkel sind:



¹ Ins Deutsche übertragen von F. W. SCHMIDT.

	<i>m</i> , 110, <i>i</i>	<i>d'</i> , 0 $\bar{1}$ 1, '1- \bar{i}	<i>p</i> , 111, 1
	<i>d</i> , 011, 1- \bar{i}	<i>e</i> , 021, 2- \bar{i}	<i>p'</i> , 111, '1
	<chem>Cs2HgCl6</chem>		<chem>Cs2HgCl4Br2</chem>
	Gemessen Berechnet		Gemessen Berechnet
<i>m</i> \wedge <i>m</i> , 110 \wedge 110 =	*77° 9'	76° 33'	76° 30' *77° 5'
<i>m</i> \wedge <i>p</i> , 110 \wedge 111 =	*43° 21'	*43° 29'	*43° 6 $\frac{1}{2}$ '
<i>m</i> \wedge <i>p</i> , 110 \wedge 111 =	80° 41' 80° 41 $\frac{1}{2}$ '		80° 37' 80° 36 $\frac{1}{2}$ '
<i>m</i> \wedge <i>d</i> , 110 \wedge 011 =	69° 55' 69° 54'	70° 14' 70° 13'	69° 49' 69° 48'
<i>m</i> \wedge <i>e</i> , 110 \wedge 021 =	60° 8' 60° 11'		60° 10' 60° 7'
<i>d</i> \wedge <i>e</i> , 011 \wedge 021 =	19° 29' 19° 26'	19° 28' 19° 25'	
<i>d</i> \wedge <i>d'</i> , 011 \wedge 0 $\bar{1}$ 1 =	66° 53' 66° 53 $\frac{1}{2}$ '	*66° 16'	67° 16' 67° 18'
<i>d</i> \wedge <i>p</i> , 011 \wedge 111 =	34° 39' 34° 39'	34° 37' 34° 44'	34° 47' 34° 49'

Nach ihren optischen Eigenschaften gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an. Wenn sie auf den Prismenflächen liegen, zeigen alle im polarisierten Licht Auslöschung parallel der Vertikalaxe, und in konvergentem Licht kann die Spur eines Ringsystems erkannt werden, zum Beweis, daß die Basis zugleich Ebene der optischen Axen ist.

Wir haben hier ein prächtiges Beispiel der monoklinen Hemiedrie im rhombischen System. Unter allen untersuchten Krystallen befand sich kein einziger, der holoedrische Endflächen besaß. Die etwa vorhandenen Formen *d'* und *p'* waren stets kleiner, als die korrespondierenden Formen *d* und *p*, während *e* nur rechts oben beobachtet wurde. Auch die rechts gelegene senkrechte Ecke des Prismas zeigte Neigung zum skelettartigen Wachstum, was an der linken sich nicht erkennen liefs. Beim Messen der Krystalle wurde viel Sorgfalt darauf verwendet, durch die Winkel einen monoklinen Charakter aufzufinden; es konnte jedoch nichts Derartiges entdeckt werden. Natürlich liefsen sich die drei Salze auch als monoklin krystallisiert auffassen, und zwar mit einem Winkel β , der so wenig von 90° differierte, daß dies, mit dem Goniometer nachzuweisen, nicht möglich ist, aber gegen diese Voraussetzung sprechen die Gründe rhombischer optischer Eigenschaften der Krystalle, und daß keine Änderung im Winkel β eintritt, welche für monokline Salze erwartet werden müßte, wenn zugleich das Axenverhältnis der Reihe beim Eintritt von Brom für Chlor variiert. In diesem Zusammenhang bietet es Interesse dar, zu bemerken, daß, obgleich das Chlorid, sowie das Bromid große Ähnlichkeit in ihren Axenverhältnissen aufweisen, das chemisch intermediäre Chloro-Bromid nicht auch krystallographisch intermediär ist.

Zur Zeit scheint keine andere Verbindung zu existieren, welche diese Hemiedrie besitzt. Verschiedene Substanzen, die zu derselben

Klasse gerechnet wurden, wie z. B. Datholit oder Wolframit, s später durch genaue Messungen oder das Studium ihrer optisch Eigenschaften als wahrhaft monoklin erkannt worden. Herr P. GROTH hat in der letzten Ausgabe seiner „*Physikalischen Krystallographie*“ diese Hemiedrie als möglich im rhombischen System nicht erwähnt, obgleich er sie in der früheren Ausgabe seines Werkes angeführt hatte und in den meisten Lehrbüchern der Krystallographie dieselbe anerkannt wird.



Fig. 4.

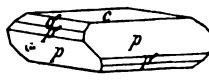


Fig. 5.

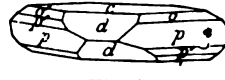


Fig. 6.

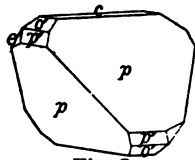


Fig. 7.

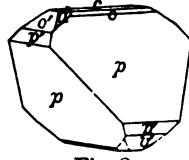


Fig. 8.

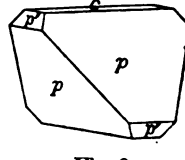


Fig. 9.

Die verschiedenen Krystallisationen von Cs_3HgJ_5 , welche zu Untersuchung gelangten, zeigen großen Unterschied im Habitus vgl. Fig. 4—8. Die hemiedrische Entwicklung ist nicht immer streng ausgeprägt; Formen, wie Fig. 5 und 6 sind am häufigsten. Die Krystalle maßen manchmal über fünf Millimeter im Durchmesser und gaben ausgezeichnete Reflexionen.

Nur eine Krystallisation von $Cs_3HgBr_3J_2$ kam zur Untersuchung. Die Krystalle erschienen in der Form des Sphenoides (Fig. 10), obwohl einige über zehn Millimeter Durchmesser besaßen, konnte nur approximative Messungen gemacht werden, da die Flächen gekrümmt und gefurcht waren.

Beobachtete Formen sind:

$$\begin{array}{l} b, 010, i-i \quad d, 102, \frac{1}{2}-\bar{i} \quad s, 021, 2-i \quad p', 1\bar{1}1, -1 \quad o', 1\bar{1}2, -\frac{1}{2} \\ c, 001, 0 \quad r, 011, 1-i \quad p, 111, 1 \quad o, 112, \frac{1}{2} \quad e, 12\bar{1}, -2 \end{array}$$

Die Winkel von Cs_3HgJ_5 sind:

	Gemessen	Berechnet
$c \wedge p, 001 \wedge 111$	$= 64^\circ 15'$	
$p \wedge p', 111 \wedge 1\bar{1}1$	$= 50^\circ 23'$	
$c \wedge r, 001 \wedge 011$	$= 44^\circ 23'$	$44^\circ 25'$
$c \wedge s, 001 \wedge 021$	$= 62^\circ 58'$	$62^\circ 58'$
$c \wedge o, 001 \wedge 112$	$= 46^\circ 1'$	$46^\circ 2'$
$o \wedge o', 112 \wedge 1\bar{1}2$	$= 39^\circ 55'$	$39^\circ 46'$
$o \wedge o', 112 \wedge 11\bar{2}$	$= 87^\circ 57'$	$87^\circ 56'$
$o \wedge d, 112 \wedge 102$	$= 19^\circ 50'$	$19^\circ 53'$
$p \wedge e, 111 \wedge 1\bar{2}1$	$= 17^\circ 48'$	$13^\circ 4'$

Sowohl Cs_3HgJ_5 , als auch $Cs_3HgBr_3J_2$ spalten scharf parallel der Basis, aber die Krystalle sind sehr spröde und besitzen daher gewöhnlich zackigen Bruch. Krystalle des ersteren, wenn tafelförmig parallel zur Basis, zeigen im konvergent polarisierten Licht eine Bisectrix senkrecht auf c , 001; Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid; dieselben divergieren stark.

Typus 2 : 1.

$$a : b : c$$

Cs_3HgCl_4 nicht gemessen.	
Cs_3HgBr_4 rhombisch	0.5706 : 1 : 1.4715
$Cs_3HgCl_2Br_2$ „	0.567 : 1 :
$Cs_3HgCl_2J_2$ nicht gemessen.	
Cs_3HgJ_4 monoklin	1.3155 : 1 : 0.9260 $\beta = 69^\circ 65'$
$Cs_3HgBr_2J_2$ „	approximativ wie Cs_3HgJ_4 .

Die Krystalle von Cs_3HgCl_4 waren zu dünn, um gemessen werden zu können.

Sowohl Cs_2HgBr_4 , als $Cs_2HgCl_2Br_2$ krystallisieren in dünnen, rektangulären Blättchen. Die Krystalle des ersteren waren manchmal einige Zentimeter lang, aber selten über einen halben Millimeter dick und besaßen den Habitus, wie ihn Fig. 10 zeigt. Die Krystalle des letzteren Salzes waren sehr viel dünner. Die Blättchen lagerten sich oft aneinander, wobei die großen Pinakoidflächen ein wenig divergierten, so daß gut ausgebildete Individuen, welche zur exakten Messung brauchbar sind, nur gelegentlich gefunden wurden.

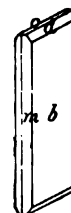


Fig. 10.

Die an Cs_2HgBr_4 beobachteten Formen sind:

$$b \ 010, \ i-i \ c, \ 001, \ 0 \ m, \ 110, \ i \ d, \ 011, \ i \ p, \ 221, \ 2$$

und bei $Cs_2HgCl_2Br_2$.

$$b, \ m$$

sowie ein zweites Prisma

$$130, \ i-\bar{3}.$$

Die Endflächen waren nicht meßbar.

Die Winkel von Cs_2HgBr_4 sind folgende:

	Gemessen	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge 110 =$	$59^\circ 25'$	$m \wedge p, 110 \wedge 221 =$	$33^\circ 58'$
$b \wedge d, 010 \wedge 011 =$	$34^\circ 12'$		

Bei diesem Salze tritt das Doma d immer nur klein auf und fehlt häufig ganz. Die Pyramide p wurde nur an wenigen Krystallen bemerkt. In konvergent polarisiertem Licht erscheint eine Bisectrix,

senkrecht auf b , 010. Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid; dieselben divergieren so stark, daß sie in Luft nicht gemessen werden können; aber in α -Monobromnaphtalin ergaben sich folgende Werte:

$$2H = 80^\circ 12' \text{ für gelb, Na-Flamme}$$

$$2H = 85^\circ 23' \text{ „ rot, Li-Flamme.}$$

Die Dispersion ist stark $\rho > v$. Die spitze Bisectrix ist Axe kleinster Elastizität, weshalb die Doppelbrechung positiv.

Die Winkel, welche allein an $Cs_2HgCl_2Br_2$ sich messen ließen, sind:

$$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}10 = 59^\circ 6' \text{ und } 110 \wedge 130 = \text{approximativ } 30^\circ 53', \\ \text{berechnet } 30^\circ 59'.$$

In konvergent polarisiertem Licht wird eine Bisectrix, senkrecht auf b , 010, sichtbar. Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid; dieselben divergieren stark. Die Axe größter Elastizität steht senkrecht auf b .

Von $Cs_2HgCl_2J_2$ resultierten nur sehr feine Nadeln, welche infolge ihrer Kleinheit nicht gemessen werden konnten. Unter dem Mikroskop erschienen sie als gestreifte Prismen, deren stumpfe Ecken durch oscillatorische Kombination abgerundet sind. In polarisiertem Licht zeigen sie parallele Auslöschung und in konvergentem Licht eine zweiaxige Interferenzfigur, indem das vertikale Pinakoid Ebene der optischen Axen ist. Die spitze Bisectrix ist Axe kleinster Elastizität.

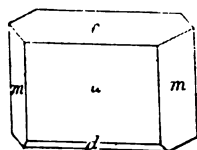


Fig. 11.

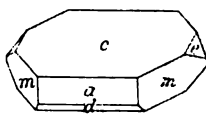


Fig. 12.

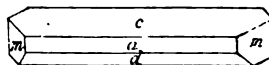


Fig. 13.

Die Krystalle von Cs_2HgJ_4 , welche häufig einen Durchmesser von einigen Zentimetern besaßen, weisen stark wechselnden Habitus auf, wie Fig. 11, 12 und 13 zeigen. Die Krystalle vom letzteren Habitus sind gewöhnlich an einem Ende verkümmert und nach dem anderen zu spitz zulaufend, was von einer Tendenz, die benachbarten Pyramiden in der Zone $d-b$ zu entwickeln, herrühren mag.

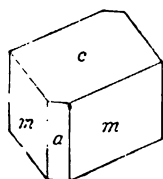


Fig. 14.

Die Krystalle von $Cs_2HgBr_2J_2$, die zur Untersuchung gelangten, hatten ungefähr zwei Millimeter Durchmesser und den einfachen Habitus, wie in Fig. 14. Die Flächen waren gerundet und uneben und deshalb nur approximative Messungen ausführbar.

Formen und Winkel sind:

$a, 100, i - \bar{i}$	$c, 001, 0$	$d, \bar{2}01, 2 - \bar{1}$
$b, 010, i - \bar{i}$	$m, 110, i$	$e, 011, 1 \quad \bar{i}$
	Cs_2HgJ_4	$\text{Cs}_2\text{HgBr}_2\text{J}_2$
	Gemessen	Berechnet
		Approximativ gemessen
$c \wedge a, 001 \wedge 100 = 69^\circ 56'$		$66^\circ 41'$ bis $66^\circ 47'$
$m \wedge m, 110 \wedge 110 = 77^\circ 58'$		$77^\circ 16'$ bis $77^\circ 57'$
$a \wedge d, 100 \wedge \bar{2}01 = 41^\circ 25'$		
$c \wedge e, 001 \wedge 011 = 40^\circ 55'$	$41^\circ 1'$	

Die Spaltbarkeit ist bei beiden Salzen vollkommen parallel der Basis, weniger gut parallel dem Klinopinakoid. Bei Cs_2HgJ_4 liegt die Ebene der optischen Axen senkrecht zu der Symmetrieebene und Spaltflächen nach dem Klinopinakoid zeigen in konvergent polarisiertem Licht eine stumpfe Bisectrix, welche Axe kleinster Elastizität ist. Die Axe größter Elastizität bildet einen Winkel von ungefähr 50° mit der Vertikalaxe im spitzen Winkel β .

Typus 1 : 1.

		a : b : c
CsHgCl_3	regulär und rhombisch	0.57735 : 1 : 0.40884
CsHgClBr_2	" " "	approximativ wie oben
CsHgBr_3	" " monoklin	1.0124 : 1 : 0.70715, $\beta = 87^\circ 7'$
CsHgBrJ_2	" "	0.978 : 1 : 0.743, $\beta = 87^\circ 3\frac{1}{2}'$
CsHgJ_3	nicht gemessen.	

Die drei ersten Verbindungen sind dimorph; aus Lösungen, welche einen Überschuss an Alkali-Halogenid enthalten, krystallisieren sie alle regulär. Manchmal sind ihre Ecken abgestumpft durch kleine Dodekaederflächen, weniger häufig abgeflacht durch 210, i-2. Die Krystalle zeigen eine geringe Wirkung auf polarisiertes Licht und geben eine Auslöschung parallel der Diagonale des Würfels; diese Anomalie rührt jedoch wahrscheinlich her von inneren Spannungen, denn die Würfelfragmente sind stets isotrop. Eine Spaltbarkeit liefs sich nicht beobachten.

CsHgCl_3 wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, aber man fand immer zwei Typen. Eine derselben war beschränkt auf die Krystalle, welche an den Seiten des Krystallgefäßes sich angesetzt hatten, da diejenigen, welche mehr im Innern der Schale sich vorfanden, einen vollständig verschiedenen



Fig. 15.

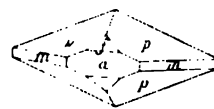


Fig. 16.

Habitus besaßen. Die Krystalle vom ersten Typus erreichten ungefähr zwei Millimeter im größten Durchmesser und zeigten den Habitus, wie in Fig. 15 und 16.

Formen und Winkel sind folgende:

$a, 100, i\bar{i}$	$m, 110, i$	$e, 101, 1\bar{i}$	$d, 021, 2\bar{i}$
$b, 010, i\bar{i}$	$n, 120, i\bar{2}$	$f, 201, 2\bar{i}$	$p, 111, 1$
	Gemessen	Berechnet	
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 =$	$60^\circ 0'$		$a \wedge p, 100 \wedge 111 = 56^\circ 45'$
$d \wedge d, 021 \wedge 0\bar{2}1 =$	$101^\circ 27\frac{1}{2}'$		$56^\circ 45\frac{1}{2}'$
$p \wedge p, 111 \wedge 1\bar{1}1 =$	$66^\circ 28\frac{1}{2}'$	$66^\circ 29'$	$m \wedge p, 1\bar{1}0 \wedge 111 = 71^\circ 33\frac{1}{2}'$
$p \wedge p, 111 \wedge 1\bar{1}1 =$	$36^\circ 54'$	$36^\circ 54'$	$71^\circ 33'$
$m \wedge p, 110 \wedge 111 =$	$50^\circ 43\frac{1}{2}'$	$50^\circ 43\frac{1}{2}'$	$p \wedge d, 111 \wedge 021 = 36^\circ 54'$
			$36^\circ 54'$
			$a \wedge e, 100 \wedge 101 = 54^\circ 42\frac{1}{2}'$
			$54^\circ 42'$
			$a \wedge f, 100 \wedge 201 = 35^\circ 13'$
			$35^\circ 13\frac{1}{2}'$

Die Krystalle waren glänzend und gaben prachtvolle Reflexion. Der Prismenwinkel wurde mehrmals gemessen und zu 60° gefunden so daß die Formen auf das hexagonale System bezogen werden könnten, indem man m und b zu Flächen eines Prismas erster Ordnung, a und n zu Flächen eines Prismas zweiter Ordnung, sowie p und d zur Grundpyramide macht. Aber in der Entwicklung der Krystallflächen liegt nichts, was für hexagonale Symmetrie sprechen würde. Dünne Schnitte wurden hergestellt in der Hoffnung daß die optischen Eigenschaften einiges Licht auf die Form werfen würden; dieselben zeigten jedoch nur eine sehr schwache Doppelbrechung, so daß sie in Wirklichkeit fast als isotrop betrachtet werden können und keine vollkommen befriedigende Schlüsse ziehen ließen.

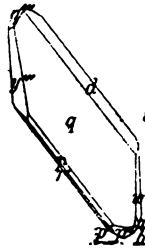


Fig. 17.

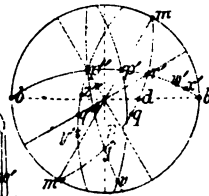


Fig. 18.

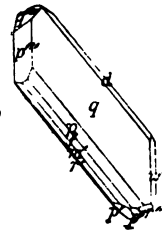


Fig. 19.

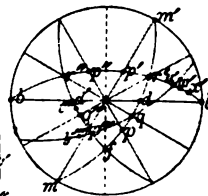


Fig. 20.

Die Krystalle des zweiten Typus waren lanzenförmig, Fig. 17; sie wuchsen im Zentrum der Lösung, und zwar waren sie im spitzen Winkel oder durch paralleles Wachstum in Form eines Stengels aneinandergereiht. Die Krystalle, welche ungefähr fünf Millimeter Länge besitzen, sind kompliziert entwickelt, und ihre Flächen weisen auf triklone Symmetrie, trotzdem sie auch auf die Axen des ersten Typus

bezogen werden können. Die wichtigsten Formen sind aus der Figur ersichtlich, während die Verteilung der anderen Flächen, die gute Reflexionen geben, in der sphärischen Projektion ihren Ausdruck findet, Fig. 18. Die beobachteten Formen sind aufgeführt, als ob sie einem triklinen Krystall angehörten:

b , 010, $i-i$	p , 111, 1'	q'' , 132, $2/3-3$	y''' , 795, $2/3-2$
m' , 110, i	p' , 111, 1	r' , 131, 3-3	z'' , 197, $2/7-2$ 11'
f , 201, $2\bar{v}$	p , 111, 1	u' , 191, 9-9	c , 1131, 113'
d , 021, $2v'$	q , 132, $2/3-3'$	r'' , 1151, 15-15	

Die Krystalle geben ausgezeichnete Reflexion, und nur gelegentlich hinderte eine leichte Streifung in etwas die genaue Messung. Alle Formen wurden an zwei verschiedenen Krystallen beobachtet, und vielleicht wären noch andere aufgefunden worden, wenn man eine grössere Anzahl Krystalle gemessen hätte.

Die Krystalle von $CsHgClBr_2$ haben einen ähnlichen Habitus, Fig. 19; die Verteilung aller Flächen mit guter Reflexion geht aus der sphärischen Projektion hervor, Fig. 20. Dieses Salz löst sich schwerer, als das Chlorid, weshalb die Krystalle viel kleiner sind, und zwar nicht über anderthalb Millimeter im grössten Durchmesser. Alle beim Chlorid gefundenen Formen, mit Ausnahme von z und v , wurden beobachtet, ausserdem noch:

d' , 021, $2\bar{v}$	p''' , 111, 1	r'' , 131, 3-3	u' , 171, 7-7	t , 2127', 2-6
------------------------	-----------------	------------------	-----------------	------------------

Die Krystalle besaßen sehr gute Reflexion, namentlich, wenn man ihre Grösse in Betracht zieht, und die besten Messungen stimmten so gut mit jenen des Chlorides, daß kein Versuch gemacht wurde, ein neues Axenverhältnis aufzufinden. Die markanteste Differenz beider Salze liegt in der Entwicklung der Zone $p'' z'' q''' y'''$ beim Chlorid und $r'' d' f'' q''' p''' f$ beim Chlorobromid.

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

				CsHgCl ₃	CsHgClBr ₂	Berechnet	
<i>m'</i>	~	<i>f</i> , 110	~	201	44° 45'	45° 6'	44° 58 1/2'
<i>f</i>	~	<i>p</i> , 201	~	111	26° 35'	26° 27'	26° 34 1/2'
<i>p</i>	~	<i>q</i> , 111	~	132	18° 27'	18° 34'	18° 27'
<i>q</i>	~	<i>d</i> , 132	~	021	18° 26'	18° 23'	18° 27'
<i>d</i>	~	<i>r</i> , 021	~	131	26° 44'	26° 26'	26° 34 1/2'
<i>x</i>	~	<i>r</i> , 1151	~	131	33° 40'	33° 20'	33° 40 1/2'
<i>w</i>	~	<i>r</i> , 191	~	131	26° 36 1/2'	26° 27'	26° 33'
<i>u</i>	~	<i>r</i> , 171	~	131		21° 35'	21° 47 1/2'
<i>r</i>	~	<i>p'</i> , 131	~	111	26° 33'	26° 37'	26° 34 1/2'
<i>p'</i>	~	<i>p''</i> , 111	~	111	36° 52 1/2'	36° 37'	36° 54'
<i>b</i>	~	<i>r''</i> , 010	~	131	44° 44'		44° 58'
<i>y'''</i>	~	<i>q'''</i> , 795	~	132	22° 13'		22° 13'
<i>z''</i>	~	<i>p''</i> , 197	~	111	28° 38'		28° 35'
<i>q'''</i>	~	<i>p''</i> , 132	~	111	50° 54'		50° 49'
<i>y'''</i>	~	<i>q</i> , 795	~	132	62° 29 1/2'	62° 22'	62° 28 1/2'
<i>p''</i>	~	<i>v</i> , 111	~	1131	60° 46'		60° 45'
<i>p'</i>	~	<i>v</i> , 111	~	1131	66° 53'		66° 59'
<i>f</i>	~	<i>p'''</i> , 201	~	111		26° 38'	26° 34 1/2'
<i>p'''</i>	~	<i>q'''</i> , 111	~	132		18° 23'	18° 27'
<i>q'''</i>	~	<i>d'</i> , 132	~	021		18° 34'	18° 27'
<i>i'''</i>	~	<i>d'</i> , 2127	~	021		10° 13'	10° 19'
<i>q</i>	~	<i>w</i> , 132	~	191	50° 59'	51° 4'	50° 46'
<i>q</i>	~	<i>p'''</i> , 132	~	111		50° 50'	50° 49'
<i>q</i>	~	<i>q'''</i> , 132	~	132	60° 3'		60° 4'

Aus der sphärischen Projektion ist ersichtlich, daß die Forme $CsHgClBr_2$ meist in drei Zonen liegen, welche eine hexagonal-rhomboedrische Symmetrie voraussetzen, obgleich in der Anordnung der Flächen und noch weniger an $CsHgCl_3$ irgend ein Umstand dafür spricht. Die Krystalle von $CsHgClBr_2$ haben eine etwa stärkere Wirkung auf polarisiertes Licht, als jene von $CsHgCl_3$. Bei der Lage auf den großen *q*-Flächen zeigen beide eine Auslöschung parallel den Ecken zwischen *p*, *q* und *d*.

An einem Krystall von $CsHgCl_3$ bildeten die Flächen der Zonen *p*, *q*, *d*, *r* Prismen, welche zur Bestimmung folgender Refraktionsindices dienten:

Prisma von 36° 54', 021 111, *n*, *y*, Na-Flamme = 1.791 *n*, *r*, Li-Flamme = 1.779
 Prisma von 63° 28 1/2', 131 111, *n*, *y*, " " = 1.792 *n*, *r*, " " = 1.779

Der Krystall war natürlich sehr klein und die gebrochenen Strahlen nicht sehr hell, aber doch scharf zu beobachten, wogegen die Doppelbrechung nicht stark genug war, um zwei verschiedene Strahlen erkennen zu lassen.

Es kann keine vollkommen befriedigende Erklärung für diese merkwürdigen Formen gegeben werden. Sie scheinen jen

tetartoedrische Entwicklung der Flächen eines rhombischen **Krystalles**, wie sie in einem Gebilde mit trikliner Symmetrie resultiert, zu verwirklichen. Die mathematischen Beziehungen sind sehr sorgfältig ausgearbeitet und die Resultate angegeben worden. Man darf wohl hoffen, daß ein weiteres Studium einiges Licht in diesen Gegenstand bringen wird.

Die einzelnen Krystallisationen von $CsHgBr_3$, welche untersucht wurden, variieren im Habitus, wie Fig. 21, 22 und 23 zeigen. Formen und Winkel sind folgende:



Fig. 21.

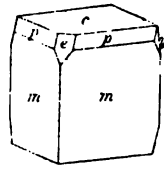


Fig. 22.

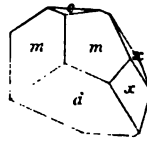


Fig. 23.

$c, 001, 0$	$e, 201, -2\bar{1}$	$o, \bar{1}11, 1$	$y, 261, -6\cdot3'$
$m, 110, i$	$d, \bar{1}01, 1\bar{1}$	$p, 221, \cdot 2$	$x, \bar{1}31, 3\cdot3'$

		Gemessen	Berechnet			Gemessen	Berechnet
$c \wedge m, 001 \wedge 110 =$	$*87^\circ 58\frac{1}{2}'$			$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 =$	$*90^\circ 38'$		
$c \wedge d, 001 \wedge \bar{1}01 =$	$*35^\circ 52'$			$d \wedge x, \bar{1}01 \wedge 131 =$	$60^\circ 41' 60^\circ 40'$		
$c \wedge e, 001 \wedge 201 =$	$52^\circ 28\frac{1}{2}' 52^\circ 30\frac{1}{2}'$			$e \wedge p, 201 \wedge 221 =$	$38^\circ 46' 38^\circ 46\frac{1}{2}'$		
$c \wedge o, 001 \wedge \bar{1}11 =$	$45^\circ 40' 45^\circ 49'$			$e \wedge y, 201 \wedge 261 =$	$67^\circ 21' 67^\circ 28'$		

Die Krystalle besitzen selten einen Durchmesser von über fünf Millimeter und manchmal hemimorphe Entwicklung, obgleich letzteres nicht immer in die Augen springt. In dem vorherrschenden Typus, Fig. 22, liegt vielleicht in geringem Mafse die Neigung, daß 221 über 221 prädominiert. Die Pyramiden x und y wurden lediglich in hemimorpher Entwicklung beobachtet, Fig. 23. Die Krystalle wurden auf Pyroelektrizität untersucht, jedoch ohne befriedigendes Resultat, was vielleicht ihrer Kleinheit zuzuschreiben ist.

Die Krystalle von $CsHgBrJ_2$ hatten ungefähr einen Durchmesser von zwei Millimeter und den Habitus, wie Fig. 24, der vollständig von demjenigen des Bromides differiert. Die Formen und Winkel sind folgende:

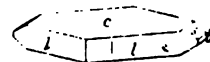


Fig. 24.

$b, 010, i\bar{i}$	$c, 001, 0$	$l, 320, i\sqrt{3}$	$s, 034, \frac{3}{4}i$
--------------------	-------------	---------------------	------------------------

		Gemessen			Gemessen	Berechnet
$l \wedge l, 320 \wedge 3\bar{2}0 =$	$*66^\circ 8'$		$l \wedge s, 320 \wedge 034 =$	$*72^\circ 22'$		
$b \wedge s, 010 \wedge 034 =$	$60^\circ 54'$		$l \wedge s, 320 \wedge 034 =$	$76^\circ 16'$	$76^\circ 50'$	

Die basischen Flächen waren gekrümmt und uneben, so daß keine zufriedenstellende Messungen derselben vorgenommen werden konnten, und die anderen, obwohl glänzenden Flächen gaben auch keine besonders gute Reflexionen. Die Krystalle zeigen in konvergent polarisiertem Licht eine optische Axe, fast senkrecht zur Basis, wobei das Klinopinakoid Ebene der optischen Axen ist.

Typus 2 : 3.



Monoklin hemiedrisch; $a : b : c = 3.3438 : 1 : 0.3544$; ($\beta = 71^\circ 55\frac{1}{2}'$.)

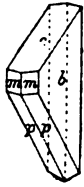


Fig. 25

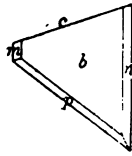


Fig. 26.

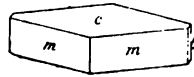


Fig. 27.

Die Krystalle dieses Salzes zeigen ein eigentümliches Wachstum. Eine der ausgezeichnetsten Formen sind die triangulären Blättchen, Fig. 25; Fig. 26 verdeutlicht die Projektion derselben auf das Klinopinakoid. Diese Krystalle werden oben von einer basischen und unten von einer Pyramidenfläche begrenzt, was bei denselben eine merkwürdige hemimorphe Entwicklung nach der Symmetrieebene verursacht. Verschiedener Habitus wurde beobachtet, teils lang prismatische, skelett-

artige, teils so einfache Formen, wie Fig. 27, aber bei fast allen tritt der hemiedrische Charakter deutlich hervor.

Die Krystalle maßen oft über zehn Millimeter im größten Durchmesser. Die Flächen waren glänzend und gaben ausgezeichnete Reflexion. Form und Winkel sind folgende:

$b, 010, i-i$ $c, 001, 0$ $m, 110, i$ $p, 11\bar{1}, 1.$

Von der Pyramide bemerkte man nur hemiedrische Entwicklung.

Gemessen		Gemessen Berechnet	
$c \wedge m, 001 \wedge 110 =$	$72^\circ 51'$	$m \wedge p, 110 \wedge 111 =$	$50^\circ 26'$
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 =$	$36^\circ 12'$	$b \wedge p, 010 \wedge 11\bar{1} =$	$74^\circ 17' \quad 74^\circ 14'$

Zwei Arten von Spaltbarkeit ließen sich beobachten: eine vollkommen parallel dem Klinopinakoid, die andere weniger vollkommen parallel der Basis. In polarisiertem Licht gaben die Klinopinakoidflächen eine Auslöschung mit einer Neigung von ungefähr 23° von der Vertikalaxe im spitzen Winkel β . Blättchen nach der Basis zeigen im konvergenten Licht eine optische Axe, nicht weit entfernt vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes. Die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoid.

Diese Krystalle bieten ein ausgezeichnetes Beispiel der geneigtflächigen Hemiedrie dar, welche neuerdings von Prof. GEO. H. WILLIAMS¹ entwickelt wurde, der ihr häufiges Auftreten an Pyroxen nachgewiesen hat.

Typus 1:2.

	a : b : c.
CsHg ₂ Cl ₅ Monoklin	1.6099 : 1 : 1.3289, β = 78° 54'
CsHg ₂ ClBr ₄ rhombisch	0.586 : 1 :
CsHg ₂ Br ₅ „	0.590 : 1 : 1.15
CsHg ₂ J ₅ nicht gemessen.	

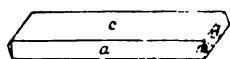


Fig. 28.

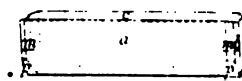


Fig. 29.

CsHg₂Cl₅ wurde erhalten in dünnen, lattenförmigen Krystallen von über zehn Millimeter Länge in der Richtung der Symmetrie-Axe, aber von nicht über einem halben Millimeter im Durchmesser. Fig. 28 stellt einen einfachen und Fig. 29 einen Zwillingskrystall vor, bei welchem das Orthopinakoid Zwillingssebene ist. Formen und Winkel sind, wie folgt:

a, 100, i-i	c, 001, 0	d, 011, 1-i
b, 010, i-i	m, 110, i	p, 111, -1.

Zwei Orthodomen konnten gleichfalls identifiziert werden, nämlich $\bar{1}01$ und $\bar{2}01$, aber sie waren sehr klein und lieferten nur approximative Messungen.

	Gemessen	
a ^ c, 100 ^ 001 =	*78° 54'	
a ^ m, 100 ^ 110 =	*57° 40'	
c ^ d, 001 ^ 011 =	*52° 31'	
	Gemessen	Berechnet
c ^ m, 001 ^ 110 =	84° 5'	84° 5'
m ^ p, 110 ^ 111 =	31° 12'	31° 8'
a ^ p, 100 ^ 111 =	58° 4'	58° 3'
b ^ p, 010 ^ 111 =	47° 19'	47° 19'

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene, und die stumpfe Bisectrix schneidet die Basis fast unter einem Winkel von 90°.

¹ Am. J. sc. and arts 38, 1889, 115.



Fig. 30.

Sowohl $CsHg_2ClBr_4$, als auch $CsHg_2Br_5$ krystallisieren in rektangulären Blättchen (Fig. 30), welche den größten Durchmesser von nicht über anderthalb Millimeter haben und sehr dünn sind. Zwillingsbildungen kommen häufig vor, wobei das Grundprisma Zwillingssebene, die Blättchen durchdringen sich oft unter 60° , sowie so daß sie an kleine Cerussitzzwillinge erinnern.

Formen und Winkel sind folgende:

$CsHg_2ClBr_4$	$CsHg_2Br_5$
$b, 010, i\bar{i}$	$b, 010, i\bar{i}$
$m, 110, i$	$n, 120, i\bar{i}$
$d, 011, 1\bar{i}$	$d, 011, 1\bar{i}$
	$e, 014, \frac{1}{2}\bar{i}$
Gemessen Berechnet	
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 = *60^\circ 44'$	
$b \wedge b, \text{Zwilling} = 60^\circ 35'$	$60^\circ 44'$
Gemessen Berechnet	
$b \wedge b, \text{Zwilling} = *61^\circ 5'$	
$b \wedge d, 010 \wedge 011 = *41^\circ 0'$	
$b \wedge n, 010 \wedge 120 = 40^\circ 20'$	$40^\circ 17'$
$b \wedge e, 010 \wedge 014 = 73^\circ 25'$	$73^\circ 57'$

Typus 1 : 5.

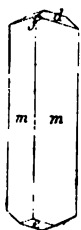


Fig. 31.

	a	: b	: c
$CsHg_5Cl_{11}$ Monoklin	0.7233	: 1	: 0.4675 $\beta = 85^\circ 51' 40''$
$CsHg_5ClBr_{10}$..	0.7111	: 1	: 0.4561 $\beta = 85^\circ 29'$

Das Chlorid resultierte in prismatischen, volle 2 Millimeter langen Krystallen und besaß den Habitus Fig. 31.

Formen und Winkel:

$$m, 110, i \quad d, 011, 1\bar{i} \quad e, \bar{1}01, 1\bar{i} \quad f, 101, -1\bar{i}$$

Das Doma f fehlte gewöhnlich.

	Gemessen	Berechnet
$m \wedge m, 110 \wedge 1\bar{1}0 = *71^\circ 37'$		
$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 = *50^\circ 0'$		
$m \wedge e, 110 \wedge \bar{1}01 = *66^\circ 8'$		
$d \wedge e, 011 \wedge \bar{1}01 = 41^\circ 21'$		$41^\circ 20\frac{1}{2}'$
Gemessen Berechnet		
$m \wedge d, 110 \wedge 011 = 72^\circ 31'$		$72^\circ 31\frac{1}{2}'$
$m \wedge d, \bar{1}10 \wedge 011 = 78^\circ 49'$		$78^\circ 48'$
$d \wedge f, 011 \wedge 101 = 39^\circ 30'$		$39^\circ 29\frac{1}{2}'$
$e \wedge f, 101 \wedge 101 = 65^\circ 43'$		$65^\circ 42'$

Das Chlorobromid $CsHg_5ClBr_{10}$ ist viel unlöslicher, als das Chlorid, und konnte daher nur in Kryställchen von nicht über einen halben Millimeter größten Durchmessers erhalten werden. Den Habitus zeigt Fig. 32; derselbe ist sehr verschieden von dem des Chlorides.



Fig. 32.

Formen und Winkel sind folgende:

$$m, 110, i \quad d, 011, 1\bar{i} \quad e, \bar{1}01, 1\bar{i}$$

Gemessen

$$m \wedge m, 110 \wedge 110 = 70^\circ 40'$$

$$d \wedge d, 011 \wedge 0\bar{1}1 = 48^\circ 54'$$

Gemessen

Berechnet

$$d \wedge e, 011 \wedge 101 = 40^\circ 58'$$

$$m \wedge d, 110 \wedge 011 = 72^\circ 40' \quad 72^\circ 40'$$

Die Krystalle sind stark doppeltbrechend, und die Täfelchen zeigen im konvergent polarisierten Licht eine Bisectrix, fast senkrecht auf e . Die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoid, der Winkel derselben klein. Die Interferenzfiguren lassen sich in interessanter Weise durch gefärbte Gläser beobachten. In der Hyperbolstellung ist die Figur fast einaxig, wenn man sie durch ein rotes Glas betrachtet, während, durch ein blaues Glas gesehen, die Hyperbeln fast mehr als 15° bis 20° getrennt erscheinen.

Sheffield Scientific School, New Haven, Mai 1892.

Über Thallosulfit.

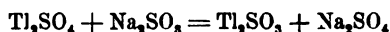
Von

KARL SEUBERT und M. ELTEN.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Das Thallosulfit oder schwefligsaure Thalliumoxydul scheint bisher noch nicht dargestellt, bezw. beschrieben worden zu sein. Anlässlich einer Untersuchung über Metallsulfite hatten wir uns mit der Darstellung auch dieses Salzes zu befassen und geben nachstehend unsere Beobachtungen in Kürze wieder.

Thallosulfit wird am einfachsten erhalten durch Mischen der Lösungen von Thallosulfat und Natriumsulfit in dem von der Gleichung



geforderten Verhältnis.

Auf ein Molekulargewicht oder 503.22 Teile Thallosulfat sind erforderlich 125.86 Teile wasserfreies Natriumsulfit.

20 g Thallosulfat wurden in 80 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und zu dieser Lösung eine Auflösung von 13 g Natriumsulfit, dessen Gehalt an wasserfreiem Sulfit vorher durch Titrieren ermittelt und gleich 40 % gefunden war, in 40 ccm Wasser zugefügt. Nach wenigen Augenblicken schied sich ein feinkörnig krystallinischer Niederschlag aus, der sich bei 24stündigem Stehen der Flüssigkeit noch erheblich vermehrte. Diese später abgeschiedenen Anteile waren gröber krystallinisch und ließen unter einer starken Lupe kurze derbe Säulen erkennen. Nach Abgießen der Mutterlauge wurde zunächst mit 50 %igem Weingeist dekantiert, schliesslich aber mit ganz starkem Alkohol auf dem Saugfilter gewaschen, bis der Niederschlag sich frei von Sulfat zeigte, d. h. bis eine Probe desselben, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit Baryumnitrat keine Trübung mehr zeigte. Das Trocknen des Salzes geschah im Vacuum über Chlorcalcium.

Die Analyse des Salzes durch Bestimmung des Thalliums als Jodür lieferte auch bei Einhaltung aller vorgeschriebenen Versuchsbedingungen zu niedrige Resultate, die eher auf Thalliumsulfat, als auf das Sulfit stimmten; ebenso ergab die Titrierung der schwefligen Säure mit Jodlösung wenig übereinstimmende Zahlen.

Es wurde daher zur Ermittlung des Thalliumgehaltes die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand nach dem Glühen als neutrales Thallosulfat gewogen.

Die Analysen I und II sind mit Substanz der gleichen Darstellung, und zwar mit einem durch Alkohol gefällten Präparate (vgl. unten), Analyse III aber mit dem aus wässriger Lösung abgedampften Salze ausgeführt.

Anal. I. 0.4473 g Substanz lieferten 0.4582 g Tl_2SO_4 , entspr. 0.37095 g od. 82.93 % Tl; Anal. II. 0.4322 g Substanz lieferten 0.4432 g Tl_2SO_4 , entspr. 0.35881 g od. 83.02 % Tl; Anal. III. 0.9305 g Substanz ergaben 0.9573 g Tl_2SO_4 , entspr. 0.77502 g od. 83.29 % Tl.

Wie schon oben erwähnt, ergab die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure stark voneinander abweichende und stets zu niedere Resultate, offenbar infolge von Nebenreaktionen, die sich durch vorübergehende Dunkelfärbung des zunächst rein hellgelb abgedampften Thalliumjodürs bemerklich machten.

Ein der berechneten Menge in seinem Ergebnis am nächsten kommender Versuch lieferte nachstehende Daten:

1.714 g Substanz wurden zu 100 ccm in ausgekochtem Wasser gelöst; 31.0 ccm dieser Lösung waren zur Bindung des Jods in 20.55 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung erforderlich. Hieraus berechnet sich der Gehalt der Substanz an SO_2 zu 0.2647 g oder 15.44 %.

Es wurde daher auf die Titrierung der schwefligen Säure ganz verzichtet und dieselbe gewichtsanalytisch in der Weise bestimmt, dass, nach Entfernung des Thalliums durch Fällung als Thalliumjodür mittelst Jodkalium, im Filtrate die schweflige Säure mit Brom oxydiert und die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt wurde.

Anal. I. 0.3573 g Substanz lieferten 0.1755 g $BaSO_4$, entspr. 0.06022 g oder 16.86 % SO_2 .

Die Analysen, zusammen mit der qualitativ erwiesenen Abwesenheit von Schwefelsäure in dem Präparat, ergeben mit Sicherheit, dass in der That das normale Thallosulfit, Tl_2SO_3 , vorlag:

	Berechnet für Tl_2SO_3	Gefunden		
		I	II	III
Tl,	83.61	82.93	83.02	83.29 %
SO_2 ,	16.39	16.86	—	—
	100.00	99.79		

Thallosulfit stellt, aus wässriger Lösung gefällt, bezw. auskrystallisiert, ein mehr oder weniger feinkörniges, krystallinisches Pulver dar, von weißer Farbe, die aber einen deutlichen Stich ins

Gelbliche erkennen läßt. Wird es in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung in starken Alkohol einfiltriert, so fällt es als ein äußerst zartes Pulver von der Farbe des geglühten Zinkoxyds.

In kaltem Wasser ist das schweflige Thallium nur mäßig löslich, reichlicher in warmem und krystallisiert daraus beim Abkühlen allmählich in federförmigen Aggregaten feiner Nadeln. In 50%igem Alkohol ist es weit weniger löslich, als in Wasser, so daß man auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung des Salzes eine reichliche, zunächst rein weiße Fällung erhält; doch ist die Löslichkeit in stärker wasserhaltigem Alkohol immerhin noch recht merklich.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab bei 15.5° aus 6.206 g gesättigter wässriger Lösung 0.2070 g Tl_2SO_4 , entspr. 0.2004 g Tl_2SO_3 . Die Lösung enthielt demnach 3.23% Thallosulfit, und 100 Teile Wasser lösen mithin bei 15.5° 3.34 Teile des Salzes, oder ein Teil desselben löst sich in 30 Teilen Wasser.

Das spezifische Gewicht des Salzes wurde im Pyknometer in Benzol bei 19.8° bestimmt und = 6.4273 gefunden, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur oder 6.4164 gegen Wasser von 0°. Das Thallosulfit ist also, trotz seines etwa 3% höheren Metallgehaltes, spezifisch etwas leichter als Thallosulfat, für welches das spezifische Gewicht 6.603 bis 6.77 angegeben wird.

Beim Übergießen mit verdünnten Säuren entwickelt das Salz schweflige Säure, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome färbt es sich zunächst dunkelgelb, dann plötzlich grau-schwarz und hinterläßt ein Gemenge von Sulfid, Sulfat und kleinen Kügelchen von metallischem Thallium.

Durch die Löslichkeit seines Sulfites in Wasser bietet Thallium, dieses „Schnabeltier unter den Metallen“, wie LAMY es bezeichnet, eine weitere Analogie mit den Alkalimetallen dar.

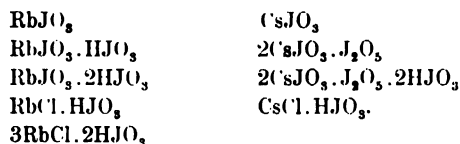
Über einige Alkali-Jodate

VON H. L. WHEELER;

mit kristallographischen Notizen von S. L. PENFIELD.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Während der Ausführung einer Untersuchung über die Doppelverbindungen von Jodtrichlorid mit Alkalichloriden² in diesem Laboratorium bemerkte man, wie sich bei der Darstellung von $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ und $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ oft unter gewissen Bedingungen weiße Krystalle bildeten. Diese Verbindungen waren, wie sich erwies, $\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$, $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$ und $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$. Da sie nicht analog zusammengesetzt waren, obwohl sie sich unter ähnlichen Bedingungen gebildet hatten, und da die Salze vom Rubidium und Cäsium nicht beschrieben worden sind, unternahm ich eine Untersuchung derselben. Versuche, diese Verbindungen auf andere Methoden darzustellen, führten zur Entdeckung verschiedener anderer Jodate. Die neuen Verbindungen, welche dargestellt wurden, sind die folgenden:



Die Verbindung, welche sich aus der Lösung des Kaliumpentahalogenids ausschied, ist schon beschrieben worden, aber da hier eine neue Darstellungsmethode vorliegt, und da dort einander widersprechende Erscheinungen, den Grad der Hydrierung betreffend, vorlagen, wurde sie von neuem untersucht.

Die Resultate der Untersuchung über die Rubidiums Salze zeigen, dass das normale Jodat das einzige aus der Reihe ist, welches unverändert aus einer wässrigen Lösung umkrystallisiert werden kann. Was die Cäsiumverbindungen betrifft, so werden das normale Jodat und das Salz $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ nicht durch Wasser zersetzt. Die anderen Cäsiumjodate liefern beim Umkrystallisieren aus Wasser $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ und nicht das normale Jodat; sie zeigen somit einen interessanten Unterschied zwischen den Rubidium- und Cäsiumverbindungen.

¹ In das Deutsche übertragen von HERMANN MORAHT.

² Diese Zeitschr. 2, 255.

Tendenz der sauren Rubidiumjodate ist, sich in einem höheren Grade der Hydrierung auszuscheiden, als die entsprechenden Cäsiumverbindungen.

Es ist fernerhin interessant, daß sich die Bildung der Doppelverbindungen von normalem Chlorid und Jodsäure nicht beobachten liefs, wenn man die Komponenten mischte. Beim Rubidium erhielt man Produkte, welche sich als RbJO_3 , $\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ oder $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$ erwiesen, je nach der Konzentration der Lösungen und dem Überschuß an RbCl oder HJO_3 . Andererseits wird auf Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Rubidiumjodat, wenn die Säure verdünnt ist, $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$ gebildet; ist sie konzentriert, so wird das Jodat vollständig zersetzt. Ähnliche Versuche, welche man mit Cäsiumchlorid und Jodsäure anstellte, lieferten nicht die besondere Doppelverbindung $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$, sondern liefen in jedem Falle auf die Bildung von $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ hinaus.

Methode der Analyse.

Nachdem die Substanzen wie es anderswo im Detail beschrieben ist, zur Analyse dargestellt waren, bestimmte man die Halogene durch Reduzieren der Jodatlösung mit Schwefeldioxyd, und darauf folgende Fällung mit Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure. Dieser Niederschlag wurde dann in einem Chlorstrom erhitzt, indem man so die Probe auf Chlor und seine Bestimmung in einer Operation verband. Im Filtrat vom Silberniederschlag wurde das Alkalimetall nach Entfernung des Silberüberschusses durch Schwefelwasserstoff als Sulfat bestimmt. Sauerstoff wurde in einer gesonderten Portion durch Füllen mit Silbersulfat, Trocknen des Niederschlages bei 100° und Bestimmung des Verlustes beim Glühen bestimmt. Dann wurden in diesem Rückstand doppelte Halogenbestimmungen vorgenommen. Im Falle, daß die Verbindungen die Gruppe J_2O_5 enthielten, wo man einen Fehler eingeführt hätte, wenn der Sauerstoff in dieser Weise bestimmt ward, wurde die Substanz selbst geglüht und der Sauerstoff aus dem Verlust berechnet. Die Gegenwart von Wasser in diesen Verbindungen wurde durch direkte Wägung desselben in einem Chlorcalciumrohr bestimmt, indem man die Substanz in einem Verbrennungsrohr glühte, welches eine Mischung von Bleichromat und Bleioxyd enthielt.

Normales Rubidium-Jodat. — Diese Verbindung wurde dargestellt durch Zusatz von einem Molekül Jodpentoxyd in starker oder verdünnter wässriger Lösung zu einer Lösung von einer

Molekül Rubidiumkarbonat. Wenn die Lösungen konzentriert sind, so scheidet sich das Jodat als ein sandiger Niederschlag aus: sind sie aber heifs und verdünnt, so scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Körnern oder als eine krystallinische Kruste aus. Bei 23° lösen 100 Teile Wasser 2.1 Teile des Salzes. Die Verbindung ergab nach dem Filtrieren an der Pumpe, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Papier bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden	Berechnet für RbJO_3
Rubidium	32.17	32.82
Jod	48.50	48.75
Sauerstoff	20.59	18.43

Beim Erhitzen dekrepitiert das Salz stark, schmilzt, giebt Sauerstoff, aber kein Jod ab, und der Rückstand besteht aus Rubidiumjodid. Salzsäure löst es in der Kälte leicht zu einer schwach gelb gefärbten Lösung, deren Farbe sich beim Stehen verstärkt. Beim Erwärmen wird Chlor entwickelt, und die Lösung wird wieder hellgelb durch Bildung von Jodtrichlorid. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird RbCl.ClJ^1 gebildet, welches sich beim Erkalten ausscheidet.

Die Bildung von normalem Rubidiumjodat wurde auch beobachtet: wenn eine heifse, verdünnte, wässerige Lösung von Jodtrichlorid mit Rubidiumkarbonat behandelt ward. Die so erhaltene Verbindung lieferte bei der Analyse 48.43% Jod. Ferner, wenn man die Jodsäure in einer starken heifsen Lösung von Rubidiumchlorid auflöste und die Mischung zur Krystallisation stehen liefs. Dieser Körper wurde durch eine Rubidium-Bestimmung identifiziert, welche 32.58% ergab. Überhaupt liefern die Rubidium-Jodate alle diesen Körper, wenn man sie in heifsem Wasser löst und die Lösungen krystallisieren läfst. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte dekrepitierten beim Erhitzen und gaben kein Jod ab. Eine Rubidiumbestimmung in der Substanz, welche aus RbCl.HJO_3 gewonnen war, ergab 32.76%; eine solche aus RbCl.2HJO_3 32.22%.

Saures Rubidium-Jodat. — Dasselbe wurde erhalten, indem man warme Lösungen von einem Molekül Jodpentoxyd und zwei Molekülen Rubidiumchlorid miteinander mischte. Die Verbindung scheidet sich gewöhnlich beim Erkalten als schweres krystallinisches Pulver aus. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser; heifses Wasser löst sie leichter, und beim Erkalten scheidet sich das normale Jodat

¹ Diese Zeitschr. 1, 451.

aus; in Alkohol ist sie unlöslich. Die Krystalle wurden an einer Pumpe filtriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und dann zwischen Papier gepresst. Eine Analyse derselben nach dem Trocknen bei 100° ergab die folgenden Resultate, wobei man den Sauerstoff aus der Differenz bestimmte:

	Gefunden	Berechnet für $\text{RbJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$.
Rubidium	20.13	19.58
Jod	58.12	58.19
Sauerstoff	21.46	21.99
Wasserstoff	0.29	0.23

Die Reaktion, welche bei der Darstellung dieser Verbindung stattfindet, entspricht wahrscheinlich der folgenden Gleichung:



Die so in Freiheit gesetzte Salzsäure wirkt auf einen Teil der Jodsäure ein, es entwickelt sich Chlor, und die Lösung wird gelb. Beim Erhitzen dekrepitiert das Salz nicht, sondern schmilzt zu einer gelben Masse, giebt Wasser ab, dann Jod und spritzt endlich unter Entwicklung von Sauerstoff. Der Rückstand besteht aus Rubidiumjodid.

Zweifach saures Rubidium-Jodat, $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g RbJO_3 in 50 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, dann 13 g Jodpentoxyd in 50 ccm Wasser hinzugefügt; die Mischung ward auf die Hälfte ihres Volums eingeeengt und erkalten gelassen. Der Körper scheidet sich als schweres krystallinisches Pulver ab. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser. Löst man ihn in heißem Wasser und läßt die Lösung krystallisieren, so scheidet sich RbJO_3 ab. Die auf oben angegebene Weise erhaltene Substanz wurde von der Mutterlauge durch Filtration an der Pumpe getrennt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$
Rubidium	13.93	14.13	13.96
Jod	61.91	62.48	62.20
Sauerstoff	23.74		23.51
Wasserstoff	0.42		0.33

Diese Verbindung verliert kein Wasser bei 100°. Beim Erhitzen dekrepitiert sie nicht, sondern schmilzt, giebt Wasser ab, dann Jod und Sauerstoff, indem sie Rubidiumjodid als Rückstand läßt. Man erhielt die Verbindung ebenfalls durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 zu 5 g RbJO_3 in 20 ccm Wasser. Man

erwärmte die Mischung, bis alles RbJO_3 sich gelöst hatte. Sie ergab eine schwach gelbe Lösung, deren Farbe sich langsam verstärkte. Beim Stehen erhielt man eine gut krystallisierte Probe der besprochenen Verbindung, welche 14.13 % Rubidium und 62.19 % Jod enthielt.

Der Zusatz einer gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid zu sirupartiger Jodsäure bringt einen Niederschlag hervor, welcher sich im Überschufs von Jodsäure wieder löst. Versetzt man mit mehr Rubidiumchlorid und hält das Ganze über eine Lampe, so erreicht man einen Punkt, in dem sich in der heißen Lösung ein Niederschlag zu bilden beginnt. Es ist das die vorliegende Verbindung; sie wurde identifiziert durch eine Rubidium- und eine Jod-Bestimmung; diese ergaben 14.17 % Rubidium und 61.83 % Jod.

RbCl.HJO_3 . — Dieses Salz kann einfach dadurch dargestellt werden, dafs man eine gesättigte Lösung von $\text{RbCl.Cl}_3\text{J}$ einige Stunden stehen läfst, wobei sich grofse, farblose Prismen bilden, welche an den Platten von $\text{RbCl.Cl}_3\text{J}$ haften. Wenn man nach Entfernung der Krystalle die Lösung erwärmt, um das Pentahalogenid aufzulösen, und abermals Chlor einleitet, so liefert sie keinen weiteren Niederschlag des Körpers. Das läfst sich erklären durch die Thatsache, dafs so viel Salzsäure in der Lösung gebildet wird, dafs der Entstehung dieser Verbindung vorgebeugt wird. Die Krystalle bleiben unter dem Einflufs der Luft unverändert. Durch Behandlung mit kaltem Wasser werden sie zersetzt, indem sie ihren Glanz verlieren und weifs werden. Die Lösung besitzt saure Reaktion gegen Lackmus. Die heifse gesättigte Lösung dieser Verbindung giebt beim Erkalten das normale Jodat. Das zur Analyse benutzte Material war mechanisch vom anhängenden $\text{RbCl.Cl}_3\text{J}$ gesondert und an der Luft getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für RbCl.HJO_3 .
Rubidium	28.88		28.78
Jod	42.29	42.62	42.76
Chlor	12.09	12.13	11.95
Sauerstoff	16.33		16.16
Wasserstoff		0.26	0.33.

Dieses Salz kann ebenfalls dargestellt werden durch Zusatz einer starken wässrigen Lösung von Rubidiumhydroxyd zu einer starken Lösung von Jodtrichlorid in Wasser. Dabei erhält man zuerst einen Niederschlag von der Verbindung 3RbCl.2HJO_3 , und die Lösung liefert, wenn man sie für wenige Tage sich selbst überläfst,

die großen, gut entwickelten Krystalle von $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$ ohne Beimengung von $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$. Dieselben wurden identifiziert durch ihre Krystallform.

Beim Erwärmen der Krystalle mit Salzsäure wird $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ gebildet, wahrscheinlich gemäß der folgenden Gleichung:



und das $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ liefert bei weiterem Erhitzen $\text{RbCl} \cdot \text{ClJ}$ unter Freiwerden von Chlor. Erhitzt man die Substanz, so schmilzt sie, giebt Wasser, Jodchlorid und Sauerstoff ab, und der Rückstand besteht aus Rubidium-Chlorid und -Jodid. Eine Bestimmung der Halogene in diesem Rückstand ergab 3.52% Chlor und 53.66% Jod.

$3\text{RbCl} \cdot 2\text{HJO}_3$. — Diese Verbindung, welche der Natriumverbindung $3\text{NaCl} \cdot 2\text{NaJO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, die RAMMELSBERG¹ beschrieben hat, sowie dem Salz $3\text{NaJ} \cdot 2\text{NaJO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, das PENNY² erhielt, oder nach MARTIGNAC³ $3\text{NaJ} \cdot 2\text{NaJO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ entspricht, außer daß sie kein Krystallwasser enthält, wurde auf zwei Methoden dargestellt. Man erhielt sie durch Zusatz einer heißen, starken wässerigen Lösung von Rubidiumhydroxyd zu einer starken Lösung von Jodtrichlorid, mit letzterer im Überschuss. Dann filtrierte man die Mischung heiß, und beim Erkalten schied sich eine Masse von feinen Nadeln aus. Die Mutterlauge lieferte beim Stehen die großen Krystalle von $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$. Die Nadeln sind an der Luft und bei 100° beständig. Aus der heißen, gesättigten, wässerigen Lösung der Verbindung scheidet sich beim Erkalten das normale Jodat aus.

Die Bildung der obigen Verbindung wurde ebenfalls beobachtet auf Zusatz einer starken Lösung von Rubidiumcarbonat zu einer heißen gesättigten Lösung von $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, mit letzterer im Überschuss. Die so erhaltenen farblosen, dünnen, durchsichtigen Nadeln scheiden sich gewöhnlich in Gruppen strahlenförmig von einem Punkte an der Oberfläche der gelben Krystalle von $\text{RbCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ aus ab. Nach mechanischer Sonderung der farblosen Krystalle von Pentahalogenid wurden sie an der Luft auf Papier getrocknet und dann analysiert, während man das nach der vorhergehenden Methode gewonnene Material bei 100° trocknete.

¹ *Pogg. Ann.* 44, 548; 115, 584.

² *Ann. Chem. Pharm.* 37, 202.

³ *Jahresber.* (1857), 124; *Ann. Min.* [5], 9, 1.

	Aus RbOH und JCl ₃		Aus Rb ₂ CO ₃ und RbCl.Cl ₃ J.		Berechnet für 3RbCl.2HJO ₃ .
Rubidium	35.41	34.58	35.78		35.87
Jod	35.27	36.00	35.87	35.81	35.52
Chlor	14.99	14.82	15.26	15.16	14.90
Sauerstoff		13.15		13.64	13.43
Wasserstoff		0.29		0.30	0.28.

Beim Erhitzen dekrepitiert die Substanz nicht, sondern schmilzt und giebt Jodchlorid ab, und der Rückstand besteht aus einer Mischung von Rubidium-Chlorid und -Jodid. Eine Probe dieses Rückstandes ergab bei der Analyse 9.68% Chlor und 38.91% Jod.

Normales Cäsium-Jodat, CsJO₃. — Dasselbe wurde dargestellt durch Zusatz einer mäßig starken wässerigen Lösung von Jodsäure zu einer starken Lösung von Cäsiumcarbonat, wobei man für einen Überschufs des Carbonats Sorge trug. Nach dem Zusatz aller Jodsäure kochte man die Lösung. Beim Erkalten schied sich eine krystallinische Masse aus, die scheinbar aus kleinen Würfeln bestand. Bei 24° lösen 100 Teile Wasser 2.6 Teile des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol. Zur Analyse wurde der Körper dargestellt durch Filtrieren an der Pumpe, Waschen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Papier und Trocknen bei 100°.

	Gefunden		Berechnet für CsJO ₃
Cäsium	43.08	43.53	43.18
Jod	40.84		41.23
Sauerstoff	15.74		15.59

Derselbe Körper wurde auch bei Versuchen erhalten, ein dem 3RbCl.2HJO₃ entsprechendes Cäsiumsalz darzustellen durch Zusatz von Cäsium-Hydroxyd oder -Carbonat in mäßig starker wässeriger Lösung zu einer starken Lösung von Jodtrichlorid im Überschufs, wobei er sich auf einmal in Gestalt eines weissen sandigen Niederschlages abschied, welcher unter dem Mikroskop ersichtlich aus durchsichtigen Körnern von unbestimmter Form bestand. Wenn das Jodtrichlorid nicht nahezu mit dem Carbonat gesättigt wird, so erhält man CsCl.Cl₃J oder CsCl.ClJ¹, mit dem Jodat gemischt. Eine Jod- und Sauerstoff-Bestimmung im luftgetrockneten Salz ergab 40.55 und 40.83% Jod und 15.67% Sauerstoff. Wenn man das Jodat erhitzt, so giebt es kein Jod ab, sondern schmilzt und entwickelt Sauerstoff; der Rückstand besteht aus Cäsiumjodid.

¹ Diese Zeitschr. 1. 85 und 2, 257.

$2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$. — Diese Substanz kann man in reinem Zustand darstellen und in reichlicher Menge darstellen durch Mischen einer mäßig verdünnten wässrigen Lösung von zwei Molekülen Cäsiumchlorid mit einem Molekül Jodpentoxyd, das in wenig Wasser gelöst war. Jeden Niederschlag, der sich etwa gebildet hat, löst man durch Erwärmen, und, wenn nötig, in mehr Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als sandiges Pulver aus. Sie kann mit Wasser gewaschen und ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiert werden; auch aus verdünnten Lösungen von Jodsäure läßt sie sich umkrystallisieren. Bei 21° lösen 100 Teile Wasser 2.5 Teile dieses Salzes; in Alkohol ist es unlöslich. Das zur Analyse benutzte Material wurde nach dem Pressen zwischen Papier an der Luft getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$.
Cäsium	27.93	28.00
Jod	53.42	53.47
Sauerstoff	18.69	18.53.

Diese Verbindung scheidet sich stets zusammen mit den Krystallen von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ aus, wenn man das letztere in Abwesenheit von Salzsäure darstellt. Die Ausbeute ist nicht sehr groß. Man erhält sie so in Form kleiner rundlicher, weißer Klümpchen, welche bei naher Betrachtung sichtlich in Paaren vorkommen, indem die zwei Klümpchen an entgegengesetzten Seiten einer dünnen Schicht des Pentahalogenids sitzen. Sie wurden mechanisch von dem Pentahalogenid getrennt, ohne daß man zur Darstellung für die Analyse Wasser anwandte, um die Verbindung zu waschen. Die folgenden Resultate sind zu ihrer Identifizierung ausreichend:

Cäsium	29.11
Jod	50.21
Sauerstoff	18.99
Chlor	3.24.

Dieselbe Verbindung wurde auch auf folgende Methoden erhalten. Durch Mischen von 6g CsJO_3 , 20 ccm Wasser und 10 ccm HCl vom spez. Gew. 1,1. Man kochte die Mischung, sie wurde gelb, und es entwickelte sich Chlor. Beim Erkalten schied sich die Substanz als krystallinische Kruste aus. Sie wurde identifiziert durch eine Cäsiumbestimmung, welche 28.40 % ergab —

Die Verbindungen $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$ und $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ liefern diesen Körper, wenn ihre heißen gesättigten Lösungen erkalten —

Eine Cäsiumbestimmung in den so erhaltenen Produkten ergab 27.94, bzw. 28.12 %.

Behandelt man diesen Körper mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1, so wird die Lösung gelb, entwickelt beim Erwärmen Chlor und liefert nach dem Einengen auf dem Wasserbad beim Erkalten gut krystallisiertes CsCl.ClJ. Eine Analyse ergab 50.63%, Cäsiumchlorid, während sich für CsCl.ClJ 50.90 % berechnet.

Beim Erhitzen im engen Rohr giebt er keinen Beschlag von Wasser, giebt Jod ab, und schmilzt dann unter Entwicklung von Jod und Sauerstoff. Der Rückstand besteht aus Cäsiumjodid.

$2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$. — Dieser Körper wurde erhalten durch Zusatz von 5 g $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ zu einer kochenden Lösung von 25 g Jodpentoxyd in genügend Wasser, um einen Sirup zu bilden. Dann fügte man Wasser hinzu, und der dadurch hervorgerufene Niederschlag erwies sich als die bezeichnete Verbindung. So dargestellt, scheidet sie sich als fein verteilter amorpher Niederschlag aus, welcher an der Luft oder bei 100° getrocknet werden kann, ohne Wasser zu verlieren. Sie ist schwer löslich in Wasser und liefert beim Umkrystallisieren aus einer wässerigen Lösung $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab;

	Gefunden	Berechnet für $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HJO}_3$.
Cäsium	19.71	20.43
Jod	57.68	58.52
Sauerstoff	20.41	20.89
Wasserstoff	0.12	0.16

Wasserbestimmungen in Proben, welche an der Luft auf Papier getrocknet waren, ergaben 1.45 und 1.38 %; die Theorie verlangt 1.44.

Beim Erhitzen giebt die Substanz Wasser und Jod ab, dann Sauerstoff, während der Rückstand aus Cäsiumjodid besteht.

$\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$. — Dasselbe wurde bei einem Versuche erhalten, die Ausbeute von $2\text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ zu steigern, durch Zusatz einer ziemlich geringen Menge von Cäsiumcarbonat zu einer heißen gesättigten Lösung von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$, wobei sich beim Erkalten und Stehenlassen der Mischung farblose, flache, durchsichtige Prismen an den vorher gebildeten gelben Krystallen von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ ausschieden. Diese farblosen Prismen wurden aus der Lösung herausgesucht, auf Papier getrocknet und mechanisch so weit wie möglich von jedem anhängenden $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ getrennt. Dieselben ergaben bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden		Berechnet für CsCl.HJO ₃ .
Cäsium	38.09		38.60
Jod	36.08	36.29	36.86
Chlor	11.69	11.82	10.31
Sauerstoff	13.85		13.94
Wasserstoff	0.30		0.29

Die Krystalle bleiben unter dem Einfluß von trockener Luft unverändert, wenn man sie aber mit Wasser behandelt, so werden sie sofort undurchsichtig. Beim Umkrystallisieren aus Wasser liefern sie 2CsJO₃.J₂O₅. Beim Erhitzen giebt die Substanz Wasser und Jodchlorid ab, schmilzt und verliert Sauerstoff, während der Rückstand aus Cäsium-Chlorid und -Jodid besteht. Beim Erwärmen mit Salzsäure erleidet sie dieselbe Zersetzung, wie die entsprechende Rubidium-Verbindung.

KCl.KJO₃.HJO₃. — Diese Verbindung ist früher dargestellt worden durch Behandlung von KJO₃ mit Salzsäure oder durch Behandlung einer Lösung von Jodtrichlorid mit Kalium-Hydroxyd oder -Carbonat. Sie ist von SERULLAS¹ und RAMMELBERG² als wasserfrei bezeichnet worden, und man legte dem Salze die Formel 2KCl.2KJO₃.J₂O₅ bei. MILLON³ schloß aus seiner Kalibestimmung in diesem Salze, daß die Substanz ein Molekül Wasser enthielt, doch machte er keine Bestimmung davon. Endlich führte MARIGNAC⁴, welcher das Salz eingehender untersuchte, eine Wasserbestimmung aus, indem er die Substanz bei 100° trocknete, dann in einem Rohr mit metallischem Kupfer glühte, das Wasser in einem Rohr mit Schwefelsäure auffing und wog.

Die Verbindung, die aus einer Lösung von KCl.Cl₃J erhalten worden war, schied sich in glänzenden, durchsichtigen, an der Luft beständigen Prismen aus. Sie enthielt Wasser entsprechend der Formel 2KCl.2KJO₃.J₂O₅.H₂O oder KCl.KJO₃.HJO₃. Eine Analyse des luftgetrockneten Salzes ergab die folgenden Resultate:

	Gefunden		Berechnet für KCl.KJO ₃ .HJO ₃ .
Kalium	16.94	16.83	16.82
Jod	54.46		54.66
Chlor	7.72		7.64
Sauerstoff			20.66
Wasserstoff	0.20		0.22

¹ *Ann. Chim. Phys.* [2], **48**, 113.

² *Ann. Chim. Phys.* [3], **9**, 407.

³ *Pogg. Ann.* **97**.

⁴ *Jahresb.* (1856), 298. *Ann. Min.* [5], **9**, 1.

Demgemäß sind diese Verbindung und die von MARIGNAC erhaltene identisch.

Beim Glühen giebt sie Wasser, Jodchlorid und Sauerstoff ab, während der Rückstand aus Jod- und Chlor-Kalium besteht. Eine Analyse dieses Rückstandes ergab 2.39% Chlor und 70.87% Jod.

Verfasser benutzt diese Gelegenheit, Herrn Prof. H. L. WELLS für die Überlassung des Materials zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge seinen Dank auszusprechen, sowie Herrn Professor S. L. PENFIELD, welcher freundlicherweise die krystallographischen Beschreibungen geliefert hat.

**Bemerkungen zu der Krystallform von $RbCl \cdot HJO_3$ und $CsCl \cdot HJO_3$;
von S. L. PENFIELD.**

RbCl · HJO₃.

Die Form von $RbCl \cdot HJO_3$ ist monoklin. Die Krystalle sind hochgradig modifizierte, doppelt begrenzte Prismen: Fig. 1. Die Flächen geben helle Reflexe, und die Messungen, welche als grundlegend ausgewählt wurden, sind in der Winkeltabelle durch ein Sternchen bezeichnet.

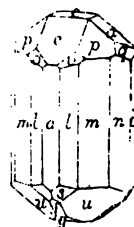


Fig. 1.

Die Axenverhältnisse und Formen sind folgende:

$$a : b : c = 0.9830 : 1 : 0.7577, \beta = 100 \wedge 001 = 87^\circ 56'$$

$$\begin{array}{llll} a, 100, i-i & l, 320, i-\frac{3}{2} & d, 011, 1-i & g, 102, \frac{1}{2} -i & q, 142, -2-4 \\ b, 010, i-i & m, 110, I & e, 101-1-i & o, 211, -2-2 & s, 211, 2-2 \\ c, 001, 0 & n, 120, i-2 & f, 101, 1-i & p, 111, -1 & u, 111, 1 \end{array}$$

	Gemessen.	Berechnet.		Gemessen.	Berechnet
$a \wedge c$	$100 \wedge 001 = 87^\circ 56'$		$a \wedge d$	$100 \wedge 011 = 88^\circ 29'$	$88^\circ 21'$
$a \wedge e$	$100 \wedge 101 = 51^\circ 5'$		$a \wedge s$	$100 \wedge 211 = 38^\circ 32'$	$39^\circ 47'$
$c \wedge d$	$001 \wedge 011 = 37^\circ 8'$		$a \wedge u$	$100 \wedge 111 = 59^\circ 57'$	$59^\circ 38'$
$a \wedge l$	$100 \wedge 320 = 33^\circ 13'$	$33^\circ 13'$	$e \wedge p$	$101 \wedge 111 = 30^\circ 28'$	$30^\circ 31'$
$a \wedge m$	$100 \wedge 110 = 44^\circ 7'$	$44^\circ 29\frac{1}{2}'$	$f \wedge u$	$101 \wedge 111 = 31^\circ 22\frac{1}{2}'$	$31^\circ 24'$
$a \wedge n$	$100 \wedge 120 = 62^\circ 42'$	$63^\circ 1\frac{1}{2}'$	$p \wedge q$	$111 \wedge 142 = 26^\circ 36'$	$26^\circ 30'$
$a \wedge o$	$100 \wedge 211 = 38^\circ 19'$	$38^\circ 28\frac{1}{2}'$	$c \wedge g$	$001 \wedge 102 = 21^\circ 17'$	$21^\circ 20'$
$a \wedge p$	$100 \wedge 111 = 57^\circ 13'$	$57^\circ 14'$	$c \wedge f$	$001 \wedge 101 = 38^\circ 26'$	$38^\circ 23\frac{1}{2}'$

CsCl · HJO₃.

Die Form von $CsCl \cdot HJO_3$ ist monoklin. Die Krystalle aus der einen Ausbeute, welche untersucht wurde, waren etwa 5 mm lang und besaßen den Habitus, wie ihn Fig. 2 zeigt. Sie waren am Ende verkümmert und wuchsen gewöhnlich in strahlenförmigen und divergierenden Gruppen. Die Flächen waren nicht sehr vollkommen,

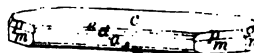


Fig. 2.

und nur annähernde Messungen konnten ausgeführt werden. ~~D~~
als grundlegend ausgewählt sind die folgenden:

$$m \wedge m, 110 \wedge \bar{1}10 = 90^\circ 12' \quad m \wedge p, 110 \wedge 221 = 24^\circ 37'$$

$$a \wedge p, 100 \wedge 221 = 49^\circ 53'$$

Die Axenverhältnisse und Formen sind die folgenden:

$$\bar{a} : b : c = 0.9965 : 1 : 0.7698, \beta = 100 \wedge 001 = 89^\circ 53\frac{1}{2}'$$

$a, 100, i\bar{i} \quad m, 110, I \quad d, 403, -\frac{1}{2}\bar{i} \quad s, \bar{4}03, \frac{1}{2}\bar{i} \quad p, 221, -2$
 $c, 001, 0 \quad n, 130, i\bar{3} \quad e, 203, -\frac{1}{3}\bar{i} \quad u, \bar{2}03, \frac{1}{3}\bar{i} \quad o, 263, -2\bar{3}$

Die Pyramiden p und o fehlten häufig. Die Orthodomen d ,
 s und u waren sehr konstant in ihrer Ausbildung und gaben den
Krystallen einen orthorhombischen Habitus. In Anbetracht des
krümmten und gefurchten Charakters der Flächen konnte die
Symmetrie durch Messung nicht genügend bestimmt werden, doch
die optischen Eigenschaften zeigten, daß die Krystalle wirklich
monoklin, waren. Im polarisierten Licht zeigen die Tafeln eine
Auslöschung parallel der Orthoaxe, und im konvergenten Licht
kann man eine der optischen Axen und die scharfe Bisektrix nahe
an den Grenzen des Gesichtsfeldes sehen. Die Ebene der optischen
Axen ist das Klinopinakoid.

Es sind diese beiden Salze, obwohl ganz verschieden in ihrem
Krystallhabitus, sich sehr ähnlich in ihren Axenverhältnissen.

Sheffield Scientific School, April 1892.

Über die Bestimmung und Entwässerung des Silberoxydes.

Von

M. CAREY LEA.¹

Bei einigen analytischen Methoden war es nötig, das Silberoxyd zu bestimmen, und es fragte sich nun, bei welcher Temperatur feuchtes Oxyd vollständig getrocknet war, und wann es anfangen, Sauerstoff abzugeben. Da sich hierüber keine Angaben fanden, so wurden die betreffenden Daten bestimmt; vielleicht sind die erhaltenen Resultate auch anderen Forschern von Nutzen.

Feuchtes, mit ganz reinem Ätznatron (aus metallischem Natrium dargestellt) gefälltes, dann gründlich ausgewaschenes Silberoxyd wurde zwanzig Stunden lang bei 100° getrocknet. Von dieser Substanz wurden 1.5528 g weitere zwanzig Stunden auf 100° erhitzt; sie wogen vorher 1.5524 g, verloren mithin 0.0004 g. Sie wurden weiterhin fünf Stunden lang auf 160°—165° gehalten, wogen alsdann 1.5389 g, verloren also 0.0135 g. Jetzt fünf Minuten im Ofen erhitzt, verloren sie dabei aber nicht an Gewicht. Geglüht, ergab das Oxyd dann 1.4358 g metallisches Silber.

Nimmt man das Atomgewicht des Silbers = 107.76 und Sauerstoff = 16, so enthält Silberoxyd 6.92 % (genauer 6.917 %) Sauerstoff.

Aus den obigen Versuchen folgt: daß feuchtes Silberoxyd, nach vierzigstündigem Erhitzen bei 100°, beim Glühen verlor: 7.51 %, daß dasselbe Oxyd, nach zehnstündigem Trocknen bei 160-165°, beim Glühen verlor 6.70 %, daß für Ag₂O der O-Gehalt sich berechnet auf 6.92 %.

Es folgt daraus, daß nach vierzigstündigem Trocknen bei 100° das Silberoxyd Oxydgewicht konstant ist und noch 0.59 % Feuchtigkeit zurückbehält; daß es nach dem Erhitzen auf 160—165° bis zur Gewichtsconstanz 0.22 % Sauerstoff verloren hat.

Darauf versuchte man dadurch, daß man das zweite Mal bei niedrigerer Temperatur kürzere Zeit erhitzte, das Wasser allein auszuweisen. Silberoxyd, zwanzig Stunden lang bei 100° getrocknet, wurde zwei Stunden auf 130—135° erhitzt. Davon wurden 1.8043 g

¹ Ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM. Zugleich veröffentlicht im *J. sc. and arts (Sill.)*.

geglüht; es verblieben 1.6701 g Silber, entsprechend einem Glverlust von 7.44%. Es waren also nur 0.07% mehr weggegangen als beim bloßen Erhitzen auf 100°, und es zeigte sich, daß auch bei 130—135° das Oxyd nicht entwässert wurde.

Hieraus mußte man offenbar folgern, daß der Punkt, bei dem die letzten Spuren Wassers weggehen, sehr nahe bei der Temperatur liegt, bei welcher der Sauerstoff abgespalten wird. Man kann aber zeigen, daß dem nicht so ist, und daß der Sauerstoff lange vor den letzten Teilen Wassers entweicht. Man weist es mit Hilfe der sehr scharfen Photochlorid-Reaktion nach, die ich vor einigen Jahren beschrieben habe. Befeuchtet man das bis zur Gewichtskonstanz bei 100°, wie oben beschrieben, getrocknete Oxyd mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein dunkel-lilafarbenes Chlorid. Diese Farbe beweist die Gegenwart von Chlorür infolge der Reduktion eines Teiles des Oxydes zu Oxydul. Das Chlorür bildet mit dem Chloride ein leicht empfindliches Chlorid (Photochlorid), das durch die erwähnte Färbung charakterisiert ist.

Demnach ist eine genaue Bestimmung von Silberoxyd nicht möglich, da es zu leicht Sauerstoff abgibt.

Silberoxyd bildet wohl kein Hydrat; nichtsdestoweniger ist ein Teil des Wassers fester gebunden, als ein Teil des Sauerstoffes, in dem es als starke Basis verbunden ist.

Der Sauerstoffverlust scheint jedoch sehr gering zu sein und hört selbst bei 160—165° bald auf; denn nach fünf Stunden war das Gewicht auch bei dieser Temperatur konstant.

Methode zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes in Blei.

Von

G. LUNGE und ERNST SCHMID.

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist bekannt, daß verschiedene Metalle Sauerstoff in Form von Oxyden aufgelöst enthalten können, wobei von der rein mechanischen Einlagerung von Schlacken, z. B. im Schweifeseisen, abgesehen werden soll. So schreibt man z. B. die Sprödigkeit des Kupfers beim Umschmelzen ohne reduzierende Decke einem Gehalte desselben an Oxydul zu. Auch das Blei wird zuweilen bei öfterem Umschmelzen spröde, und es lag nahe, den Grund davon in einem Sauerstoffgehalte zu suchen. Ebenso hat man in kompetenten Fachkreisen die Ansicht ausgesprochen, die Angreifbarkeit verschiedener Bleisorten durch Schwefelsäure möchte mit ihrem Gehalte an Sauerstoff parallel gehen. Irgend welche Belege dafür sind freilich nie veröffentlicht worden und existieren wohl auch nicht; vermutlich hat gerade die Schwierigkeit einer genauen Bestimmung des Sauerstoffs im Blei von Verfolgung der Sache abgehalten.

Bei Gelegenheit einer ausgedehnten Untersuchung über die Angreifbarkeit des Bleies durch Schwefelsäure, über die wir, da sie wesentlich nur technisches Interesse besitzt, an anderem Orte¹ berichten, drängte sich uns die Notwendigkeit auf, auch die oben erwähnte Frage zu studieren, wobei wir aber sofort auf die Schwierigkeit einer genauen analytischen Feststellung der Thatsachen stießen. Wir mußten daher zunächst eine Methode zur Bestimmung der minimalen, als Oxyd in Blei vorhandenen Mengen von Sauerstoff ausarbeiten, über die nunmehr hier berichtet werden soll.

Wir wollen von vornherein bemerken, daß unsere Untersuchung zeigte, daß reines Blei nur äußerst geringfügige Mengen von Sauerstoff aufzulösen vermag, und daß demnach weder eine Zunahme seiner Sprödigkeit noch größere Angreifbarkeit durch Säuren mit dem Sauerstoffgehalte in Zusammenhang gebracht werden können; beides hängt jedenfalls mit den im käuflichen Blei enthaltenen fremden Metallen zusammen.

¹ *Zeitschr. angew. Chem.*

Man wird von vornherein als das für einen solchen Fall passende Prinzip folgendes ansehen: Reduktion der Oxyde durch trockenen, reinen Wasserstoff und Ermittlung des Gewichtes des gebildeten Wassers, oder aber des Gewichtsverlustes des reduzierten Metalles. Die nähere Ausarbeitung dieses Prinzipes ist für Eisen von LEDEBUR¹ und für Kupfer von HAMPE² durchgeführt worden. Beide Veröffentlichungen dienen uns bei der Ausarbeitung der Methode für Blei als Grundlage.

Um von vornherein alle Vorsichtsmafsregeln, die zur Erlangung richtiger Resultate beobachtet werden müssen, zu ermessen, ist es wichtig, besonders zwei Eigenschaften des (wahrscheinlich als solches vorhandenen) Bleioxydes näher zu beachten.

1. Nach WINKELBLECH³ erfolgt die Reduktion des Oxydes durch Wasserstoff nicht viel über 100° C. Ein Vorversuch zeigte uns, dafs sie in einer Glasröhre bei der Temperatur des Bunsenbrenners sofort eintritt.

2. Bei hoher Temperatur schmilzt Bleioxyd, löst dann mit grofser Begierde Kieselsäure und bildet mit ihr Bleiglas.

Die praktische Folgerung hieraus ist die, dafs die Temperatur bei der Reduktion möglichst niedrig zu halten ist, da die Gefäfsse in denen die Reaktion geschehen soll, nur aus Glas oder Thon bestehen können. Das eigentümliche Verhalten gewisser Metalle, bei heller Rotglühhitze Wasserstoff zu absorbieren, der das Metall durch und durch reduziert, können wir demnach nicht verwenden. Zudem wird die Occlusion von H durch Pb neuerdings stark bestritten.⁴

Wir müssen demnach ein anderes Mittel suchen, um das Blei allerseits mit Wasserstoff in Berührung zu bringen. Kupfer und Eisen bringt man, um dem Wasserstoff eine grofse Oberfläche zu bieten, in Form von Feilpulver und Drehspähnen zur Einwirkung. Die Erlangung eines solchen Materials in ganz fettfreiem und sonst reinem Zustande ist aber mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Man mufs die Proben, um sie vollständig zu entwässern, im reinen Stickstoff- oder Kohlensäurestromen glühen etc. In unserem Falle

¹ *Stahl und Eisen* (1882), 193.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **13**, 200.

³ Gmelin, *Handb.* 4. Aufl., **3**, 106.

⁴ Vgl. SHIELDS, *Chem. News* (1892), 195; FRANKLAND, *Proc. Roy. Soc.* **35**, 67 und *Chem.-Zt. Repertorium* (1892), 149; STREINTZ, *Wied. Ann.* **38**, 355.

können wir dies alles umgehen. Wir benutzen nämlich die leichte Schmelzbarkeit und Weichheit des Bleies; wir schneiden an dem vorher in Streifen geteilten und scharf getrockneten Blei mit einem scharfen und fettfreien Messer die oberflächliche Oxydschicht weg, bringen das so hergerichtete wasserfreie und blanke Metall, unter Vermeidung jeglicher Berührung mit den Händen, in den entsprechenden Apparat, schmelzen es und leiten den Wasserstoff in das dünnflüssige Blei hinein. Wir erhalten so zwischen Metall und Wasserstoff bei einer Temperatur, bei der eine Bildung von Bleisilikaten noch nicht zu befürchten ist, einen innigen Kontakt.

Der ganze von uns benutzte Apparat bestand aus folgenden Teilen. Der zur Verwendung kommende Wasserstoff wird aus arsenfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem KIPPSchen Apparate *a* (Fig. 1) entwickelt. Durch Zusatz von etwas Platinchlorid

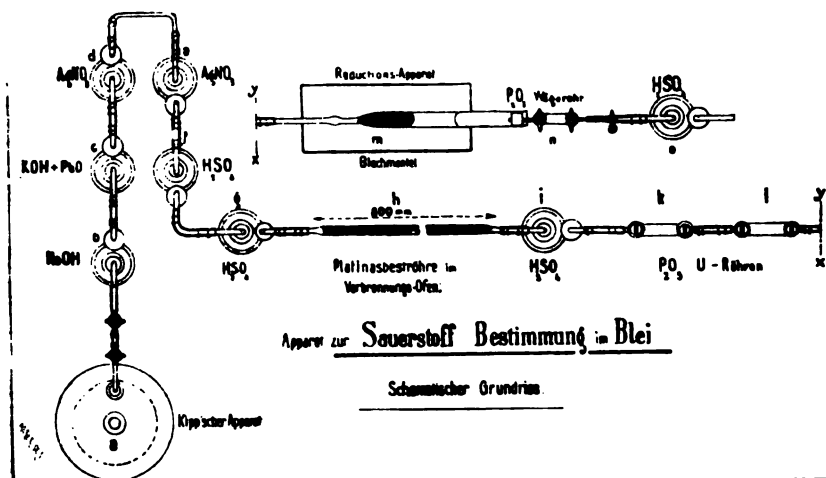


Fig. 1.

beschleunigt man zweckmäßig die sonst träge gehende Gasentwicklung. Da für unsere Zwecke die absolute Reinheit des Wasserstoffs eine unerlässliche Hauptbedingung ist, so muß man die fremden Gase, insbesondere den im Apparate ursprünglich vorhandenen und nachträglich durch Diffusion hineingekommenen Sauerstoff, bis auf jede Spur beseitigen. Auf welche Weise der Reinigungsapparat zusammengestellt war, ergibt sich wieder aus der Figur. Die Waschflaschen waren der Reihe nach gefüllt: *b*) zur Beseitigung der mechanisch mitgerissenen Säure und zur Absorption

von Schwefeldioxyd, mit konzentrierter Natronlauge; *c*) mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, um den Wasserstoff von Schwefelwasserstoff zu reinigen; *d*) und *e*) mit Silbernitratlösung, wodurch die gasförmigen Wasserstoffverbindungen von Arsen und Antimon in die entsprechenden Silberverbindungen umgewandelt und niedergeschlagen werden. In *f*) und *g*) wurde durch Schwefelsäure vorläufig getrocknet.

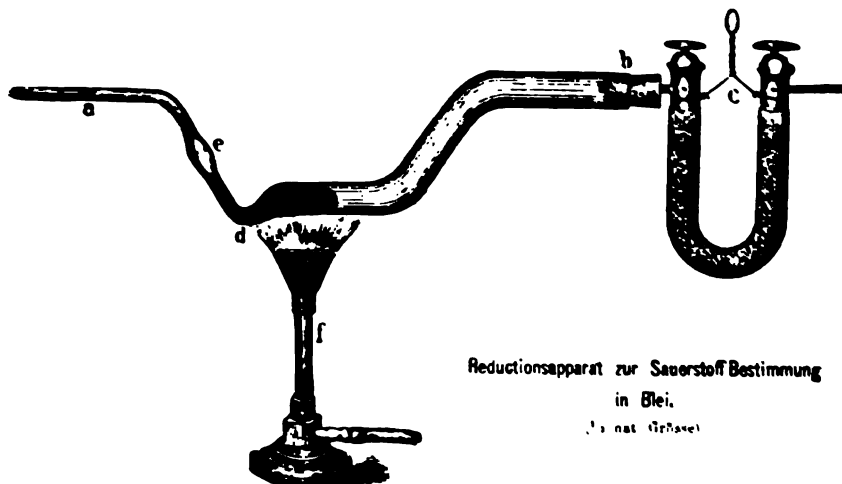
Um den Druck in diesen und noch nachfolgenden Apparaten zu überwinden, wurde das Steigrohr am Wasserstoffentwickler auf 150 cm verlängert. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass es unter solchen Umständen angezeigt ist, die Dichtungen an den Verbindungsschläuchen der einzelnen Teile mit Drahtligaturen zu vervollständigen und die Stopfen auf die Waschflaschen festzubinden. Eine teilweise Umgehung des starken Druckes durch Kombination mit Aspiration ist nicht statthaft; es könnte sonst an einer lecken Stelle schädliche Luft eindringen.

Zur vollständigen Beseitigung des Sauerstoffs wurde das Gas weiter durch eine mit platinierter Asbest gefüllte, schwer schmelzbare Glasröhre *h* geleitet, die in einem Gasverbrennungssofen erhitzt werden konnte. Zur Absorption des gebildeten Wassers wurde an dem Austrittsende der Röhre eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *i* vorgelegt. Hieran schlossen sich zwei mit wasserfreier Phosphorsäure und Asbest gefüllten U-Röhren *k* und *l*, die eine vollständige Trocknung des Wasserstoffes bezwecken. Zur Reduktion diente der darauffolgende, sofort näher zu beschreibende Apparat *m* mit dem Wäge-U-Rohr *n*. Den Schluss des Ganzen bildete eine mit Schwefelsäure versehene Waschflasche *o*, die das Eindringen von Feuchtigkeit in das Absorptionsrohr verhindern sollte.

In Fig. 2 ist der Reduktionsapparat *m* etwas größer abgebildet, wie er sich nach vielfachen Vorversuchen als zweckmäßig erwies. Er besteht aus einer gut gekühlten, schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre mit doppelt bajonettförmiger Biegung, wie es die Figur veranschaulicht. Zum Anschluss an die Trockenröhren wird das eine Ende *a* zu einem Röhrchen von entsprechendem Durchmesser ausgezogen. Auf der anderen Seite *b* behält das Rohr die ursprüngliche Weite, um das Blei hineinschieben zu können. Die Öffnung wird mit einem trockenen Gummistopfen verschlossen, der in seiner Bohrung das mit Phosphorpentoxyd gefüllte und mit Hahnstopfen versehene Wägerohr *c* aufnimmt. An der Stelle *d* bekommt die

Röhre eine nach unten gehende sackartige Biegung und bei *c* eine Erweiterung. Um eine plötzliche Abkühlung durch Zug und dergleichen, die leicht ein Springen der heißen Röhre im Gefolge hat, zu verhüten, umgibt man dieselbe zweckmäÙig mit einem Blechmantel mit abnehmbarer Vorderwand.

Der Wasserstoff wurde nun auf seine Reinheit, zugleich auch Arsen und Antimon auf ihre Flüchtigkeit unter den obwaltenden Umständen geprüft. Bei Blei ist wohl in dieser Beziehung nichts zu befürchten, da es bei Luftabschluss unter Weißglühhitze nicht flüchtig ist; es verdampft nach CARNELLEY und WILLIAMS erst zwischen 1450°—1600°.



Reductionsapparat zur Sauerstoff Bestimmung
in Blei.
(aus nat. Grönaes)

Fig. 2.

Der Wasserstoffentwickler wurde also in Gang gesetzt und die Luft größtenteils vertrieben; nach 2 Stunden brachte man das Platinasbestrohr allmählich zum Glühen, und nach Verlauf von weiteren zwei Stunden wurde der Wasserstoff auf etwaigen Sauerstoffgehalt geprüft. Zu diesem Zwecke schaltete man an Stelle des Reduktionsrohres ein kurzes Platinasbestrohr mit darauffolgendem Phosphorpentoxydrohr, dessen Gewicht genau bekannt war, ein. Der Platinasbest wurde erhitzt, wobei etwa anwesender Sauerstoff Wasser gebildet und sich im Wägerohr eine Gewichtszunahme gezeigt hätte. Eine solche war aber nach halbstündiger Einwirkung nicht eingetreten; der Wasserstoff war demnach völlig sauerstofffrei. Bei einem zweiten Kontrollversuch galt es, die Abwesenheit von Arsen-

und Antimonwasserstoff nachzuweisen. An Stelle des Platinasbesrohres trat ein MARSHScher Apparat, der aber beim Erhitzen keine Spur eines Spiegels zeigte. Im Grunde genommen war dieser Versuch überflüssig, da obengenannte Wasserstoffverbindungen bei einem wirklichen Versuche gespalten worden wären. Immerhin zeigte er die Reinheit des Wasserstoffes auch nach dieser Richtung.

Der dritte Vorversuch wurde unternommen, um eine mögliche Weise unter den vorhandenen Umständen eintretende Verflüchtigung von Arsen und Antimon nachzuweisen. Eine der oben beschriebene ähnliche Verbrennungsröhre wurde mit metallischem Arsen und Antimon beschickt und im Wasserstoffströme geglüht. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden wurde ein leeres U-Rohr angehängt, das die Sublimate aufgenommen hätte. Eine Gewichtszunahme konnte auch hier nicht konstatiert werden. Im Rohre selbst zeigte sich nur über den Metallen und gleich hinter denselben ein schwaches schwarzes Sublimat. Triest man dafür Sorge, daß das Röhrende *b* (Fig. 2) nicht allzukurz und der Wasserstoffstrom nicht zu schnell ist, so ist keine Gewichtszunahme zu befürchten. Da die Ergebnisse der Vorversuche zufriedenstellend waren, so lag den wirklichen Sauerstoffbestimmungen nichts mehr im Wege.

Zur vollständigen Sauerstoffentfernung wird der KIRPSCHE Apparat 4 Stunden vor den Versuchen in Gang gesetzt; man kann demnach gleich mehrere Analysen hintereinander ausführen. Zum Beginn wird der mit den Trockenröhren verbundene Reduktionsapparat stark ausgeglüht und erkalten gelassen. Während dieser Zeit richtet man sich eine gute Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Bleies auf schon beschriebene Art her und wägt davon bis 30 g ab. Mehr Substanz zu nehmen, ist nicht anzuraten, da die Glasröhren das Gewicht des flüssigen Bleies auf die Dauer nicht aushalten können; sie buchten sich bei mehr Blei allmählich nach unten aus und platzen zuletzt. Nach dem Einbringen des Bleies in das Rohr und Befestigen des Absorptionsapparates läßt man noch einige Zeit Wasserstoff hindurchgehen, um eingetretene Luft zu verdrängen; alsdann fängt man an ganz gleichmäßig zu erhitzen und giebt zugleich dem Rohre eine horizontale Stellung. Ist das Blei vollkommen dünnflüssig zusammengeschmolzen, so wird das Rohr bei *b* etwas gehoben, wodurch das Blei in die Vertiefung *d* gelangt und dem Gase den Durchgang versperrt. Bald vermag es jedoch den zunehmenden Druck nicht mehr auszuhalten und wird zurückgepresst; sobald aber der Gasdruck wieder nachläßt, fällt es zurück, um dann wieder von neuem

zurückgeschleudert zu werden. Es gerät so in heftig wallende Bewegung mit immer wechselnder Oberfläche. Nach Verlauf von 30 Minuten kann das Glühen unterbrochen werden. Man senkt alsdann das Rohr wieder bei *b*, um dem Gase den ungehinderten Durchgang zu gestatten. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde wird das Absorptionsrohr *c* entfernt, das in demselben befindliche Wasserstoffgas durch mit Phosphor-pentoxyd getrocknete Luft verdrängt und das Rohr *c* nach Abkühlung des Apparates auf Waggimmertemperatur gewogen. Da die Gewichts-differenzen meist äußerst kleine sind, so müssen alle Vorsichts-maßregeln beim Wägen mit peinlichster Sorgfalt beobachtet werden. Aus der Gewichtszunahme berechnet sich dann der Sauerstoffgehalt. Zur Kontrolle wird der Versuch wiederholt.

Folgende Zahlen mögen die Genauigkeit und Brauchbarkeit der Methode illustrieren.

1. Jungferblei.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	15.6759	0.4	0.00227	0.00237
b.	18.9184	0.5	0.00235	
c.	21.3664	0.6	0.00250	

2. Jungferblei, legiert mit 0.02% Antimon.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	20.5598	0.8	0.00346	0.00363
b.	21.0973	0.9	0.00379	

3. Weichblei, legiert mit 0.02% Antimon.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	26.6035	0.7	0.00234	0.00250
b.	25.0882	0.75	0.00266	

4. Weichblei mit 0.1% Kupfer.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	28.3975	1.1	0.00344	0.00343
b.	23.3900	0.9	0.00342	

5. Weichblei mit 0.2% Kupfer.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	23.9616	1.5	0.00556	0.00566
b.	24.7051	1.6	0.00576	

6. Weichblei mit 1.0% Kupfer.

	Angewandte Menge in g	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	24.7225	10.7	0.03847	0.03661
b.	28.4433	10.5	0.03281	
c.	24.2036	10.5	0.03856	

Diese Zahlen zeigen, daß der Sauerstoffgehalt im Durchschnitt sehr kleiner ist. Die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres nimmt in manchen Fällen bereits in die Fehlergrenze der Wägungen liegen. Leider war es aus dem oben angegebenen Grunde nicht möglich, zur Erhaltung größerer Gewichtsunterschiede mehr Blei zuzuwenden. Immerhin sind die Resultate trotz ihrer Kleinheit sehr scharf und um so zuverlässiger, als sie nicht etwa eine Auswahl aus vielen Daten sind.

Um sich über den Sauerstoffgehalt einigermaßen einen Begriff zu machen und denselben nicht zu unterschätzen, wollen wir berechnen, wieviel Pb_2O oder PbO dem O-Gehalte entspricht. Denkt man sich den Sauerstoff als Bleioxyd, so muß man den gefundenen Wert mit 13.9 multiplizieren; dies giebt bei reinem Weichblei (No. 1) 0.03294% PbO . Nehmen wir den O als Suboxyd an, so enthält es Blei:

$$0.00237 \cdot 26.8 = 0.06352\% Pb_2O.$$

Damit soll nicht etwa gesagt sein, daß der Sauerstoff bloß an Blei gebunden ist; er ist wahrscheinlich mehr noch in Form von anderen Metalloxyden vorhanden. Eine Umrechnung des Sauerstoffs auf PbO hätte daher keinen großen Wert.

Aus den obigen Analysen ergibt sich folgender Satz:

Mit steigendem Gehalte des Bleies an Kupfer geht eine Zunahme des Gesamtsauerstoffgehalts Hand in Hand. Der Sauerstoffgehalt erreicht, anfangend von 0.0024%, bei einem Kupfergehalt von 0.02% schon die doppelte Höhe = 0.0057%, bei 1% Cu sogar 0.0366%. In Bezug auf letzteren Wert muß allerdings bemerkt werden, daß die Proben viel sichtbar eingesprengte Bleiglätte enthielten.

Diese Ergebnisse stimmen mit einer von RAMMELSBERG¹ gemachten Beobachtung überein, wonach alle Bleikupferlegierungen vor Oxydation weit mehr unterworfen sind, als die Metalle jedes für sich.

Weitere Belege für die Genauigkeit der beschriebenen Methode gaben sich aus Versuchen, die wir anstellten, um absichtlich recht sauerstoffreies Blei herzustellen, was allerdings nur in sehr unbedeutendem Grade gelang. Zu diesem Zwecke schmolz man für jeden Versuch eine gewisse Menge von Blei zehnmal um. Ein jedes Mal versuchten wir, durch direktes Einleiten von Luft in

¹ Metallurgie des Bleies, 53.

geschmolzenes Blei den Gesamtsauerstoff zu erhöhen. Es gesch dies in einem Tiegel aus hessischem Thon mit durchbohrtem Eisdeckel. Durch diesen wurde mittelst einer Eisenröhre komprimie Luft in eine Probe fünf, in eine andere zwanzig Minuten lang eingeleitet, während der Tiegel in einem Kohlenofen stark gegli wurde. In beiden Fällen war ein beträchtlicher Teil des Bleies Bleiasche verwandelt; das Blei mußte sich also so gut wie mögl mit Oxyd gesättigt hatten. Das geschmolzene Metall wurde jedesr in Gipsformen zu Barren umgegossen und letztere mittelst ein kleinen Streckwerkes zu kleinen Tafeln ausgewalzt. Im ferner erhitzten wir eine Probe sorgfältig (um Aufnahme von Sauerstoff verhüten) bis zum Schmelzen, gossen ebenfalls Barren daraus u behandelten, wie oben, weiter.

Die Bleisorten, mit denen wir arbeiteten, waren demnach:

Sorte a. Weichbleich in ursprünglicher Form.	}	auf gleiche Weise zu Blech um- geformt.
" b. Dasselbe 1 mal umgeschmolzen		
" c. " 10 mal "		
" d. " 5 Minuten lang mit Luft behandelt		
" e. " 20 " " " " "		

Die Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung sind folgende:

Blei-Sorte	Angewandte Substanzmenge in g.	Zunahme des Absorptionsrohres in mg	Sauerstoff %	Mittel
a.	15.6759	0.4	0.00227	0.00237
	18.9184	0.5	0.00235	
	21.3664	0.6	0.00250	
b.	31.2380	0.5	0.00142	0.00131
	29.6890	0.4	0.00120	
c.	31.0271	0.8	0.00229	0.00224
	32.6531	0.8	0.00218	
d.	25.4637	0.9	0.00314	0.00328
	31.2900	1.2	0.00341	
e.	24.6593	1.3	0.00469	0.00499
	25.2284	1.5	0.00528	

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

er die Anwendung graphischer Methoden bei einigen chemischen Studien, von A. BOURGOUGNON. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 128—137.)

Mittelt graphischer Methoden läßt sich die relative Molekulargröße einiger ohole, Aldehyde, Säuren und Äther, sowie der relative Umfang der Atome der Metalloide berechnen.

Moraht.

er Molekularvolumina gelöster Stoffe, von J. TRAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2524—2533.)

Moraht.

er die Wahrscheinlichkeit molekularer Konfiguration, von L. NATANSON. (*Phil. Mag.* [5], 34, 51—54.)

Verfasser stellt den Satz auf, „daß Atome und Moleküle, obgleich sie hselnden oder äußerlich wirkenden Kräften unterworfen sind, das Bestreben tzen, diejenige Art schließlicher Anordnung im Molekül zu erreichen, welche wahrscheinlichste ist.“

F. W. Schmidt.

idien zur Energetik, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 363—386.)

Hofmann.

er einen Fall der festen Lösung, von E. A. SCHNEIDER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 425—429.)

Verfasser erklärt die von JANNASCH und RICHARDS (*Journ. pr. Chem.* 39,) angenommene Bildung einer Doppelverbindung von Baryumferrisulfat beim fällen von BaSO₄ bei Gegenwart von Ferrisalzen für unzulässig und nimmt daß das Baryumsulfat sich wie ein Lösungsmittel gegenüber Ferrisulfat hält. Man hat es also hier mit einem Fall der festen Lösung zu thun.

Hofmann.

er die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung, von C. E. LINDBARGER. (*Amer. Journ. Sc.* [3] 44, 83—92.)

Vorläufige Untersuchung über die Spannung an der Grenzfläche verschiedener inander unlöslicher Flüssigkeiten.

Moraht.

er den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur, von BORIS WEINBERG. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 34—50.)

Die Werte, zu welchen der Verfasser mittelst der Losreifsmethode unter wendung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln gelangt, sind: $e = 0.001975$ und 0.002254 , wobei e den Temperaturkoeffizienten der Kapillaritätskonstanten, en der Oberflächenspannung bedeutet.

Hofmann.

er Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkristalle bilden, speziell für Salmiak und Eisenchlorid, von H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 145—164)

Die Löslichkeit des Salzpaars Fe₂Cl₆ und NH₄Cl bei 15° wird ausgedrückt ch eine Isotherme, bestehend aus drei Kurven, welche sich je zwei und zwei eiden. Hiervon giebt die erste Kurve die Lösungen an, welche mit Fe₂Cl₆.12H₂O, zweite diejenigen, welche mit 4NH₄Cl.Fe₂Cl₆.2H₂O im Gleichgewichte stehen.

während der dritten Kurve die Lösungen entsprechen, welche neben Mischkrystallen bestehen können, deren Gehalt an Eisenchlorid von 7.3 bis 0 abnimmt.

Hofmann.

Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen, von

SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 51—95.)

Verfasser untersucht zunächst den Einfluss von fremden gelösten Nichtleitern auf die Diffusionsgeschwindigkeit und findet, dass die Abnahme der letzteren wie die des Leitvermögens etwas langsamer als proportional der Konzentration des Nichtleiters erfolgt. Dagegen erweist sich der Einfluss von fremden gelösten Leitern (speziell Natriumacetat) innerhalb gewisser Grenzen als sehr nahe proportional dem Salzgehalte der Diffusionsflüssigkeit. In dem folgenden, überwiegend theoretischen Teil der Abhandlung weist der Autor auf deduktivem Wege die Unhaltbarkeit der Behauptung nach, dass in Lösungen von äusserer Verdünnung der osmotische Druck durch die Anziehung erklärt werden könnte. Dagegen bewähren sich die aus der kinetischen Betrachtungsweise in Verbindung mit der Dissoziationstheorie gezogenen Schlüsse in den Fällen, wo isosmotische Lösungen übereinander geschichtet werden, oder wo eine starke Säure auf der Basis in eine Lösung der entsprechenden Salze diffundiert. Ebenso steht auch die Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration mit der neuen Theorie im Einklang.

Hofmann.

Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen, von G. TAMMANN.

(*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 255—264.)

Die Resultate sind: 1. Man ist nicht berechtigt, die Niederschlagsmembranen als Molekularsiebe zu betrachten. 2. Hinsichtlich der Diffusion der Säuren durch die Ferrocyankupfermembran lässt sich behaupten, dass hauptsächlich die Jodionen die Membran durchdringen. 3. Die Resultate, welche für die Diffusion von Salzen durch Niederschlagsmembranen von dem Verfasser erhalten wurden, sprechen nicht für die Folgerung OSTWALDS aus der Porentheorie TRACBES: „alle Salze, in denen ein Ion enthalten ist, welches durch die Membran nicht diffundiert, können ebenfalls die Membran nicht passieren“. 4. Ob ein Stoff aufser Wasser die Membran durchdringen kann, hängt nur von der Löslichkeit jenes in der Membran ab.

Hofmann.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse, von UNO COLLAN. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 130—140.)

Hofmann.

Über die Messung kleiner Dissoziationsgrade, von J. E. TREVOR. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 321—353.)

Die Hauptergebnisse sind: Die Temperaturkoeffizienten der Inversion sind für irgend ein bestimmtes Temperaturintervall gleich oder nahezu gleich für alle Säuren. Die elektrolytische Dissoziation der organischen und anorganischen Säuren ist im allgemeinen von der Temperatur nahezu unabhängig. Die Abspaltung des Wasserstoffs bei den sauren Salzen zweibasischer organischer Säuren ist verhältnismässig gering und findet bei all' diesen sauren Salzen nach demselben Gesetz statt, welches von dem der gewöhnlichen Dissoziation verschieden ist.

Hofmann.

Über den Einfluss der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung, von ANGELO ANGELO und GIOVANNI BOERIS. (*Rendic. della R. Accad. dei Lincei* [1892], 1 70—71.)

Sertorius.

Über die Thermodynamik der elektrolytischen Dissoziation, von J. J. VAN LAAR.
(*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 242—254.) Hofmann.

Über die Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten, von S. U. PICKERING.
(*Phil. Mag.* [5], 34, 35—46.)

Es wird gezeigt, daß Gase in Flüssigkeiten mit bedeutender Wärme-Entwicklung sich auflösen, wodurch die für Lösungen aufgestellte Hydrat-Theorie eine weitere Stütze findet.

F. W. Schmidt.

Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters, von RICH. J. HOLLAND. (*Ber. deutsch. Ges.* 25, 2726—2727.)

Einige Versuche ergeben, daß die Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz eines Nichtleiters im Verhältnis der Menge desselben vermindert wird, und daß die Verminderung der Leitfähigkeit je nach der Natur des gelösten Salzes und des Nichtleiters variiert.

Morath.

Über Oxydationsketten, von W. D. BANCROFT. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 387—409.)

Die Ergebnisse sind nach dem Verfasser:

1. Die elektromotorische Kraft der Oxydationsketten ist eine additive Eigenschaft.
2. Die elektromotorische Kraft ist innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration unabhängig und wird von der Natur des elektrolytischen Schließungsagens und der Elektroden, solange letztere nicht angegriffen werden, nicht einflußt.
3. Eine freie Säure ist ein stärkeres Oxydationsmittel als das entsprechende Salz; das Gegenteil gilt für Reduktionsmittel.
4. Wo 3. nicht in Betracht kommt, ist die elektromotorische Kraft von der Natur des indifferenten Ions unabhängig.
5. Die Nichtpolarisierbarkeit der Elektroden ist nicht streng erfüllt; die Abweichungen sind meistens sekundären Einflüssen zuzuschreiben.

Hofmann.

Thermoelektrische Paare aus Platin-Iridium und Platin-Rhodium, von C. BARNES. (*Phil. Mag.* [5], 34, 376—381.) F. W. Schmidt.

Über die Gasdichte der Halogenwasserstoffsäuren bei niedrigerer Temperatur, von H. BLTZ (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 354—362)

Wir erfahren, daß die Dichten der drei Verbindungen HCl, HBr und HI bei niedrigen Temperaturen, die nur wenig oberhalb des Siedepunktes liegen, dieselben wie bei höheren Temperaturen sind, also den einfachen Formeln entsprechen, während bekanntlich der Fluorwasserstoff bei niedrigen Temperaturen Moleküle der Formel F_2 bildet.

Hofmann.

Über die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum RAOULT'schen Gesetz, von W. STORTENBECKER. (*Zeitschr. physik. Chem.* 10, 183—202.)

Zunächst bestimmt Verfasser die thermochemischen Werte der Körper JCl_2 und JCl_3 . Die Molekulargröße des Monochlorides ergibt sich nach der Siedepunktmethode (in Eisessig) sehr wahrscheinlich zu JCl . Das Trichlorid scheint in Eisessig bei unendlicher Verdünnung ganz dissoziiert zu sein in

JCl + Cl₂. Das RAOULTSche Gesetz erweist sich für Lösungen von Jod in Jodmonochlorid nur innerhalb mäßiger Verdünnung als annähernd gültig.

Hofmann.

Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen, von SPENCER UMPREVILLE PICKERING. III., IV., V., und VI. Teil. (Ber. deutsch. chem. Ges., 25, 1590—1600; 25, 1854—1865; 25, 2012—2017 und 25, 2518—2524.)

Moraht.

Über das Molekulargewicht und das Lichtbrechungsvermögen des Wasserstoffsperoxydes, von G. CARRARA. (Rendic. della R. Accad. dei Lincei, [1892] 1, 19—25.)

Sertorius.

Über die Beziehung des Absorptionsvermögens gefärbter Salze zur elektrolytischen Dissoziation, von G. MAGNANINI. (Gazz. chimic. [1892] 22, 131—140.)

Sertorius.

Bemerkung zu PLÜCKERS angeblicher Auffindung des Linienspektrums von Wasserstoff in der Hydroxyengasflamme, von G. D. LIVEING. (Phil. Mag. [5], 34, 371—375.)

Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte LIVEING in der Knallgasflamme nicht die Linien H α und H β beobachten, weshalb bei PLÜCKERS Versuchen wohl ein Irrtum obgewaltet hat.

F. W. Schmidt.

Über das sogenannte zweite, oder zusammengesetzte Wasserstoffspektrum von Dr. B. HASSELBERG und die Struktur des Wasserstoffes. 1. Teil, empirisch-induktive Abteilung, von ANTON GRÜNWARD. (Monatsh. f. Chem. (1892), 13, 111—244.)

Nach ausführlicher Besprechung der früheren diesbezüglichen Forschungen eingehender Untersuchung des Wasserstoffspektrums und sorgfältiger mathematischer Berechnung gelangt Verfasser zu dem allgemeinen Gesetz:

„Das Spektrum der Hydrogenmolekel H—H besteht aus einer endlich. Anzahl von Liniengruppen G_n für n = 1, 2, 3, 4, 5 ... 14 ... N (und zwar mindestens aus 14 solchen), deren homologe Linien den BALMERSchen Zahlen $1 - \frac{4}{(n+2)^2}$ für n = 1, 2, 3, 4, 5 ... 14 ... N proportionale Schwingungszahlen (reziproke Wellenlängen $\frac{1}{\lambda_n}$) besitzen, und eventuell aus einer innersten Keimgruppe K' relativ brechbarster Linien.“

Im einzelnen muß auf das Original verwiesen werden.

Moraht.

Über das Spektrum von flüssigem Sauerstoff, und über die Refraktionsindices von flüssigem Sauerstoff, Stickoxydul, sowie Äthylen, von LIVEING und DEWAR, (Phil. Mag. [5], 34, 205—209.)

Die starken, diffusen Bänder waren die gleichen, wie die am gasförmigen Sauerstoff beobachteten, nur kam noch ein schwaches Band bei der Linie G hinzu. — Der Refraktionsindex des flüssigen Sauerstoffs, welcher letzterer schön blau aussieht, ist $\frac{\mu - 1}{d} = 1.989$, daher das Refraktionsäquivalent = 3.182. Gilt für diesen

Refraktionsindex die Formel $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d}$, so folgt der Wert 0.1265; das Refraktions-

äquivalent ist dann 2.024. Für Stickoxydul (flüssig) ist $\frac{\mu - 1}{d} = 0.2634$, die Mole-

Flar-Refraktion = 11.587, oder $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 - 2} \cdot d = 0.163$, Molekular-Refraktion = 7.163.

flüssiges Äthylen zeigt $\frac{\mu - 1}{d} = 0.627$ und $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 - 2} \cdot d = 0.384$ nach MASCART

385.

F. W. Schmidt.

ber die Anwendung der Interferenz-Methoden auf spektroskopische Messungen, von A. MICHELSON. (*Phil. Mag.* [5], **84**, 280—299.)

Der Inhalt der Abhandlung läßt sich nicht kurz referieren, ist daher im Original nachzulesen.

F. W. Schmidt.

as Polarisationskolorimeter, von H. KRÜSS. (*Zeitschr. physik. Chem.* **10**, 165—182.)

Die Abhandlung enthält die ausführliche mathematische Ableitung der Wirkungsweise des bei G. und H. KRÜSS „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ beschriebenen Apparates.

Hofmann.

Anorganische Chemie.

synthese der Stickstoffwasserstoffsäure, von WILHELM WISLIZENUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2084—2087.)

Die bisher nur mit Hilfe organischer Verbindungen dargestellte Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich auf rein anorganischem Wege gewinnen auf Grund der allerdings hypothetischen Reaktion: $\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} = \text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ammoniak und Lachgas wirken nicht unmittelbar aufeinander ein, wohl aber bei Gegenwart von Natrium. Dabei entsteht zunächst Natriumamid, das sich beim Erhitzen mit Dickoxydul umsetzt nach der Gleichung: $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Das entstehende Wasser wieder auf Natriumamid einwirkt: $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3$, ist die theoretische Gleichung: $2\text{NaNH}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$. In gleicher Weise wie Natriumamid reagieren auch Kalium- und Zinkamid, so daß die Reaktion den Metallamiden im allgemeinen eigentümlich ist.

Moravt.

ber die Zersetzung einiger Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in salpetersauren Lösungen, von A. MONTEMARTINI. (*Rendic. della R. Accad. dei Lincei*, **1**, [1892] 63—67.)

Ammoniumnitrat zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur weder in verdünnten noch in konzentrierten Lösungen während geraumer Zeit. Salpetrige Säure zersetzt sich, und zwar mit einer Schnelligkeit, welche direkt proportional der Konzentration der Salpetersäure. Diese Regel gilt für Konzentrationen von 5 bis 30%, oberhalb dieser Grenze nicht mehr.

Sertorius.

ber alkoholische Lösungen von Ammoniak, von DELÉPINE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **25**, 496—497.)

Verfasser gibt eine Tabelle über die Löslichkeit von Ammoniak in Äthylalkohol von verschiedener Stärke und bei verschiedenen Temperaturen. — Nach DELÉPINE löst Methylalkohol, welcher ca. 3% Aceton enthielt, 40% eines eigenen Gewichtes an Ammoniak.

F. W. Schmidt.

ur Kenntnis des unlöslichen Schwefels, von W. SCHMITZ-DUMONT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2659—2661.)

Verfasser widerlegt die Angaben BELLAMYS (*Compt. rend.* **91**, 330) über die

Verschiedenheit des in Schwefelkohlenstoff löslichen und unlöslichen Schwefel gegen Natriumsulfit und konstatiert, daß nur in der Schnelligkeit der Lösung ein Unterschied vorliegt, nicht aber in der Menge des Schwefels und den Begleiterscheinungen.

Morah. t.

Zur Kenntnis des Amids und Imids der Schwefelsäure, von WILHELM TRACBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2472—2475.)

Durch Sättigen von Sulfurylchlorid in indifferenten, z. B. Chloroformlösung mit Ammoniak, Ausschütteln des Produktes mit Wasser bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages und Kochen der wässrigen Flüssigkeit mit Blei- oder Silberoxyd zur Entfernung des Chlors erhält man beim Eindunsten des Filtrats einen Sirup, der wahrscheinlich aus $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ besteht. Mit einigen Metalloxyden liefert er Verbindungen; beim Erhitzen der Silberverbindung auf $170-180^\circ$, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und Ausziehen des gepulverten Rückstandes mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser krystallisiert aus der Lösung in langen Nadeln ein aus heißem Wasser umkrystallisierbares Salz $\text{SO}_2\text{N}_2\text{Ag}$ aus. Es ist das Silbersalz des Imids der Schwefelsäure, des Sulfimids.

Morah. t.

Über die Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas, von E. PRIWOZNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2200—2205.)

Bespült eine nicht-leuchtende BUNSEN-Flamme von 7 cm Höhe eine größtenteils wassergefüllte Platinschale $1\frac{1}{2}-2$ Stunden lang so, daß die Spitze des Flammenkerns die Mitte des Schalenbodens berührt, so findet sich an der Schale in der Region des Flammenkerns ein Beschlag von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, in der Flammmantels reichlich H_2SO_4 , weiter außen wieder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Schwefelsäure rührt von einem Schwefelkohlenstoff-Gehalt des Leuchtgases, nicht von Schwefelwasserstoff, her; das Ammoniak der inneren Zone stammt aus dem Gase, das der äußeren aus der Atmosphäre.

Morah. t.

Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas, von E. PRIWOZNIK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2676—2680.)

Einige Versuche zeigen, daß Schwefelsäure in ungebundenem Zustande die leuchtende oder nichtleuchtende Steinkohlengasflamme nicht verläßt, sondern als Ammoniummonosulfat fortgeht. Die früher (siehe voriges Ref.) beobachtete reichliche Ansammlung freier Schwefelsäure an einer erhitzten Platinschale beruht auf der Oxydation der in der Gasflamme enthaltenen schwefligen Säure durch den auf dem heißen Platinblech verdichteten Luftsauerstoff, wie experimentell nachgewiesen wird.

Morah. t.

Neue Theorien über den Schwefelsäure-Prozess, von WILLIAM R. POTT. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 24—34.)

Nach Besprechung der verschiedenen modernen Theorien über die Schwefelsäurebildung in den Bleikammern schließt Verfasser, daß die von LUNGE aufgestellte Theorie nach seiner Erfahrung am besten der Wirklichkeit entspricht.

Morah. t.

Reinigung von Phosphor mit Natriumhypobromit, von G. DENIGÈS (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 237—238.) F. W. Schmidt.

Schwarzer Phosphor, von J. A. FLÜCKIGER. (*Arch. d. Pharm.* 230, 159—163.)
Verfasser zeigt, daß eine schwarze Modifikation des Phosphors überhaupt

nicht existiert und die Farbe des sog. schwarzen Phosphors von gelöstem Arsen herrührt.

F. W. Schmidt.

Übersättigte wässrige Lösungen von Kohlensäure, von LEONARDO TRATESI. (*Gazz. chim.* [1892], **22**, 493—498.)

Verfasser hatte bei der Analyse eines kohlensäurehaltigen Mineralwassers die Beobachtung gemacht, daß der Gehalt an CO_2 viel größer war, als sich nach dem von BUNSEN für dieses Gas aufgestellten Absorptionskoeffizienten erwarten liefs, und erklärte sich dies als eine Übersättigung. Angestellte Versuche ergaben, daß in der That unter Druck mit CO_2 übersättigtes Wasser, wenn es einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck stehen bleibt, eine weit größere Quantität CO_2 enthält, als eine einfach gesättigte Lösung.

Sectorius.

Über die Ursache anormaler Färbung von Natriumhypobromit-Lösungen in gewissen Glasgefäßen, von G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], **25**, 54—56.)

Verfasser weist darauf hin, daß Lösungen von Natriumhypobromit nicht in manganhaltigen Glasgefäßen aufbewahrt werden dürfen, da hierbei unter teilweiser Zersetzung des Hypobromits Permanganat gebildet wird.

F. W. Schmidt.

Über Alkali-Pentahalogenide, von H. L. WELLS und H. L. WHEELER. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 42—49.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 255.

Über einige Doppelhalogenide des Silbers und der Alkalimetalle, von H. L. WELLS und H. L. WHEELER; mit ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 155—157.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 311.

Über die Chloraurate und Bromaurate des Cäsiums und Rubidiums, von H. L. WELLS und H. L. WHEELER; mit ihrer Krystallographie, von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 157—162.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 314.

Über Cäsium-Mercuri-Halogenide, von H. L. WELLS. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 221—236.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 402.

Über einige Alkali-Jodate, von H. L. WHEELER; mit krystallographischen Notizen, von S. L. PENFIELD. (*Amer. Journ. sc.* [3], **44**, 123—133.)

Vgl. diese Zeitschr. **2**, 437.

Moraht.

Über den Krystallwassergehalt des Rhodanbaryums, von J. TSCHERNIAC. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2627—2629.)

Das reine Rhodanbaryum enthält nicht, wie bisher angenommen, 2 Mol. Wasser, sondern, wie Rhodan-Calcium und -Strontium, 3 Mol. Krystallwasser.

Moraht.

Über die Einwirkung von trockenem Salzsäure-Gas auf isländischen Doppelspat, von R. E. HUGHES und F. R. L. WILSON. (*Phil. Mag.* [5], **34**, 117—120.)

F. W. Schmidt.

Darstellung von Zink-, Mangan- und Cadmiumsulfid, von G. DENIGÈS. (*Bull. soc. chim.* [1892], 569—573.)

Zinksulfid: $2\text{ZnSO}_4 + 5\text{aq}$ erhält man am besten durch doppelte Umsetzung von Natriumsulfid und Zinksulfat in schwach essigsaurer Lösung in der Kälte; analog verfährt man zur Darstellung des Mangansulfites: $\text{MnSO}_3 + 3\text{aq}$. Da

Salz $MnSO_3 + aq$ erhält man durch Zersetzung des Anilin-Manganbisulfites: $MnH_2(SO_3)_2 \cdot 2NH_2 \cdot C_6H_5$ mit kochendem Wasser. Cadmiumsulfid: $2CdSO_3 + 3aq$ scheidet sich aus der schwach essigsauren Lösung von Natriumsulfid und Cadmiumnitrat aus und geht durch Kochen in der Mutterlauge in das von RAMMELSBERG erhaltene, wasserfreie Salz $CdSO_3$ über. MUSPRATT'S Formel: $(CdSO_3)_2 + 3aq$ stimmte auf keines der bei verschiedenen Darstellungsweisen gewonnenen Salze.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Wirkung der Salpetersäure auf Zink, von CL. MONTEMARTINI. (Gazz. Chim. 22, 277—343 [1892]).

Gegenstand der Untersuchung sind die Beziehungen, welche zwischen den Mengen der verschiedenen Reduktionsprodukte der Salpetersäure bei Einwirkung von Zink einerseits und dem Konzentrationsgrade der Salpetersäure andererseits bestehen.

Verfasser tritt der Ansicht DEVILLES (Compt. rend. 70, 20 und 550) entgegen, wonach die Konzentration der HNO_3 ohne Einfluss auf die Quantität des entstehenden NH_3 wäre, und weist durch zahlreiche Versuche, deren Ergebnisse durch eine Kurve veranschaulicht werden, nach, dass (bei einer Temperatur von $3-8^\circ$) ein Steigen der NH_3 -Menge bei zunehmender Konzentration der Säure zu beobachten ist, die zwischen 40 und 45% ihr Maximum erreicht und von da ab rasch fällt, so dass schon bei 53% nur noch sehr geringe Mengen auftreten, die jedoch auch bei stärkster Konzentration sich noch nachweisen lassen.

Bei einer Temperatur von 85° liegt das Maximum der NH_3 -Menge bei 30%, bei steigender Konzentration fällt das Quantum rasch bis 15%, von da ab langsam, um bei 100% null zu werden. Das Maximum der Menge an salpetriger Säure liegt bei einer Konzentration von 15% (Temperatur $18-21^\circ$); von da ab nimmt die Kurve einen unregelmässigen Verlauf, wohl infolge sekundärer Reaktionen. Das Auftreten von untersalpetriger Säure hält Verfasser für wahrscheinlich und stellt Untersuchungen darüber in Aussicht. Die Mengen von Stickoxydul und Stickstoff sind gering, bei letzterem zudem schwankend; ersterem liegt das Maximum bei 40%. Auch die Lösungs geschwindigkeit des Zn ist Gegenstand der Untersuchung. Die Zunahme der Geschwindigkeit hält Schritt mit der Zunahme der Konzentration bis 25%, dann nimmt sie ab, bleibt zwischen 33 und 42% konstant, sinkt dann wieder bis 68%, um hierauf nochmals zu steigen; doch wird das Maximum nicht mehr erreicht. Hydroxylamin kann zwar auftreten, muss sich aber mit der salpetrigen Säure umsetzen. Der Verfasser zieht aus den Resultaten seiner Untersuchung den Schluss, dass die bei der Einwirkung von Zn auf HNO_3 auftretenden Stoffe weder der reduzierenden Wirkung von Wasserstoff in statu nascendi, noch einer direkten Umsetzung zwischen Zn und HNO_3 ihre Entstehung verdanken, sondern dass bei diesen Reaktionen Wasser eine wichtige Rolle zufalle.

Sertorius.

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle, (I. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (Gazz. Chim. 22, 250—265 [1892]).

Es wird die Einwirkung von Cadmium, Eisen, Nickel und Kobalt auf Salpetersäure untersucht, und die Reaktion in gleicher Weise interpretiert wie bei der Einwirkung von Zink (s. vorherg. Ref.). Auch hier tritt Ammoniak nicht nur bei verdünnter Säure auf. Hydroxylamin befindet sich nicht unter den Endprodukten der Reaktion. Das Stickoxyd tritt infolge sekundärer Reaktionen

auf. Unter den gasförmigen Produkten ist Stickoxydul vorherrschend, das nur bei Kobalt von relativ großen Mengen Stickstoff begleitet ist. *Sertorius.*

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle. (II. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 384—397 [1892]).

Verfasser dehnt seine Untersuchungen aus auf Zinn, Antimon und Molybdän. Diese unterscheiden sich von den früher (s. die vorherg. Ref.) untersuchten Metallen insofern, als kein Ammoniak auftritt, wenn die Säure im Überschuss angewendet wird. Verfasser macht auf die Thatsache aufmerksam, dass, wenn kein Ammoniak auftritt, auch Stickoxydul und Stickstoff unter den gasförmigen Produkten der Reaktion fehlen und betrachtet die Resultate dieser Untersuchungen als Bestätigung seiner Ansicht, dass das Wasser bei der Reaktion mitwirke.

Sertorius.

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle, (III. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 397—408 [1892]).

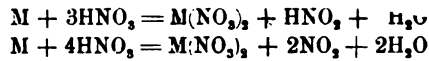
Es wird die Einwirkung von Kupfer, Blei, Wismut, Aluminium, Quecksilber und Silber auf Salpetersäure untersucht. Reduktionsprodukte sind salpetrige Säure, Stickoxyd, Salpetrigsäureanhydrid, Stickstoffdioxid und nie Ammoniak, Stickoxydul oder Stickstoff. Verfasser zieht den Schluss, dass bei der Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure nur jene Metalle Ammoniak entwickeln, welche im Stande sind, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, oder dass Wasser nur dann in die Reaktion eintritt, wenn es vom Metalle bei relativ niedriger Temperatur zersetzt wird. Von dieser Regel macht scheinbar Blei eine Ausnahme, da hier Spuren von NH_3 auftreten, doch wird darauf aufmerksam gemacht, dass Blei doch wohl zu den Metallen zu zählen sei, welche das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, da es sich in demselben oberflächlich oxydiert.

Sertorius.

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle, (IV. Mitteilung), von CL. MONTEMARTINI. (*Gazz. Chim.* 22, 426—436 [1892]).

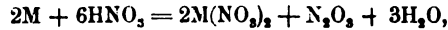
Mit Magnesium und Mangan wird die Reihe dieser Untersuchungen abgeschlossen. Magnesium verhält sich bezüglich der Entwicklung von Ammoniak ganz ähnlich dem Zink, unterscheidet sich aber von diesem, wie von allen andern früher (s. die vorherg. Ref.) untersuchten Metallen dadurch, dass sich unter den gasförmigen Reaktionsprodukten Wasserstoff in beträchtlicher Menge befindet. Auch für Mangan liegt das Maximum der Ammoniakentwicklung bei einem mittleren Konzentrationsgrad der Salpetersäure. Unter den gasförmigen Produkten der Reaktion befindet sich Wasserstoff. Das Auftreten desselben wird verursacht durch die gleichzeitige Einwirkung von Säure und Wasser auf das Metall.

Verfasser zieht aus seinen Arbeiten den Schluss, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der Fähigkeit eines Metalls, Wasser zu zersetzen und der Natur der Reaktionsprodukte bei Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration in großem Überschuss. Es kann nicht durch die gleiche Formel für alle Metalle die Reaktion ausgedrückt werden. Für die Wasser nicht zersetzenden Metalle werden die Formeln vorgeschlagen ($M =$ zweiwertiges Metall):



erstere für verdünnte, letztere für konzentrierte Säure. Bei einigen Lösungen treten gleichzeitig beide Reaktionen auf.

Hierzu käme noch als dritte Gleichung:



um das Auftreten von N_2O_5 auszudrücken.

Für die Metalle, bei welchen Wasser mit in Reaktion tritt, ergäbe sich ein System von Gleichungen, in denen auf der einen Seite stets M , HNO_3 und H_2O mit verschiedenen Koeffizienten, auf der anderen $M(NO_3)_3$ und eines der Reduktionsprodukte figurieren würden.

Sertorius.

Über Mercurizinkcyanid; ein Studium der Bildungsweise und der Eigenschaften eines unlöslichen Doppelsalzes. von W. R. DUNSTAN. (*Journ. chem. soc.* 61, 666—689).

Des Verfassers Versuche beweisen die Existenz eines Tetrazinkmonomercuridekacyanides, $Zn_4Hg(CN)_{10}$, wobei zu bemerken ist, daß eine ähnliche Verbindung mit Cd, Ni, Al, Mg, Ag, Pb, Mn, Cu, Sn nicht erhalten werden konnten. Mit Ausnahme von $Cd(CN)_2$, welches $Cd(CN)_2 \cdot 1\frac{1}{2}Hg(CN)_2$ zu bilden scheint, verbinden sich die andern Metalle nicht mit Mercuricyanid, während der Niederschlag den $Hg(CN)_2 \cdot 2KCN$ in $SnCl_4$ -Lösung hervorbringt, überhaupt kein Zinn enthält, sondern der Zusammensetzung $Hg(CN)_2 \cdot KCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ nahekommt.

F. W. Schmidt.

Über das Quecksilberphosphür, von GRANGER. (*Bull. soc. chim.* [1892], 6 und 613.)

Verfasser erhielt beim Erhitzen eines Gemisches von nahezu gleichen Teilen Quecksilber und Jodphosphor im geschlossenen Rohr auf 275—300° metallisch glänzende rhomboëdrische Krystalle von Quecksilberphosphür der Zusammensetzung P_4Hg_3 .

Rich. Jos. Meyer.

Über das Atomgewicht von Bor von J. L. HOSKYNs ABRAHALL. (*Journ. chem. soc.* 61, 650—666.)

Durch Bestimmung des Krystallwassers im Borax, welche anfangs zur Vermeidung jeden Verlustes in einem besonderen Apparate durchgeführt wurde, fand er:

$B = 10.843, 10.593, 10.554, 10.703, 10.719$; das Krystallwasser des Borax geht übrigens bei Temperaturen bis 300° nicht vollkommen weg, so daß die letzten noch vorhandenen ca. 1% Krystallwasser schliesslich über dem Bunsen-Brenner oder Gebläse entfernt werden. Ferner bestimmte er das Atomgewicht des Bors, indem er Bortribromid, das in, durch Fraktionieren erhaltenen, verschiedenen Substanzmengen zur Anwendung kam, nach STAS mit reinem Siliciumnitrat titrierte. Die Beziehung $B : Br_3 : Ag$ ergab so als wahrscheinlichsten Wert

$B = 10.825$; es wurden 7 derartige Bestimmungen ausgeführt. — T. EWAN und P. J. HARTOG, welche vorliegende Arbeit des Verfassers nach dessen Tode herausgaben, fanden als spezifisches Gewicht des Bortribromides (mit dem von ABRAHALL dargestellten Materiale bestimmt), d_B (bei 16.5°) = 2.6175; nach WOHLER und DEVILLE 2.69 (bei 0°).

F. W. Schmidt.

Über konzentrierte Borsäure-Lösungen, von M. PAUX (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 52, 111—126.)

Die Thatsache, daß Borsäure in kochendem Wasser viel leichter löslich ist,

wenn man gewisse Mengen Magnesiumoxyd zusetzt, erklärt sich nach PAUX' Versuchen daraus, daß zunächst ein Magnesiumtetraborat $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ gebildet wird, in dessen Lösung die Borsäure sich leichter auflöst, als in reinem Wasser. Der Überschufs an Borsäure veranlaßt dann die Entstehung eines Magnesiumhexaborates, $6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, dessen Lösung noch weitere Mengen Borsäure aufzunehmen vermag.

F. W. Schmidt.

Darstellung und Eigenschaften der Borphosphüre, von H. MOISSAN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 103—106.)

Ausgehend vom Borphosphorjodür lassen sich zwei Phosphüre des Bors darstellen. Das eine, PB, reagiert unter Feuererscheinung mit konzentrierter Salpetersäure und entzündet sich in der Kälte in einer Chlor-Atmosphäre. Aus dem PB entsteht im Wasserstoffströme bei 100° das Borphosphür P_3B_5 , welches viel beständiger ist als PB und von obigen Substanzen in der Kälte nicht angriffen wird.

F. W. Schmidt.

Über die Löslichkeit von Antimonchlorür in konzentrierten Chlornatriumlösungen, von H. CAUSSE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 396—400.)

F. W. Schmidt.

Über krystallisierte Arsenate, von C. LEFEVRE. (*Ann. Chim. Phys.* [6], 27, 5—62.)

Bisher sind wasserfreie krystallisierte Arsenate nur wenige und nur auf nassem Wege erhalten worden. Verfasser verfährt in der Weise, daß er Metalloxyde oder -carbonate zu bei dunkler Rotgluth schmelzendem Alkaliarsenat giebt und als Flufsmittel Chlorkalium oder Chlornatrium zufügt. Die beim langsamen Erkalten krystallisierende Masse wird mit Wasser gewaschen. Bei gewissen Metallen: Ba, Sr, Ca, Pb, Mn und Mg reagiert das Alkalichlorid mit dem primär entstandenen Metallarsenat unter Bildung von apatit- oder wagneritähnlichen Doppelverbindungen, aus deren Zersetzung durch überschüssiges arsensaures Alkali wiederum die einfachen Arsenate, bezw. ihre Kali- und Natron doppelsalze zurückgebildet werden. Bei anderen Metallen: Zn, Cd, Ni, Co, Al, Cr, Fe, Cu, findet dagegen eine Einwirkung des Chlorids nicht statt. Durch gemäfsigte Reduktion einiger der erhaltenen Arsenate mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd entstehen Metallarsenverbindungen, z. B. AsCo_3 , AsNi_4 .

Rich. Jos. Meyer.

Verbindungen der fluoxyvanadinsäure und fluoxyvanadinigen Säure, und Vanadintrifluoride, von A. PICCINI und G. GIORGIS. (*Gazz. Chim.* [1892], 22, 55—96.)

Oktaedrisches fluoxyvanadinsaures Ammonium, $\text{VO}_2\text{F}_1 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}_1$, kann auf verschiedene Weise erhalten werden: 1. Durch freiwillige Oxydation der Lösung des oktaedrischen fluoxyvanadinigsauren Ammoniums $\text{VOF}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}_1$; 2. durch Zusatz von Ammoniumfluorid zur Lösung des in Blättchen krystallisierenden fluoxyvanadinsauren Ammoniums, und 3., indem man Vanadinsäure in einem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure löst und mit NH_3 neutralisiert.

Das in Blättchen krystallisierende fluoxyvanadinsäure Ammonium wird durch Lösen von Vanadinsäureanhydrid in HF_1 und Zusatz von NH_4F_1 dargestellt. Löst man das oktaedrische fluoxyvanadinsäure Ammonium in 10% HF_1 , so krystallisiert beim Eindampfen das Salz in nadelförmigen Prismen von der Zusammensetzung $2\text{VOF}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

In Blättchen krystallisierendes fluoxyvanadinsaures Kalium, $2\text{VO}_2\text{F}_1 \cdot 3\text{KF}_1$, wurde nach BAKERS Vorschrift dargestellt. Fluoxyvanadinsaures Natrium,

$\text{VOFl}_3 \cdot \text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NaFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?), wurde erhalten durch Lösen von Natriumcarbonat und Vanadinsäureanhydrid in HFl. Fluoxyvanadinsaures Zink $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn Vanadinsäure und Zinkcarbonat in HFl gelöst werden. Für die Darstellung von oktaedrischem, fluoxyvanadinigsaurem Ammonium $\text{VOFl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$, werden mehrere Methoden angegeben, unter anderen: Auflösen von metavanadinsaurem Ammonium in HFl, Reduzieren mit SO_2 und Neutralisieren mit NH_3 . Das fluoxyvanadinigsaure Kalium, $\text{VOFl}_3 \cdot 2\text{KFl}$, gewinnen die Verfasser durch Auflösen von metavanadinsaurem Ammonium, das durch SO_2 reduziert wurde, in saurem fluorwasserstoffsäurem Kalium. Es werden noch beschrieben die entsprechenden Salze des Zinks, Kobalts und Nickels. Vanadintrifluorid Zinkfluorid, $\text{VFl}_3 \cdot \text{ZnFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wie das fluoxyvanadinigsaure Salz, durch Auflösen von Vanadinsäure und Zinkoxyd in HFl und Reduktion mittelst des negativen Poles eines Elementes, wenn die Einwirkung des elektrischen Stromes länger fortgesetzt wird. Auf analoge Weise wird das Cadmiumsalz $\text{VFl}_3 \cdot \text{CdFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Sertorius.

Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren II, von F. KEHRMANN und M. FREINKEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1966—1973.)

Aus dem früher (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2326) gewonnenen Salz $7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aqu.}$ wurde eine neue, wasserlösliche, beständige dreibasische Phosphorwolframsäure mit 21WO_3 dargestellt, ferner ihr Kalium-, Ammonium- und Silbersalz.

Moravt.

Untersuchungen über Nickel und Kobalt, von M. LACHAUD und L. LEPIERRE. (*Bull. soc. chim.* [1892], 600—603.)

S. diese Zeitschr. 2, 270 Ref.

Rich. Jos. Meyer.

Über die Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride; Darstellung der wasserfreien Doppelfluoride des Nickels mit Kalium und des Kobalts mit Kalium, von C. POULENC. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 200—202.)

Es werden $\text{NiFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$, sowie $\text{CoFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$ dargestellt und deren Eigenschaften beschrieben.

F. W. Schmidt.

Über wasserfreie, kristallisierte Fluoride des Nickels und Kobalts, von C. POULENC. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 251—253.)

Vgl. diese Zeitschr. 2, 112; Ref.

F. W. Schmidt.

Einwirkung von Phosphor auf Kupfer, von GRANGER. (*Bull. soc. chim.* [1892], 610—612.)

Beim Erhitzen von metallischem Kupfer in einem mit Phosphordampf beladenen Strome eines indifferenten Gases zum Schmelzen wurde ein Kupferphosphür: Cu_5P_2 , in hexagonalen, glänzenden, stahlgrauen Prismen erhalten. Bei noch höherer Temperatur absorbiert Kupfer bedeutend weniger Phosphor. Es wird eine einfache Methode angegeben, um größere Mengen Kupferphosphür darzustellen, welches mindestens 20% P enthält.

Rich. Jos. Meyer.

Über Cupriammonium-Acetobromid, von THEODORE WILLIAM RICHARDS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1492.)

Verfasser stellt eine Verbindung dar von der Zusammensetzung $\text{CuBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$.

Moravt.

Über den Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniaks, von Karl SEUBERT und G. RAUTER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2821—2825.)

Das gefällte Kupferoxalat enthält lufttrocken etwas weniger als 1 Mol. Wasser; nach längerem Stehen über Schwefelsäure und nach dem Trocknen bei $0-90^{\circ}$ entspricht es der Formel $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Zwischen 95 und 105° geht der Wassergehalt auf $\frac{1}{4}$ Mol. zurück, der Rest läßt sich ohne tieferegreifende Ersetzung durch Erhitzen nicht austreiben. Die beständigste Form enthält $2\text{H}_2\text{O}$. Das oxalsaure Kupferoxyd-Ammoniak hat mit Bestimmtheit die Zusammensetzung $(\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

Morahf.

Über Kenntnis des kolloidalen Silbers, von E. A. SCHNEIDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1440—1448.)

Die Resultate der Untersuchungen des Verfassers (cfr. *diese Zeitschr.* 1, 388 und 389 Ref.) sind:

1. Das Rohhydrosol kann durch Fällung mit Alkohol und Lösen des gefällten Kolloides in Wasser gereinigt werden.

2. Das fast reine Kolloid löst sich in absolutem Alkohol zu einem Organosol.

3. Das Verhalten des Silberhydrosols ist nur dem Grade, nicht dem Wesen nach von dem des mechanisch zerkleinerten Silbers verschieden.

4. Das geht hervor aus dem elektrochemischen Verhalten des Hydrosols beim Zusammentreffen mit Salzsäure, sowie aus seinem Verhalten gegen Eisenbromid. Kolloidales Silber beladet sich höher mit Wasserstoff und wird durch eCl_2 völlig in AgCl verwandelt, während Silberblech sich nur mit einem Häutchen von Chlorsilber bedeckt.

5. Die Farbenunterschiede des Hydrosols, Organosols und festen Kolloides beruhen vermutlich auf Interferenzerscheinungen.

6. Es ist unnötig, Allotropie des Silbers anzunehmen, so lange nicht die physikalischen Eigenschaften des festen kolloidalen Silbers mit voller Sicherheit erkannt sind.

Morahf.

Bestimmung und Entwässerung von Silberoxyd, von M. CAREY LEA.

(*Amer. J. sc.* [3], 44, 249—280.)

(Vergl. *diese Zeitschr.* 2, 449)

Morahf.

Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, von H. B. BAKER. (*Journ. chem. soc.* 61, 728—736.)

Nach BAKERS Versuchen ist der bei Belichtung von Chlorsilber entstehende schwarze Körper ein Oxychlorid, wahrscheinlich von der Zusammensetzung Ag_2ClO . Wenn diese Substanz im Dunkeln aufbewahrt wird, findet von neuem Absorption von Sauerstoff statt, indem wahrscheinlich ein weißes Oxychlorid gebildet wird.

F. W. Schmidt.

Aufspaltung der Silberhaloid-Moleküle durch mechanische Kraft, von

C. LEA. (*Phil. Mag.* [5], 34, 46—50.)

Dieselben Veränderungen, welche Belichtung bei Chlorsilber hervorbringt, erleidet letzteres auch durch Einwirkung mechanischer Kräfte. Ein Druck von 30000 Pfund auf den Quadratzoll schwärzte innerhalb 24 Stunden im Dunkeln dargestelltes und gut ausgewaschenes Chlorsilber, welches in Platinfolie eingepackt war; die Platinfolie zeigte sich nach Vollendung des Versuchs noch ebenso ähnelnd wie vorher; das Silberchlorid besaß dann eine tief grün-schwarze Farbe. Silberbromid gab genau das gleiche Resultat, ebenso Jodsilber; nach dem

Pressen waren auch diese intensiv grün-schwarz gefärbt. — Auch beim Zerreiben von Silberchlorid oder -Bromid in einem reinen Porzellanmörser trat analoge Zersetzung ein, die schon nach 10 Minuten deutlich zu erkennen war. — Mechanische Kraft ist also imstande, das Molekül der Silberhalogenide trotz der kräftig wirkenden Affinität zwischen Silber und Halogen aufzuspalten und infolgedessen auch derartige endothermische Reaktionen herbeizuführen.

F. W. Schmidt.

Über das Atomgewicht des Palladiums, von G. H. BAILEY und TH. LAMONT.
(*Journ. chem. soc.* 61, 745—753).

Als geeignetstes Material erschien den Verfassern das Palladammoniumchlorid $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$, mit welchem sie in 10 Versuchen das Verhältnis $\text{Pd}(\text{NH}_3\text{Cl})_2 : \text{H} =$ bestimmten. Sie fanden so $\text{Pd} = 105.459$.

F. W. Schmidt.

Über die Schmelzbarkeit von Metallen der Platingruppe, von E. MATTHEWS.
(*Proc. Roy. Soc.* [1892], 51, 447—448.)

Verfasser bespricht die Erscheinungen beim Abkühlen großer Massen der Legierungen: Gold-Platin, Gold-Palladium, Platin-Palladium, Platin-Rhodium, Gold-Aluminium und kommt zu dem Schluss, dass „beim Abkühlen einer flüssigen Masse zweier zusammengeschmolzener Metalle eine an dem leichter schmelzbaren Bestandteil reichere Legierung zuerst ausfällt, wodurch der schwerer schmelzbare Theil im Centrum der erstarrenden Masse angehäuft wird.“

F. W. Schmidt.

Trennung des Platins vom Iridium. Mitteilung von M. ANTONY. (*Gazz. Chim. Ital.* [1892], 22, 275—276.)
Sertorius.

Analytische und angewandte Chemie.

Beitrag zur Schwefelbestimmung II, von F. P. TREADWELL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2377—2382.)

Durch Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure, nicht nach KLOBECK mit Zink und Salzsäure, wird der Schwefel aller unlöslichen Sulfidverbindungen sowie der elementare Schwefel leicht quantitativ in Schwefelwasserstoff verwandelt und kann als solcher bestimmt werden; Sulfate werden nicht reduziert. So lässt sich der Pyritgehalt in gipshaltigem Dachschiefer leicht ermitteln. Ein bequemer Apparat zur Ausführung der Bestimmung ist beschrieben und abgebildet.

Moravt

Über die Fällung der Phosphate und Arsenate durch molybdänsaures Ammonium, von B. MOREAU. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 157—163.)

Verfasser sucht die Bedingungen zu ergründen, unter welchen die Fällungen der gelben Niederschläge des phosphormolybdänsauren, sowie arsenmolybdänsauren Ammoniums am leichtesten erhalten werden.

F. W. Schmidt

Über eine Modifikation des toxikologischen Nachweises von Phosphor nach der Methode von BLONDLOT und DUBART, von G. DENIGÈS.
(*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 594—595.)
F. W. Schmidt.

Trennung von Magnesiumchlorid von Chlornatrium und Chlorkalium mittelst Amylalkohol, von R. B. RIGGS. (*Amer. J. sc.* [3], 44, 103—109.)

Aus dem Gemenge der Chloride lässt sich durch heißen Amylalkohol das Magnesium quantitativ entfernen und kann nach Eindampfen mit Schwefelsäure

es Sulfat gewogen werden. Die rückständigen Alkalichloride werden nach dem Eintrocknen mit etwas Salzsäure als solche gewogen. Die gegebenen Analysen sind recht genau.

Moraht.

Nachweis des Nickels bei Gegenwart von Kobalt, von L. LAFAY. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 67—69.)

Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Ammoniak (letzteres in großem Überschuss) giebt mit Kobaltsalzen einen Niederschlag, der sich in einem Überhufs von 30 prozentiger Kalilauge auflöst, mit Nickelsalzen aber eine klare Lösung, die jedoch von 30 prozentiger Kalilauge grünlich-weiß gefällt wird.

F. W. Schmidt.

Quantitative Bestimmung des Bleis, von LUDWIG MEDICUS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2490—2492.)

Vorläufige Mitteilung über eine technisch bequeme Bestimmungsmethode des Bleis in Bleiglanzen als Superoxyd in saurer Lösung durch Elektrolyse, in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Brom.

Moraht.

Erkennung und Bestimmung geringer Mengen von Blei in Gegenwart von Kupfer und Eisen, von FRANK L. TEED. (*The Analyst*, 17, 142—144.)

Um eine Limonade oder eine andere Flüssigkeit, die etwas Kupfer und Eisen enthält, auf Blei zu prüfen, versetzt man am besten eine abgemessene Menge mit etwas Ammoniak, dann Cyankalium, endlich Schwefelammon. Nur Blei fällt aus; Kupfer wird durch das Cyankalium in Lösung gehalten. Die Fällung des Eisens durch Ammoniak wird durch die vorhandene Weinsäure verhindert; später wird es in nicht-fällbare Cyanverbindungen übergeführt. Bei Abwesenheit von Weinsäure fügt man ein wenig dieser Säure hinzu. Die Bestimmung des Bleis geschieht durch analoge Behandlung einer Lösung von bekanntem Bleigehalt bis zur Erreichung der gleichen Färbung.

Moraht.

Neutralitätszustand, von ALFRED H. ALLEN. (*The Analyst*, 17, 186—192.)

Prüfung einer Reihe von Indikatoren gegen Säuren, saure, neutrale, sowie alkalische Salze und Alkalien.

Moraht.

Normal-Schwefelsäure, Baryumsulfat und $\frac{1}{10}$ Normal-Barythydrat, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst*, 17, 166—168.)

Einige Vorsichtsmaßregeln, die bei der Titration von Schwefelsäure und Baryumsalzen als Baryumsulfat zu beobachten sind.

Moraht.

Über die Einwirkung von Jod auf saures schweflig-saures Natrium, von R. OTTO. (*Arch. de Pharm.* 230, 1—2.)

Otto konstatiert, entgegen einer früheren Angabe, daß Jod gegen Na_2SO_3 , NaHSO_3 und SO_2 in vollkommen gleicher Weise reagiert.

F. W. Schmidt.

Eine Methode zur jodimetrischen Bestimmung von Nitraten, von F. A. GOOCH und H. W. GRUENER. (*Amer. J. sc.* [3], 44, 117—123.)

Durch Destillation eines Nitrates mit einer gesättigten Lösung von MnCl_2 in starker Salzsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre, Auffangen der Reaktionsprodukte in Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Thio-sulfat, so läßt sich die Menge der Salpetersäure genau bestimmen. Gegenwart von Luft sowie Kautschukverbindungen sind zu vermeiden; die Analysen sind recht genau.

Moraht.

Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats, von B. GRÜTZNER. (*Arch. de Pharm.* 231, 321—324.)

Es wurde nachgewiesen, daß eine 0.1prozentige Permanganatlösung sich 1 Jahr, eine 0.3prozentige Lösung aber 1 1/2 Jahre ohne Veränderung hält, wenn die Lösungen in vor Staub geschütztem Stöpselflaschen aufbewahrt werden.

F. W. Schmidt.

Ausgedehntere Anwendung der arsenigen Säure in der Mafsanalyse, von RODOLFO NAMIAS. (*Gazz. chim.* [1892], 22, 508—514.)

Neue Methode der volumetrischen Bestimmung von Phosphorsäure, von MATTEO SPICA. (*Gazz. chim.* [1892] 22, 117—123) Sertorius.

Über die Aufbewahrung der Lösungen von m-Phenylendiamin, welches zum Nachweis von Nitriten und Wasserstoffsperoxyd dienen sollen, von G. DENIGÈS. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 591—594.)

F. W. Schmidt.

Über ein neues Prinzip der elektrolytischen Trennung von Metallen, von H. FREUDENBERG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2492—2493.)

Vorläufige Versuche, auf die Anwendung verschiedener elektromotorischer Kräfte eine quantitative Scheidung von Metallen zu gründen. Morah.

Bequeme Formen einiger Laboratoriums-Apparate, von F. A. GOOCH. (*Amer. J. sc.* [3], 44, 239—242.)

Ein verbesserter Büretten-Halter, von A. A. BRENNEMAN. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 15—16.)

Vergl. die Figur im Original.

Eine Vorrichtung zum Heißfiltrieren, von TH. PAUL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2208—2210.)

Vgl. die Figur im Original.

Über Spiritus-BUNSENbrenner, von G. BARTHEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2646—2648.)

Ein neuer Verbrennungsofen, von FRITZ FUCHS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2723—2725.) Morah.

Über eine Luft-Quecksilberpumpe, zum Heben des Quecksilbers in den verschiedenen Arten von Quecksilberpumpen, von F. J. SMITH. (*Phil. Mag.* [5], 34, 115—117.) F. W. Schmidt.

Eine rasch ausführbare Methode zur Prüfung der Alkalibicarbonate, von G. PATEIN. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 448—451.)

Die Prüfung ist gegründet auf der Thatsache, daß Lösungen von Alkalibicarbonaten durch Phenolphalein nicht, die Lösung der Alkalicarbonate durch diesen Indikator rosa gefärbt werden, wobei Anwesenheit von Bicarbonaten das Auftreten der Färbung nicht hindert.

F. W. Schmidt.

Über bleisäures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen, von K. WEDEMEYER. (*Arch. de Pharm.*, 230, 263—265.)

F. W. Schmidt.

Über die Gehaltsbestimmung des Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich, von K. SEUBERT. (*Arch. de Pharm.* 230, 142—158.)

Die Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Jodkalium erfolgt nach SEUBERTS Untersuchungen schon in der Kälte quantitativ, wenn auf 0.1 g Fe mindestens

d.
7.
11.1
d.
d.
d.
d.
d.

3 g JK angewandt werden, wobei Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Reaktion unterstützt; nach der Zugabe von Jodkalium läßt man in der Stöpsel-Flasche eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert dann, wie gewöhnlich, mit Thiosulfat. *F. W. Schmidt.*

Bestimmung der Schlacke in Schmiedeeisen, von A. E. BARROWS und TH. TURNER. (*Journ. chem. soc.* **61**, 551—558.)

Hat mehr hüttenmännisches Interesse. *F. W. Schmidt.*

Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohzuckerprodukten, von ALBERTI und HEMPEL. (*Centralbl. f. Agrikulturchem.* **21**, 547—549.)

Rosenheim.

Bestimmung von Kohlensäure in der Atmosphäre von Gebäuden, von AUGUSTUS H. GILL. (*The Analyst* **17**, 184—186) *Moraht.*

Die praktische Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen, von M. MAHLER. (*Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892] 434—436.)

Wärmeverbrauch bei der Destillation von Steinkohlen, von H. v. JÜPTNER. (*Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* [1892], 436—437.)

Rosenheim.

Über die Bestimmung des Cyans in Reinigungsmassen und Leuchtgas, von H. DRERHSCHMIDT. (*Separatabdruck aus Journ. f. Gasbel- u. Wasservers.* [1892].)

Die für den bezeichneten Zweck am häufigsten angewandte BOHLIG-KNUBLAUCHSche Methode ist nach Ansicht des Verfassers nicht empfehlenswert. Im Anschluß an die Cyanbestimmung von ROSE-FINKENER wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: 10 g der Masse werden im Liter-Kolben mit 150 ccm Wasser und 1 g Ammoniumsulfat versetzt, 15 g Quecksilberoxyd zugegeben und $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten fügt man ca. 1 ccm einer gesättigten Quecksilberoxydulnitratlösung nebst einer zur vollständigen Fällung genügenden Menge NH_3 zu und füllt unter Berücksichtigung des Niederschlag-Volumens (8 ccm) zur Marke auf. Nach dem Umschütteln und Filtrieren werden 200 ccm des Filtrats (4 g Substanz) im 400 ccm-Kolben mit mindestens 6 ccm NH_3 (0.91) und 7 g Zinkstaub und nach dem Umschütteln noch mit 2 ccm einer 30prozentigen Kalilauge versetzt, auf 401 ccm aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 ccm (= 1 g Substanz) zu überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung in einen 400 ccm-Kolben gegeben, mit Salpetersäure angesäuert, nach dem Absetzen des Niederschlages aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrates werden nach VOLHARD mit Rhodanammonium zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Silberlösung = 0.002598 g CN = 0,004771 g $\text{Fe}_7\text{Cy}_{14}$.

Eine Vereinfachung dieses Verfahrens wird erreicht, wenn man das Cyan direkt titriert, d. h. den Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat unterläßt und vor dem Titrieren eine Lösung von Jodkalium zugeibt. Der Endpunkt der Titration ist dann erreicht, wenn nach wiederholtem Zusatz von 5—10 ccm einer 30prozentigen Kalilauge die Trübung durch Jodsilber bestehen bleibt.

Ganz ähnlich wird die Cyanbestimmung im Leuchtgase ausgeführt.

Im Anschluss hieran wird die Bestimmung des Schwefels in der Reinigungsmasse besprochen und eine Abänderung an dem bekannten gasanalytischen Apparate des Verfassers mitgeteilt. *Rich. Jos. Meyer.*

Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten
Glases, von RUD. WEBER und K. SAUER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25
1814—1819.)

Eine Reihe weiterer Versuche bestätigen die von Verfassern früher (*dies*
Zeitschr. 1, 288 Ref.) gemachten Angaben über den Wert und die Widerstands-
fähigkeit verschieden zusammengesetzter Glassorten gegen chemische Reagentien
Moravt.

Über das chemische Verhalten des Glases. Einwirkung der Lösungen
von Alkalien und Salzen auf Glas, von F. FÖRSTER. (*Ber. deutsch.*
chem. Ges. 25, 2494—2518.)

Die Resultate der ausgedehnten, sorgfältigen Untersuchung sind kurz
folgende:

1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als
Wasser, indem sie, abgesehen von ganz verdünnten Lösungen, alle Bestandteile
des Glases, also das Glas als solches auflösen.

2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein, dann
folgt Kalilauge und endlich Ammoniak und Barytwasser.

3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der
Alkalien sehr beträchtlich.

4. Mit der Konzentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter
Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur
langsam weiter zuzunehmen.

5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark konzentrierte Alkalilösungen
schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein.

6. Reine, nicht zu konzentrierte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser
als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind.

7. Kohlensäure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas
sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von
kaustischen Alkalien, als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter
Konzentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker, als diejenigen
von Kaliumcarbonat.

8. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren
Konzentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise aus der
Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen.

9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases
verschieden beeinflusst.

10. Von den Salzen greifen diejenigen stark (stärker als Wasser) an, deren
Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der
Konzentration zu. (EMMERLING, *Lieb. Ann.* 150, 257.)

11. Weniger als Wasser greifen die Salze an, deren Säuren lösliche Kalk-
salze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Konzentration ab.
(EMMERLING, *Lieb. Ann.* 150, 257.)

Moravt.

Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Glas, von M. LACHEAUD und (H.
LEPIERRE. (*Bull. soc. chim.* [1892], 603—608.)

Verfasser haben gefunden, dass die untersuchten Glassorten: gewöhnliches
Natronglas, böhmisches Kaliglas und französisches Krystallglas bei fortgesetztem
Erhitzen in einem Bade von geschmolzenem Ammoniumsulfat den größten Teil
ihres Alkalis in Form von Sulfat abgaben, während Kieselsäure und Kalk, bezw.

Bleioxyd, in unveränderter Menge zurückblieben. Die Gläser bekamen dabei ein porzellanartiges Aussehen; die ersterwähnte, ordinäre Sorte zerfiel schliesslich in ein weisses Pulver. Es liegt hier eine spezifische Einwirkung des Ammoniumsulfates und nicht etwa eine solche der Schwefelsäure vor, da letztere unter gleichen Versuchsbedingungen auf dieselben Gläser kaum einwirkt.

Rich. Jos. Meyer.

Analysen von Glas, das in der Industrie elektrischer Glühlampen benutzt wird, von DURAND WOODMANN. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 61—63.)
Moraht.

Über die Gegenwart des Baryums und Calciums in den Strontiumsalzen des Handels, im besonderen in dem Strontiumbromid, von L. BARTHE. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 239—243.)
F. W. Schmidt.

Über einen technischen Vorgang zur direkten Trennung des Baryts von Strontiumsalzen, von ADRIAN und BOUGAREL. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 25, 345—348.)
F. W. Schmidt.

Über das Aluminium, von BALLAND. (*Journ. Pharm. Chim.* [5], 26, 49—54.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Verwertbarkeit des Aluminiums zu Gerätschaften, welche zur Aufbewahrung von Speisen, Getränken u. s. w. dienen, und befragt diese Anwendung des Metalles.
F. W. Schmidt.

Über Aluminium im Biere und seine pharmakologische Bedeutung, von R. KOBERT. (*Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters.* [Wien 1892], 293—300.)

Verfasser hält eine Vergiftung bei Anwendung von Aluminiumgefäßen zur Aufbewahrung alkoholischer Getränke nicht für vollkommen ausgeschlossen, da auch Aluminium, wie so viele andere Metalle eine parenchymatöse Nephritis hervorruft. — Ferner wird angeführt, daß Säugetiere gegen Beryllium noch empfindlicher seien, wie gegen Aluminium.
F. W. Schmidt.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Aluminiums zur Herstellung von Ess-, Trink- und Kochgeschirren, von W. OEHLMÜLLER und R. HEISE. (*Arbeit. a. d. kais. Gesundheitsamt* 8, 377—407.)

Die chemischen Ergebnisse der zahlreichen Versuche dieser Arbeit gipfeln darin, daß das Aluminium selbst innerhalb kurzer Zeit sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Siedehitze durch saure und alkalische Flüssigkeiten, sowie durch Salzlösungen angegriffen wird. Die Einwirkung der letzteren ist auf elektrolytische Vorgänge, die wahrscheinlich durch den Siliciumgehalt des Aluminiums begründet sind, zurückzuführen.
Rosenheim.

Die bemerkenswerteren Ereignisse in den Fortschritten der Agrikulturchemie, seit 1870. (*Journ. Amer. chem. soc.* 14, 83—111.)

Moraht.

Über den Phosphorsäure- und Kalkgehalt der ostpreussischen Ackererden, von KÖHLER. (*Centr.-Bl. f. Agrikulturchem.* 21, 295—298.)

Rosenheim.

Beiträge zum Studium der Mineralwässer, von P. PARMENTIER. (*Compt. rend.* 114, 1363—1366.)

Im Interesse der Konservierung der natürlichen Zusammensetzung kohlen-säurehaltiger Mineralwässer sowohl zur Analyse, wie zum Gebrauch wird empfohlen, die Luft aus den Flaschen vor dem Einfüllen mit reiner Kohlensäure zu verdrängen. So eingefülltes Mineralwasser soll sich jahrelang halten, ohne einen Niederschlag abzusetzen.
Rich. Jos. Meyer.

Einige ägyptische Wässer, von H. DROOP-RICHMOND. (*The Analyst* 17, 163—166.)

Durchschnittsanalyse des Nilwassers und Analysen einiger nicht direkt mit dem Nil zusammenhängender ägyptischer Wässer. *Morah.*

Analyse der Kärntner Römerquelle, von A. JOLLES. (*Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters.*, Wien, 6, 373.) *F. W. Schmidt.*

Bücherschau.

Leitfaden für den ersten Unterricht in der anorganischen Chemie.

Methodisch bearbeitet von MAX ROSENFELD, Professor an der k. k. Staatsrealschule in Teschen. Mit 58 Figuren. Zweite Ausgabe. Preis, broschiert M 2.—.

Der Leitfaden von ROSENFELD ist für den elementaren chemischen Unterricht auf Mittelschulen ein praktischer Führer, um so mehr, als in demselben der experimentelle Teil mit besonderer Sorgfalt bearbeitet ist. *Krüss.*

Quantitative Analyse durch Elektrolyse, von ALEXANDER CLASSEN. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 43 Holzschnitten und einer Tafel.

Berlin. Verlag von Julius Springer. Preis M. 6.—

Die dritte Auflage des im In- und Auslande wohl bekannten Buches von A. CLASSEN über: *Quantitative Analyse durch Elektrolyse* giebt in kurzen Zügen ein klares Bild über den gegenwärtigen Stand dieses Zweiges der Analyse. Es hat sich der Umfang des vorliegenden Buches gegenüber den früheren Auflagen erweitert, indem in entsprechender Weise Rechnung getragen ist der beträchtlichen Entwicklung, welche die Elektrolyse in den letzten sieben Jahren genommen hat. So sehen wir im einleitenden Teil einen neuen Abschnitt eingeschaltet über die Anwendbarkeit von Accumulatoren und über die Vorzüge derselben gegenüber Maschinenstrom und galvanischen Elementen. Ferner finden wir in den Abschnitten, welche der Gewichtsbestimmung, sowie Trennung der Metalle gewidmet sind, neue Methoden berücksichtigt, die wir den Arbeiten von A. CLASSEN, G. VORTMANN, G. A. LE ROY, A. BRAND, E. F. SMITH und L. F. FRANK und anderen auf diesem Gebiete verdanken. Das CLASSENSCHE Lehrbuch über die Elektrolyse ist deshalb in vorzüglicher Weise geeignet, in wissenschaftlichen, in technischen Laboratorien als Ratgeber bei elektrolytischen Arbeiten zu dienen. *Krüss.*

Berichtigung.

Band 2, 255, Zeile 10 und 11 ist zu setzen: „Seine Versuche schlugen fehl“, anstatt: „Aber er machte keine weiteren Versuche“. Band 2, 256, Zeile 5, lies: „leicht“ statt „spärlich“ und *diese Zeitschr.* 2, 262, Zeile 5 von unten, lies: „Grund-Prisma und -Pyramiden“ anstatt „zum Ganzen gehörig“.

Sachregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R = Referat, C = Citat.

A.

- Absorptionsvermögensgefärbter Salze in Beziehung zur elektrolytischen Dissoziation (G. Magnanini) 464 R.
- Acetatsodalith (St. J. Thugutt) 102.
- Aethylen. Refraktionsindices (Liveing und Dewar) 464 R.
- Agrikulturchemie, Fortschritte seit 1874, 479 R.
- Alaun, Konstitution (C. Blomstrand) 321 C, (Horstmann) 384 C, (C. Friedheim) 383.
- Alkaliarsenomonomolybdate, Konstitution (Friedheim) 370 ff.
- Alkalibicarbonat, Prüfung derselben (G. Patein) 476 R.
- Alkalien, Verhalten gegen Glas (F. Förster) 478 R.
— Verhalten gegen Indikatoren (A. H. Allen) 475 R.
- Alkalihydroxyde, Einwirkung auf Kaolin (St. J. Thugutt) 133.
- Alkalijodate (Wheeler und Penfield) 467 R.
- Alkalimetalle, Doppelhalogenverbindungen derselben und des Silbers (Wells, Wheeler und Penfield), Allgemeines 301, Darstellungen der Eigenschaften 302, Analyse 302, Krystallographie 303.
—, Pentahalogenverbindungen derselben (H. L. Wells, H. L. Wheeler, S. L. Penfield) 255, 467 R.
- Alkalisilikate, Einwirkung auf Kaolin 134, Kalinephelin 136 (St. J. Thugutt).
- Aluminium (Balland) 274 R, 479 R, (Dagger) 274 R.
- Aluminium, Verwendbarkeit zu Ess-, Trink- und Kochgeschirren (W. Ohlmüller und R. Heise) 479 R.
— Vorkommen im Bier und pharmakologische Bedeutung (R. Kobert) 479.
- Aluminiumlegierungen (A. Wright) 274 R.
- Aluminiumschwefelsäure (C. Blomstrand) 321 C.
- Amblygonit, Lithiongehalt 117 C.
- Ammoniak, alkoholische Lösungen desselben (Delépine) 465 R.
- Ammoniakbestimmung im Wasser; Retorten hierzu (J. B. Coleman) 274 R.
- Ammoniummolybdat, Verhalten gegen Arsenate (Sonnenschein, Struve, Seligsohn) 324 C.
- Ammoniumnitrit, Zersetzung desselben, beeinflusst durch die elektrolytische Dissoziation (Ang. Angeli und Giovanni Boeris) 462 R.
- Ammoniumsulfat, Bildung durch brennendes Leuchtgas (E. Priwoznik) 466 R.
— krystallbildende Wirkung desselben (T. Klobb) 271 R.
— Verhalten gegen Glas (M. Lachaud und Ch. Lepierre) 475 R.
- Ammoniumtetrachloridmonojodid (Filhol) 255 C.
- Analcim, Umwandlung in Leucit (St. J. Thugutt) 138.
- Antimonchlorür, Löslichkeit in Chlornatrium (H. Causse) 471 R.
- Antimonschmelzprozesse, englischer (E. Rodger) 275 R.
- Apparate: Für Laboratoriumsbenutzung (F. A. Gooch) 476 R.

- Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen auf gasvolumetrischem Wege (C. Reinhardt) 275 R.
- zur Untersuchung von Mineralien bei erhöhter Temperatur (St. J. Thugutt) 64.
- nach Kreuzler zur Bestimmung der in Wasser gelösten Gase (J. Robson) 276 R.
- zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern (Naphthalin, Propylalkohol) in Gasen 7, in Dämpfen 14 (R. D. Phookan).
- zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blei (Lunge und Schmid) 453.
- Brenner, neuer (N. Teclu) 273 R.
- Büretten-Halter (A. A. Brenemann) 476 R.
- Gasvolumeter, neues (J. A. Müller) 273 R.
- Glasretorten, zur Konzentration der Schwefelsäure (F. Lütj, G. Lunge) 273 R.
- Intensivnatronbrenner (H. du Bois) 265 R.
- Kugelmühle für Laboratoriumszwecke (Fr. Reber) 273 R.
- Retorten zur Destillation von Wasser behufs Ammoniakbestimmung und Entfernung organischer Substanz (J. B. Coleman) 274 R.
- Spiritus-Bunsenbrenner (G. Barthel) 274 R.
- Verbrennungsofen (Fritz Fuchs) 476 R.
- Vorrichtung zum Heißfiltrieren (Th. Paul) 476 R.
- Ardennit (Bettendorf und von Lasaulx) 117 C.
- Arsenate, Fällung durch Ammoniummolybdat (B. Moreau) 474 R.
- krystallisierte (C. Lefevre) 471 R.
- Arsenatsodalith (St. J. Thugutt) 92.
- Arsenige Säure, ausgedehntere Anwendung in der Mafsanalyse (Rodolfo Namias) 476 R.
- Arsenitsodalith (St. J. Thugutt) 88 C.
- Arsenmolybdänsäuren und deren Salze (C. Friedheim) 31
- Arsenmolybdate (Seyberth) 324 • (Debray, Gibbs) 325 C, (Pufahl) 326 C.
- Arsenmolybdänsäuren, Auffassung als kondensierte Säuren (C. Friedheim) 386 ff.
- Arsenomolybdate, Auffassung als Kondensationsprodukte (C. Friedheim) 386 ff.
- Atome, spezifische Wärme derselben und ihre mechanische Konstruktion (G. Hinrichs) 265 R.
- Auribromid, Doppelverbindungen mit Cäsium- und Rubidiumbromid (Wells, Wheeler und Penfield) 304 ff.
- Aurichlorid-Verbindungen mit Cäsiumchlorid und -bromid und Rubidiumchlorid (Wells, Wheeler und Penfield) 304 ff.
- Autokatalyse, Beitrag zur Kenntnis derselben (Uno Collan) 462 R.

B.

- Baryum, Trennung von Strontium (Adrian und Bougarel) 479 R.
- Vorkommen mit Kalium in natürlichen Silikaten (Lemberg) 116 C
- Vorkommen in Strontiumsalzen bes. in Strontiumbromid (L. Barthelemy) 479 R.
- Baryumchlorid, Einwirkung Kupferoxydhydrat (Spring und Cion) 212.
- Baryumsalze, Titration durch Schwefelsäure (A. Droop-Richmond) 475 R.
- Baryumsulfat, Verunreinigung durch Fremdkörper bei dessen Fällung behufs Bestimmung der Schwefelsäure nach Fresenius 37 C, Reinigung nach Fresenius 37 C, nach Bunsen 37 C nach Brügelmann 37 C, nach Kretschy 38 C, nach B. Schultze 38 C.

Baryumsulfat, Verunreinigung durch Bildung von Baryumsulfid beim Glühen nach Ripper 38, Reinigung nach Hager 39 C, nach C. W. Marsh 39 C, nach Ripper 40.
Baryumsulfid, Bildung b. Veraschen der Filter, welche Baryumsulfat enthalten (Ripper) 38, Beseitigung nach Hager 39 C, Marsh 39 C, Ripper 40.
Bisulfidsodalith (St. J. Thugutt) 94.
Biotit, Lithiongehalt 117 C.
Blei, Bestimmung des Sauerstoffgehaltes (G. Lunge und Ernst Schmid) 451.
— Erkennung und Bestimmung geringer Mengen bei Gegenwart von Kupfer und Eisen (Frank L. Teed) 475 R.
— Flüchtigkeit (Carnelley und Williams) 455 C.
— Occlusionsvermögen für Wasserstoff (Shields, Frankland, Streintz) 452 C.
— quantitative Bestimmung (L. Medicus) 475 R.
Bleierze, Verhüttung mit Steinkohle (G. Kroupa) 275 R.
Bleioxyd, Reduktionstemperatur (Winkelblech) 452 C.
Bleisulfidsodalith (Heumann, Szilasi) 118 C.
Bombe, kalorimetrische. Anwendung des komprimierten Sauerstoffs in derselben; Neues über ihre Benutzung (Berthelot) 265 R.
Bor, Atomgewicht (J. L. Hoskyns Abrahall) 470 R.
Borpentasulfid (H. Moissan) 268 R.
Borphosphüre, Darstellung und Eigenschaften (H. Moissan) 471 R.
Borsäure-Lösung, konzentrierte (M. Paux) 470 R.
Bortrisulfid (H. Moissan) 267 R.
Brennmaterialien, Bestimmung des Heizwertes im Kalorimeter (W. Hempel) 275 R.
Brennstoffe, Heizwertbestimmung (M. Mahler) 477 R.

Bromidsodalith, Darstellung nach Gorgeu 71 C, nach Thugutt 72.

C.

Cadmiumsulfid, Darstellung (G. Denigès) 467 R.
Cäsiumbromaurate, (H. Wells, Wheeler und Penfield), Darstellung, Eigenschaften, Analyse, 305, Krystallographie 307.
Cäsiumbromid-Auribromid (Wells, Wheeler und Penfield) 304.
Cäsiumbromid (Di-)Mercuribromid, Darstellung, Eigenschaften (L. Wells) 409, Krystallographie (S. Penfield) 423.
— **Mercurijodid** (H. Wells) 417, Krystallographie (S. L. Penfield) 423.
Cäsiumbromid (Mono-) Dimercuribromid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 410, Krystallographie (S. L. Penfield) 431.
— **Mercuribromid**, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 409, Krystallographisches (S. L. Penfield) 425.
— **Mercurijodid** (H. Wells) 418, Krystallographisches (S. L. Penfield) 425.
Cäsiumbromid (Tri-) Mercuribromid, Darstellung (H. Wells) 409, Krystallographisches (S. Penfield) 420.
— **Mercurijodid** (H. Wells) 417, Krystallographie (S. L. Penfield) 420.
Cäsiumchloraurate (Wells, Wheeler und Penfield), Darstellung, Eigenschaften, Analyse 305, Krystallographie 307; 467 R.
Cäsiumchlorid-Auribromid (Wells, Wheeler und Penfield) 304.
Cäsiumchlorid, Verbindungen mit Jodsäure (Wheeler und Penfield) 445; Krystalform 447.
Cäsiumchlorid-Dimercuribromid (H. Wells) 416, Krystallographisches (S. L. Penfield) 431.
— **Dimercurichlorid**, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 408,

- Krystallographisches (S. L. Penfield) 431.
- Cäsiumchlorid (Di-), Mercuribromid (H. Wells) 415, Krystallographisches (S. L. Penfield) 423.
- Mercurichlorid, Darstellung, Zusammensetzung (H. Wells) 406, Krystallographie (S. Penfield) 423.
- Mercurijodid (H. Wells) 418, Krystallographisches (S. L. Penfield) 423.
- Silberchlorid (Wells, Wheeler und Penfield) 301.
- Cäsiumchlorid (Mono-), Mercuribromid (H. Wells) 416, Krystallographie (S. Penfield) 425.
- Mercurichlorid, Darstellung, Eigenschaften (L. Wheeler) 407, Krystallographisches (L. Penfield) 425.
- Cäsiumchlorid (Tri-) - Mercuribromid (H. Wells) 415, Krystallographisches (H. Penfield) 420.
- Mercurichlorid, 406 (H. Wells), Krystallographie (S. Penfield) 420,
- Cäsiumchlorid - Pentamercuribromid (H. Wells) 416, Krystallographisches (S. L. Penfield) 433.
- Pentamercurichlorid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 408, Krystallographisches (S. L. Penfield) 432.
- Cäsiumjodat, normales 443, saures 444, 445 (Wheeler und Penfield).
- Cäsiumjodid - Dimercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 413, Krystallographisches (S. L. Penfield) 431.
- Mercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 412, Krystallographisches (S. L. Penfield) 425.
- Cäsiumjodid (Di-) Mercurijodid, Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 412, Krystallographie (S. L. Penfield) 423.
- Mercurijodid (Tri-), Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 413, Krystallographisches (S. L. Penfield) 430.
- Cäsiumjodid (Tri-) Mercurijodid Darstellung, Eigenschaften (H. Wells) 411, Krystallographisches (S. Penfield) 420.
- Cäsiummercurihalogenide, Darstellungsmethoden 404, Analyse 404 467 R (H. L. Wells).
- Cäsiumpentabromid (Wheeler und Penfield) 257.
- Cäsiumpentajodid (Wells, Wheeler und Penfield) 255, 259.
- Cäsiumtetrachlormonjodid (Wells, Wheeler u. Penfield) 257, 259.
- Calcium, Vorkommen in Strontiumsalzen, bes. im Strontiumbron (L. Barthe) 479 R.
- Calciumnitrat, basisches (A. Werner) 267 R.
- Calciumphosphat, volumetr. Bestimmung mittelst Uranlösung 274 (J. B. Coleman u. J. D. Grange)
- Calciumplumbat, Verwendung Aschenanalysen (K. Wedemeyer) 476 R.
- Carbonatsodalith (Rose, Lemberg Rauff) 78 c.
- Centrifuge, Anwendung im Laboratorium (G. Lange) 273 R.
- Chloratsodalith (St. J. Thugutt)
- Chloraurate, Löslichkeit (Th. Senbladt) 304 C.
- Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums; Einwirkung aromatische Hydrazine (A. Michler und F. Oster) 268 R.
- wasserfreie, Verhalten gegen Kaliumfluorid (C. Poulenc) 472 C
- Chloridsodalith, Darstellung (L. Lemberg 69 C.; aus Elaeolith nach Koch 60 C., aus Kaolin nach Gorge 70 C., aus Muskowit nach C. und G. Friedel 70 C., nach Thugutt 70.
- Chlorjodverbindungen in Beziehung zum Raoultschen Gesetz (W. Stortenbecher) 463 R.
- Chlorkalk, Ueber die Formel desselben (G. Lunge) 311 (J. Mijer) 311 C.

ilber, Verhalten gegen Licht
(Baker) 473 R.
a, Bestimmung in Ferrochrom
stahl (J. Clark) 275 R.
namoniakverbindungen
osochromsalze), (S. M. Jörgen-
169 R.
atojodate (Berg) 366 C, Kon-
on 386 C, nach Friedheim 387.
atsodalith (St. J. Thugutt) 85.
berg) 85 C.
basen, Konstitution (S. M.
nsen) 269 R.
ammonium-Acetobromid
W. Richards) 472 R.
xalat, Wassergehalt (K.
rt und G. Rauter) 473 R.
xalat-Ammoniak, Wasser-
(K. Seubert u. G. Rauter) 473 R.
und Cupri-Verbindungen,
unter Kupfer.
Bestimmung in Reinigungs-
n und Leuchtgas (H. Dreh-
dt) 477 R.
weis im Jod (C. Meineke) 165
Salzer) 165 C. Quantitative Be-
nung darin (C. Meineke) 168.
asserstoffsäure, Verhalten
Jod (E. v. Meyer) 157 C.

D.

dichtebestimmung unter-
der Siedetemperatur in
Wasserstoffatmosphäre (De-
Krause, V. Meyer) 7 C.
e, gesättigte von Gasen;
e derselben (E. H. Amagat) 110
mtwärme (Ch. Antoine) 265 R.
nder Salzlösungen, Temperat-
urng derselben (Sakurai, Joji)
l.
nische Eigenschaften derselben
atelli) 265 R.
r, Verhalten gegen Wasser
Druck 143, gegen Alkalisilikate
St. J. Thugutt).
inorg. Chem II.

Dichlorkalium palladiumnitrit
(M. Vèzes) 272 R.
Diffusion von in Wasser gelösten
Stoffen (Svante Arrhenius) 462 R.
Dimesojodatsodalith (St. J. Thugutt)
76.
Dissoziation, elektrolytische; Ein-
fluß auf Zersetzung des Ammonium-
nitrats in wässriger Lösung (Ang.
Angeli und Giovanni Boeris) 462 R.
— elektrolytische, gefärbter Salze und
Absorptionsvermögen (G. Magnanini)
464 R.
— elektrolytische von Salzen, Bestim-
mung mittelst Löslichkeitsversuchen,
Arth. A. Noyes, 108 R.
— elektrolytische; Thermodynamik der-
selben (J. J. von Laar) 463 R.
Dissoziationsgrade, kleine; Mess-
ung derselben (J. E. Frevor) 462 R.
Doppelsalze, Definition nach Ostwald
314 C.

E.

Eisen, Bestimmung des Kohlenstoff-
gehaltes (C. Reinhardt) 275 R.
— Trennung vom Schwefel durch Al-
kalien (Ball und Wingham) 275 R.
— Trennung von anderen Elementen
nach neuem Verfahren (J. W. Rothe)
272 R.
— Nachweis geringer Mengen von Blei
in demselben (Frank L. Teed) 475 R.
— s. a. Ferrum.
Eisencarbonyl (Berthelot) 270 R.
Eisenchloridchlorammonium;
Löslichkeitskurve (H. W. Bakhuis-
Roozeboom) 461 R.
Eisenheptanitroso sulfosaures
Kalium (s. Roussin'sches Salz).
Eisensalze, neue (Oxydsulfat und
Doppelsalze desselben) (M. Lachaud
und Ch. Lepierre) 271 R.
Elektrolyse, Elektrizitätsquellen für
dieselbe (H. Nissenon und C. Rüst)
272 R.
Energetik, Studien über dieselbe
(W. Ostwald) 109 R; 461 R.

F.

- Fernewirkung, chemische (W. Ostwald) 108 R.
Ferrochrom, Best. des Chromgehaltes (J. Clark) 275 R.
Ferrum carbonicum sacharatum, Gehaltsbest. (K. Seubert) 476 R.
Ferrum reductum, Gehaltsbest. (K. Seubert) 476 R.
Ferrum pulveratum, Gehaltsbest. (K. Seubert) 476 R.
Flüssigkeiten, deren Zähigkeit in Beziehung zur chemischen Konstitution (A. Handl und R. Pribram) 109 R.
Fluor, Vorkommen in Knochen (A. Carnot) 274 R.
Fluoride, Verhalten gegen Wasserstoffsperoxyd (A. Piccini) 21.
Fluoridsodalit (St. J. Thugutt) 73.
Fluoxyvanadinige Säure, Salze (A. Piccini und G. Giorgis) 471 R.
Fluoxyvanadinsäure, Salze (A. Piccini und G. Giorgis) 471 R.
Filtriermethode (A. Ungerer) 273 R.
Formiatsodalith (St. J. Thugutt) 100.

G.

- Gase, Lösungswärme in Flüssigkeiten (S. U. Pickering) 463 R.
— Methode der Bestimmung ihrer Dichte (H. Moissan und H. Gautier) 273 R.
— verflüssigte u. ihre gesättigten Dämpfe; Dichte derselben (E. H. Amagat) 110 R.
Georgenbrunnen von Bad Eilsen (Analyse) (R. Fresenius) 277 R.
Glas; Analysen des für Glühlampen gebrauchten (Durand Woodmann) 479 R.
— Angreifbarkeit durch Wasser und elektrische Methode zur Best. derselben (E. Pfeiffer) 274 R.

Glas, Verhalten gegen Alkalien und Salze (F. Förster) 478 R.

— Verhalten gegen Ammoniumsulfat (M. Lachaud u. Ch. Lepierre) 478 R.

— Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten (Rud. Weber und E. Sauer) 478 R.

Gläser, natürliche, Verhalten gegen destilliertes Wasser und Natriumcarbonat bei ca. 200° (St. J. Thugutt) 151.

Glimmer, Lithiongehalt 117 C.

H.

Halogene, anorganische; Beziehungen in ihren Siedepunkten (Fr. Freyer u. V. Meyer) 15.

Halogenwasserstoffsäure, Gasdichte bei niedriger Temperatur (H. Biltz) 463 R.

Heizwert, Bestimmung desselben für Brennmaterialien im Kalorimeter (W. Hempel) 275 R.

Hexamolybdänperjodate, Konstitution (C. Blomstrand, C. Friedheim) 401.

Humussäure, Oxydation (Berthelot u. André) 276 R.

— aus Zucker (Berthelot u. André) 276 R.

Hyalomelan, Verhalten gegen Wasser (St. J. Thugutt) 152.

Hydrazin, Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 265 R.

— Thermochemie desselben (J. Thomson) 108 R.

Hydrazine, aromatische, Verhalten gegen die Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums (A. Michaelis und F. Oster) 268 R.

Hydronephelin (Clarke) 68 C.

Hydrosulfide der Metalle (Linder, S. E., und Picton, H.) 110 R.

Hydroxylamin, Thermochemie desselben (J. Thomsen) 108 R.

Hyposulfitsodalith (St. J. Thugutt) 93.

I.

- Indikat. von Verhalten gegen Alkalien, Säuren, saure und neutrale Salze A. H. Allen 475 R.
- Orber, Farbe derselben W. Ostwald 109 R.
- Platinum, Trennung von Platin M. Antony 474 R.

J.

- Gold, Einwirkung auf saures Natriumsulfat R. Otto 475 R.
- qualitativer Nachweis des Cyans in demselben C. Meineke 165, Fr. Salzer, 165 C.
- quantitative Bestimmung des Cyans C. Meineke 168.
- Verhalten zu Cyanwasserstoffsäure E. v. Meyer 157 C.
- Verhalten gegen Stärke G. Rouvier 112 R.
- Gate der Alkalien H. L. Wheeler und S. Penfield 437.
- saure, Konstitution (C. Blomstrand) 368 C (C. Friedheim) 382.
- Oxycyan, Darstellung (C. Meineke) 157.
- Verhalten gegen Kaliumjodid und Natriumthiosulfat in neutraler Lösung (C. Meineke) 160.
- Verhalten zu Kaliumjodid und Natriumthiosulfat in saurer Lösung (C. Meineke) 157.
- Verhalten zu schwefliger Säure (E. v. Meyer) 157 C.
- Jodidsodalith, Darst. nach Lemberg, 72 C, nach Thugutt 72.
- Julianenbrunnen i. Bad Eilsen (Analyse) (R. Fresenius) 277 R.

K.

- Kalicarbonat, Verhalten gegen Sulfatsodalith (St. J. Thugutt) 139.
- Kalichabasit, Verhalten unter Druck gegen verschiedene Reagenzien, (St. J. Thugutt) 138.
- Kalinephelin, Verhalten gegen Karbolsäure (St. J. Thugutt) 131 C.

Künstlich-Darstellung A. Thugutt 277 R.

Kalium, Vorkommen mit Natrium in natürlichen Silikaten Lemberg 116 C, mit Lithium Thugutt 117.

Kaliumbromid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat Spring u. Lucion 211.

Kaliumchlorid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat Spring u. Lucion 210.

— Trennung von Magnesiumchlorid durch Amylalkohol (R. B. Riggs) 474 R.

— Verbindung mit saurem Kalijodat Wheeler und Penfield 446.

Kaliumfluorid, Einwirkung auf wasserfreie Chloride (C. Poulenc) 472 R.

Kaliumjodid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat Spring und Lucion 211.

Kaliumjodid (Di-) Silberjodid Wells, Wheeler und Penfield 301, (Boullay) 301 C.

Kaliummagnesiumsulfat, Konstitution (C. Friedheim) 384, (Würtz) 384 C.

Kaliumnioboxyfluorid, Darst. 22 (A. Piccini, Löslichkeit (Marignao) 233 C, Löslichkeit bei Gegenwart von Kaliumtantal- und -titanfluorid (Krüse und Nilson) 233 C).

Kaliumnitrat, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 215.

Kaliumpermanganat, Einwirkung desselben auf organische Säuren (A. Lumière und A. Seyewetz) 269 R.

— Haltbarkeit titrierter Lösungen (B. Grützner) 476 R.

Kaliumpernioboxyfluorid, Darst. 23, Eigensch. 23 (A. Piccini).

Kaliumpertantaloxyfluorid (A. Piccini) 24.

Kaliumperwolframoxyfluorid, Darst. 21, Eigenschaft. 22 (A. Piccini)

- Kaliumsulfatojodat**, Konstitution (C. Blomstrand) 381 C (C. Friedheim) 383.
- Kaliumtantalfuorid**, Darst. 24 (A. Piccini), Löslichkeit (Marignac) 233 C, bei Gegenwart von Kaliumtitanfluorid u. Kaliumnioboxydfuorid (Krüfs und Nilson) 233 C.
- Kaliumtetrachlorid-monojodid** (Wells, Wheeler, Penfield) 258, 262, (Filhol) 255 C.
- Kaliumtitanfluorid**, Löslichkeit (Marignac) 233 C, bei Gegenwart von Kaliumtantalfuorid und Kaliumnioboxydfuorid (Krüfs und Nilson) 233 C.
- Kaliumwolframoxyfluorid**, Darst. 21 (A. Piccini).
- Kalisodalith**, Darstellung nach Lemberg, Gmelin, Heumann 113, 114 C, nach Thugutt 113.
- Kalk-Gehalt der ostpreussischen Ackererden** (Köhler) 479 R.
- Kaolin**, Verhalten gegen Ätzalkalien, 133, gegen kiesel-saure Alkalien (St. J. Thugutt) 134.
- Kaolinbildung**, Experimentelles zur Frage derselben (St. J. Thugutt) 130 C.
- Karboisäure**, Verhalten gegen Kalinephelin (St. J. Thugutt) 131.
- Kieselsäure in den Pflanzen** (Berthelot und André) 276 R.
— Flüchtigkeit (C. Cramer) 268 R.
- Kieselwolframate**, Bildungsweise (Marignac) 315, 316 C.
- Killinit**, Lithiongehalt 117 C.
- Knochen, fossile**; Zusammensetzung und Wechsel ihres Fluorgehaltes in verschiedenen Schichten (A. Carnot) 274 R.
- Kobalt**, Atomgewichtsbestimmung durch Reduktion des Oxyds (H. Remmler) 225 ff.
— Nachweis bei Gegenwart von Nickel (L. Lafay) 475 R.
— Untersuchungen über dasselbe (M. Lachaud und Ch. Lepierre) 472 R.
- Kobalt**, Untersuchungen über d (Hugo Remmler) 221.
— Verhalten zu Natriumgold (Winkler) 237 C.
- Kobaltbasen**, Konstitution Jörgensen) 269 R, 279.
- Kobaltfluorid**, wasserfrei (Poulenc) 472 R.
- Kobaltfluoride**, wasserfreie, lisierte (C. Poulenc) 112 R.
- Kobaltichloro-luteochlorid** (M. Jörgensen) 290.
— pentaminroseochlorid (Jörgensen) 290.
— purpureochlorid (S. Jörgensen) 290.
— tetramminroseochlorid (mann, Jörgensen) 289 C.
— sulfat (Vortmann) 298 C, (Jör) 289.
- Kobaltihydroxyd**, Verhalten Ammoniak (H. Remmler) 221
arbeitung auf reines Kob (H. Remmler) 223.
- Kobaltioktaminkarbonat** (bromid (S. M. Jörgensen) 2
— chlorid (S. M. Jörgensen)
— dithionat (S. M. Jörgense
— goldchlorid (S. M. Jör) 285.
— jodid (S. M. Jörgensen) 28
— karbonat (S. M. Jörgense
— nitrat (S. M. Jörgensen) 2
— platinchlorid (S. M. Jör) 286.
— platinchlorür (S. M. Jör) 283.
— sulfat (S. M. Jörgensen) 2
- Kobaltipentaminroseosi** (S. M. Jörgensen) 291 C, Real 292.
- Kobaltitetramminroseo-b** (S. M. Jörgensen) 291.
— chlorid (S. M. Jörgensen) 2
— bromid 295.
— sulfat (S. M. Jörgensen)
Reaktionen 292.
— sulfatgoldchlorid 298.

- K o** baltisulfatoxalat 300.
 — sulfatplatinchlorid 297.
 — pyrophosphat 299.
- K o** baltkaliumfluorid (C. Poulenc) 472 R.
- K o** baltoxyd, Reindarstellung aus Kobaltihydroxyd (H. Remmler) 223.
- K o** hlen, Bestimmung des Schwefelgehaltes (W. Hempel) 276 R.
 — Verbrennungswert und Formeln zu dessen Bestimmung. (Bunte) 276 R, (Scheurer-Kestner) 276 R.
- K o** hlensäure, Bestimmung in der Atmosphäre von Gebäuden (Augustus H. Gill) 477 R.
 — Konstanten ihres statischen Punktes (E. H. Amagat) 110 R.
 — übersättigte wässrige Lösungen derselben (Leonardo Tratesi) 467 R.
- K o** hlenstoff, Bestimmung im Eisen auf gasvolumetr. Wege (C. Reinhardt) 275 R.
- K o** hlenstoffprotojodür (H. Moissan) 266 R.
- K o** nfigurationen, molekulare, Wahrscheinlichkeit derselben (L. Natanson) 461 R.
- K o** nstitution, in Beziehung zur Zähigkeit der Flüssigkeiten (A. Handl und R. Pribram) 109 R.
- K o** rund, Verhalten gegen Wasser unter Druck 141, gegen Kaliwasserglas 142, gegen Natronwasserglas 143 (St. J. Thugutt).
- K** rystalle, Fortpflanzung der Wärme in denselben (Ed. Jannetaz) 110 R.
- K** rystallform, Nichtabhängigkeit derselben von der Substitution des Sauerstoffs durch Fluor in Oxyfluoriden des Molybdäns 30 (Fr. Mauro).
- K** upfer, Einfluss auf den Sauerstoffgehalt des Bleis (Lunge und Schmid) 459.
 — Nachweis geringer Mengen von Blei in demselben (Frank L. Teed) 475 R.
- K** upfer, Verhalten gegen Phosphor (Granger) 472 R.
- K** upferfluorid, Doppelverb. desselben mit Molybdändioxydifluorid 25, mit Molybdänmonoxytrifluorid 27 (Fr. Mauro), mit Zinnfluorid, Titanfluorid, Siliciumfluorid, Wolframoxydifluorid, Nioboxytrifluorid (Marignac) 30 C.
- K** upferfluorür, Darst. nach Berzelius 30 C, Versuche der Darstellung nach Mauro 31, Nichtexistenz 33.
- K** upferfluoxymolybdät, Darst. 25, Krystallf. 26, Eigenschaften 26 (Fr. Mauro).
- K** upferhydroxyd, Beständigkeit (Tommasi) 197 C, (Harms) 200 C, Zusammensetzung des frischgefällten Hydrates (Spring und Lucion) 199, Beständigkeit in Salzlösungen 204, Einwirkung von Kali- und Natronlauge auf die Entwässerung 207, von Salzlösungen auf dieselbe, 209.
 — Einwirkung auf die Salze der Halogenwasserstoffsäuren (Spring u. Lucion) 218.
- K** upferoxydhydrat und basische Verbindungen desselben, Entwässerung bei Gegenwart von Wasser (W. Spring und M. Lucion) 184.
 — Einwirkung auf Bromkalium 211, Chlorbarium 212, Chlorkalium 210, Chlornatrium 209, Chlorzink 213, Jodkalium 211, Kaliumnitrat 215, Magnesiumsulfat 213, Mangansulfat 214 (Spring und Lucion).
- K** upferoxydoxydulbromür (Spring und Lucion) 211.
- K** upferoxydoxydulchlorür (Spring und Lucion) 218.
- K** upferoxydoxyduljodür (Spring und Lucion) 212.
- K** upfersulfat, Verwittern desselben (Baubigny und Péchard) 271 R.

L.

Laboratoriumsversuche, chemische (A. von Kalesinszky) 264 R.

- Legierungen**, mikrographische Analyse (G. Guillemin) 274 R.
- Leitfähigkeit von Lösungen** beeinflusst durch kleine Mengen von Nichtleitern (Rich. J. Holland) 463 R.
- **Umwandlung in Analoim** (St. J. Thugutt) 137.
- Leucit-Nephelingrouppe** (C. Rammelsberg) 277 R.
- Leuchtgas**, Stickstoffgehalt desselben (E. Davis) 276 R.
- **Untersuchung auf Cyan** (H. Drehschmidt) 477 R.
- Licht**, Absorption durch Natriumdampf (Merkelbach) 265 R.
- Lithionnephelin**, Nichtdarstellbarkeit nach Thugutt 116; indirekte Darstellung nach Heumann 116 C.
- Lithiophylit**, Lithiongehalt 117 C.
- Lithium**, Vorkommen in kalihaltigen Silikaten (Thugutt) 117, (Bunsen und Kirchhoff) 117 C.
- Lithiumchlorid**, Doppelverbindungen mit Manganchloriden (A. Chassevant) 267 R.
- Lithiumtetrachloridmonojodid** (Wells, Wheeler und Penfield) 259.
- Lösung und Pseudolösung** (H. Picton und S. E. Linder) 109 R.
- Lösung**, Änderung der Leitfähigkeit durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters (Rich. J. Holland) 463 R.
- **feste**. Ein Fall derselben (E. A. Schneider) 461 R.
- Lösungen**, schwache; kryoskopisches Verhalten derselben (S. U. Pickering) 464 R.
- Lösungswärme von Gasen** in Flüssigkeiten (S. U. Pickering) 463 R.
- M.**
- Magnesit**, (F. Bleichsteiner) 277 R
- Magnesium**, basische Sulfate desselben (St. J. Thugutt) 149.
- **Verwendung** (J. F. Schuster) 274 R.
- Magnesiumchlorid**, Trennung von Kalium- und Natriumchlorid durch Amylalkohol (R. B. Riggs) 474 R.
- Magnesiumnephelinhydrat**, Verhalten zu Magnesiumsalzen (Lemberg) 119 C.
- Magnesiummochlorid-Dijodid** (Filhol) 255 C.
- Magnesiumsulfat**, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 216.
- Magnus'sches Salz**, neues Isomeres desselben (Alfonso Cossa) 182.
- Manganchloride**, Doppelverbindungen mit Chlorlithion (A. Chassevant) 267 R.
- Manganoxysalze**, neue (Oxalate), (A. Lumière u. A. Seyewetz) 269 R.
- Mangansodalith** (St. J. Thugutt) 117.
- Mangansulfat**, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 214.
- Mangansulfid**, Darstellung (G. Denigès) 467 R.
- Mesobromatsodalith** (St. J. Thugutt) 75.
- Mercurizinkcyanid** (W. R. Dunstan) 470 R.
- Metalle**, elektrolytische Trennung nach neuer Methode (H. Freudenberg) 476 R.
- **Verhalten zu Salpetersäure** (Cl. Montemartini) 468 R., 469 R.
- **Verhalten zu Stickoxyd** (P. Sabatier und J. B. Senderens) 111 R., 266 R.
- **der alkalischen Erden**, Verhalten ihrer Amalgame gegen Stickstoff und Kohlenstoff (M. L. Maquenne) 111 R.
- Metallhydrosulfide**, (S. E. Linder u. H. Picton) 110 R.
- Metalloxyde**, Verhalten zu Stickoxyd (J. B. Senderens) 111 R., 265 R. (P. Sabatier u. J. B. Senderens) 266 R.
- Metallsulfate**, Verwittern derselben (Baubigny und Péchard) 271 R.
- Metaphosphate**, Konstitution

- (C. Friedheim) 382, (C. Blomstrand) 367 C.
- M**ethode, luftthermometr., zur Best. des Siedepunktes schwerflüchtiger Verbindungen (Fr. Freyer und V. Meyer) 5.
- M**ethoden, graphische, deren Anwendung bei chemischen Studien (A. Bourgougnon) 461 R.
- M**ineralquelle, eisen- und schwefelsäurehaltige (von Roufaque i. d. Pyrenäen) (J. Ch. Essner) 277 R.
- M**ineralwässer, (P. Parmentier) 479 R.
- Analyse der Kärntner Römerquelle (A. Jolles) 480 R.
- Gehalt an Thonerde (F. Parmentier) 276 R., eisenhaltige (J. Riban, F. Parmentier) 277 R.
- M**olekularvolumina gelöster Stoffe (J. Traube) 461 R.
- M**olybdänoxyfluorid u. Nichtexistenz des Kupferfluorids (Francesco Mauro) 25.
- M**olybdänoxytrifluorid-Kupferfluorid, Darst. 27, Krystallform 28, Verhalten 29 (Fr. Mauro).
- M**olybdänoxytrifluorid-Zinkfluorid, Darst. 33, Krystallf. und Verh. 34 (Fr. Mauro.)
- M**olybdänsäure, Verhalten gegen Monokaliumarsenat 329, gegen Arsensäure 349, gegen Dikaliumarsenat 354, gegen Trikaliumarsenat 356, Verhalten gegen Natriumarsenate 357 (C. Friedheim und F. Mach).
- M**olybdänvanadate, Bildung und Zusammensetzung (C. Friedheim) 317, 318, 376.
- M**olybdate, saure, Doppelsalze mit Arsenaten (C. Friedheim) 376.
- M**olybdatojodate (C. Blomstrand) 366 C.
- M**olybdatsodalith (St. J. Thugutt) 87 C.
- M**uscovit, Lithiongehalt 117 C.
- N**.
- N**atriumchlorid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring u. Lucion) 206.
- Trennung von Magnesiumchlorid durch Amylalkohol (R. B. Riggs) 474 R.
- N**atriumdampf, Asorption des Lichtes durch denselben (Merkelbach) 265 R.
- N**atriumseisensulfid, Entstehung auf nassem Wege (St. J. Thugutt) 146, Vorkommen im Nosean (Vogelsang) 146 C.
- N**atriumhypobromit, anormale Färbung der Lösung (G. Denigès) 467 R.
- zur Reinigung von Phosphor (G. Denigès) 466 R.
- N**atriumphosphat, Herstellung, (G. Watson) 274 R.
- N**atriumsulfit, saures, Verhalten gegen Jod (R. Otto) 475 R.
- N**atriumtetrachloridmonojodid (Wells, Wheeler u. Penfield) 258, 263.
- N**atronnephelin (Dölter) 68 C., (Gmelin) 68 C., Fouqué u. Levy) 68 C., Molekulargewicht nach Silber 69 c., Darst. nach Gorgeu 69 C.
- Begünstigung der Krystallisation desselben durch die höheren Fettsäuren (St. J. Thugutt) 103.
- N**atronnephelinhydrat, Darstell. nach Lemberg 67, Krystallform 67, Eigenschaften 68 (St. J. Thugutt).
- N**atronsalze, Addition derselben zu Mineralien (Lemberg) 65 C.
- N**ichtleiter, Einfluss auf Leitfähigkeit von Lösungen (Rich. J. Holland) 463 R.
- N**ickel, Atomgewichtsbestimmungen desselben, (Gerhard Krüfs und F. H. Schmidt) 235; aus fraktioniertem Nickeltetrakarbonyl 243 ff.; nach L. Mond, C. Langer u. Fr. Quinke 252 C.; nach Schützenberger 254 C.
- Gehalt an alkalisch reagierender

- Substanz Winkler, Krüß und Benoit, 238.
- Nickel, Nachweis bei Gegenwart von Kobalt L. Lafay 475 R.
- Untersuchungen über dasselbe M. Lachaud u. Ch. Lepierre 472 R.
- und Kobalt, Untersuchungen über dieselbe Doppelsulfate, Ch. Lepierre u. M. Lachaud; 270 R.
- Verhalten zu Natriumgoldchlorid (Winkler) 237 C.
- Nickelcarbonyl Berthelot 270 R.
- Oxydation desselben/Berthelot, 270 R.
- Nickelchlorid, Verhalten beim Erhitzen im Wasserstoffstrome P. Schützenberger, 253 C.
- Nickelfluorid, wasserfreies C. Poulenc; 472 R.
- Nickelfluoride, wasserfreie, kristallisierte C. Poulenc 112 R.
- Nickelkaliumfluorid C. Poulenc; 472 R.
- Nickeloxyd, Verhalten beim Erhitzen (Schützenberger) 254 C.
- Nickeltetrakarbonyl, Darstellung Krüß und Schmidt) 242.
- Niederschlagsmembrane, Permeabilität (G. Tammann) 462 R.
- Nioboxytrifluorid - Kupferfluorid (Marignac) 30 C.
- Nitrate, basische, Verhalten gegen Wasser (G. Rousseau u. G. Tite) 268 R.
- jodometrische Bestimmung (F. A. Gooch und H. W. Gruener) 475 R.
- Nitratsodalith, nach Lemberg 89 C., nach Thugutt 89.
- Nitrite, Verhalten derselben in alkalischer Lösung (Lunge) 19 C.
- Nitrometalle (P. Sabatier und J. B. Senderens) 271 R.
- Nosean, Verhalten gegen Wasser (St. J. Thugutt) 146.

O.

- Oberflächenspannung des Wassers in Beziehung zur Temperatur Boris Weinberg) 461 R.
- von Flüssigkeiten in Be-

- ziehung zur chemischen Zusammensetzung C. E. L. barger 461 R.
- Obsidian, Verhalten gegen Wasser bei 200° St. J. Thugutt 151.
- Orthoklas, Lithiumgehalt 117 C.
- Oxalatsodalith St. J. Thugutt 146
- Oxydationsketten W. D. Bancroft 463 R.
- Oxyfluoride, Verhalten gegen Wasserstoffsperoxyd A. Piccini

P.

- Palladium, Atomgewicht (G. H. E. ley und Th. Lamb) 474 R.
- Paragonit, Lithiongehalt 117 C.
- Pentahalogenverbindungen • Alkalimetalle H. L. Wells, L. Wheeler, S. L. Penfield 255 C.
- Perchloratsodalith (St. J. Thugutt) 77.
- Permeabilität v. Niederschlagsmembranen G. Tammann 462
- Permolybdänsäure, Bildungswärme E. Péchard 265 R.
- Permolybdate E. Péchard 111 C.
- Bildungswärme E. Péchard 263 C.
- Petalit, Lithiongehalt 117 C.
- Pflanzen, Gehalt an Kieselsäure (Berthelot u. André) 276 R.
- Pflanzenerde, Schwefelgehalt, (Berthelot u. André) 276 R.
- Oxydation (Berthelot u. André) 277
- m-Phenylendiamin, Aufbewahrung der zum Nachweis von Nitriten und Wasserstoffsperoxyd bestimmten Lösung (G. Denigès) 476 R.
- Phenylhydrazin, anorganische Derivate desselben (A. Michaelis) 266 R.
- Phosphate, Fällung durch Ammoniummolybdat (B. Moreau) 474 R.
- arsenreiche, Verarbeitung (L. Schucht) 275 R.
- Phosphatsodalith (Lemberg, Thugutt) 90.
- Phosphor, schwarzer (J. Flückiger) 466 R.

- Phosphor**, Verhalten gegen Kupfer (Granger) 472 R.
- Reinigung mit Natriumbypobromit (G. Denigès) 466 R.
 - Modifikation des toxikologischen Nachweises desselben nach der Methode von Blondlot und Dusart (G. Denigès) 474 R.
- Phosphormolybdate**, Konstitution (C. Friedheim) 401.
- Phosphorpladiumverbindungen** (E. Fink) 272 R.
- Phosphorsäure**, reine, Herstellung (G. Watson) 274 R.
- Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach der Molybdänmethode, (H. Neubauer) 45, Fehler, die hierbei eintreten, (H. Neubauer) 49.
 - Fällung nach Peitzsch, Rohn und P. Wagner 47 C.
 - Fällung nach Abesser, Jani und Märcker 47 C.
 - volumetrische Bestimmung (Matteo Spica) 476 R.
 - Gehalt der ostpreussischen Ackererden (Köhler) 479 R.
- Phosphorstickstoffbromür** (A. Besson) 266 R.
- Phosphorwolframate**, Bildungsweise (C. Scheibler) 315 C., Darstellung: (Gibbs) 316 C., (Kehrmann) 316 C.
- Pipetten**, Kalibrirungsmethode derselben (F. Clowes) 273 R.
- Platin**, reines; Herstellung (F. Mylius und F. Förster) 272 R.
- Trennung von Iridium (M. Antony) 474 R.
 - Iridium s. Thermoelektrische Paare.
- Platinmetalle**, Schmelzbarkeit (E. Matthey) 474 R.
- Atomgewichte (K. Seubert) 236 C.
- Platin-Rhodium**, s. Thermoelektrische Paare.
- Platinsalze**, stickstoffhaltige (M. Vèzes) 272 R.
- Platinverbindungen**, basische (Alfonso Cossa) 182.
- Platososemiäthylaminchlorid** - **Platosodiaminchlorid** (Alf. Cossa) 192.
- Platososemiäthylaminchlorid** - **Platosodipyridinchlorid** (Alf. Cossa) 193.
- Platososemiaminchlorid** - **Platosodiäthylaminchlorid** (Alfonso Cossa) 187.
- **Platosodipyridinchlorid** (Alfonso Cossa) 183.
- Platososemipyridinchlorid** - **Kaliumchlorid** (Alf. Cossa) 189.
- **Platosodiäthylaminchlorid** (Alf. Cossa) 192.
 - **Platosodiaminchlorid** (Alfonso Cossa) 188.
 - **Platosodipyridinchlorid** (Alf. Cossa) 189.
- Polarisationskolorimeter** (H. Krüfs) 465 R.
- Polarisationsphotometer**, Spalt-einrichtung derselben, um auch ohne Achromatisierung der Kalkspatprismen vollständige Achromasie der Grenzlinie zu erhalten (S. Czapski) 265 R.
- Pseudolösungen** (H. Picton u. S. E. Linder) 109 R.
- Pyritabbrände**, Bestimmung ihres Schwefelgehaltes (G. Lunge) 275 R.
- Verwendung zur Fabrikation von Eisensalzen (A. u. P. Buisine) 275 R.
- Q.**
- Quecksilberbromid**, Siedep. (Fr. Freyer u. V. Meyer) 4.
- Quecksilberchlorid**, Siedep. (Fr. Freyer u. V. Meyer) 4.
- Quecksilberluftpumpe** z. Heben des Quecksilbers in den verschiedenen Arten von Quecksilberluft-pumpen (F. J. Smith) 476 R.
- Quecksilberphosphür** (Granger) 267 R., 470 R.
- R.**
- Reinigungsmassen des Leucht-gases**; Untersuchung auf Cyan (H. Drehschmidt) 477 R.

- Rhoda**n**baryum, Krystallwasser-
gehalt (S. Tscherniac) 467 R.
- Rhodiumammoniumchloronitrat
(Leidié, Wilm) 54.
- Rhodiumbasen, Konstitution 279,
Konstitution 269 R, 279, (S. M.
Jørgensen).
- Rhodiumchlorid, Doppelsalze mit
Ammonchlorid nach Leidié 52 C,
nach Wilm 58 C.
- Rhodiumsalze (Th. Wilm) 51.
- Rhodosochromsalze s. Chrom-
ammoniakverbindungen.
- Rohrzuckerproduktion, anorga-
nische Bestandteile derselben (Alberti
und Hempel) 477 R.
- Roscoelith, Lithiongehalt 117 C.
- Roussin's Salz, Studien über das-
selbe (L. Marchlewski und J. Sachs)
175.
- (eisenheptanitrososulfosaures Ka-
lium) Darstellung nach Roussin 175 C,
Rosenberg, Porczynski, Pawel 176 C,
Zusammensetzung 177, 178, Reini-
gung nach Marchlewski und Sachs
179, Konstitution nach Michaelis
180 C, Molekulargewicht nach Raoult's
Methode (L. Marchlewski u. J. Sachs)
180.
- Rubidium, Chloraurate und Brom-
aurate (Wells, Wheeler und Penfield)
467 R.
- Rubidiumbromid-Auribromid
(Wells, Wheeler und Penfield) 304.
- Rubidiumchlorid, Verbindungen
mit 1 Mol. Jodsäure 441 C,
Krystallform 447.
- — mit 2 Mol. Jodsäure 442
(Wheeler und Penfield).
- Rubidiumchlorid-Aurichlorid
(Wells, Wheeler und Penfield) 304.
- Rubidiumdichloridtrijodid
(Wells, Wheeler und Penfield) 257.
- Rubidiumjodat (Wheeler und Pen-
field) 436.
- saures (Wheeler und Penfield) 438.
- Rubidiumjodid (Di-) - Silberjodid
(Wells, Wheeler und Penfield) 301.
- S.**
- Salpetersäure, Einwirkung auf Zink
(Cl. Montemartini) 468 R, auf Metalle
(Cl. Montemartini) 468, 469 R.
- Salpetrige Säure, Verhalten zu
Salpetersäure (L. Marchlewski) 18,
(Montemartini) 18 C.
- Verhalten zu salpetriger Säure
(L. Marchlewski) 18, (Montemartini)
18 C.
- Salze, alkalische, Verhalten gegen
Indikatoren (A. H. Allen) 475 R.
- Best. der elektrolytischen Disso-
ziation aus der Löslichkeit, (Arth.
A. Noyes) 108 R.
- gefärbte; elektrolytische Dissozia-
tion und Absorptionsvermögen (G.
Magnanini) 464 R.
- komplexe, Definition nach Ost-
wald 314 C; Herstellung nach
Finkener 316 C.
- mit Molybdänsäure als Basis nach
Berzelius 323 C.
- neutrale, Verhalten gegen Indika-
toren (A. H. Allen) 475 R.
- Verhalten gegen Glas (F. Förster)
478 R.
- Salzlösungen, siedende, Temperatur
der Dämpfe derselben (Sakurai Joji)
110 R.
- Salzpaare, Löslichkeitskurve solcher,
die sowohl Doppelsalz als Misch-
krystalle bilden bes. von Salmiak
und Eisenchlorid (H. W. Bakhuis-
Roozeboom) 461 R.
- Salzsäuregas, trockenes; Ver-
halten zu Doppelspat (R. E. Hughes
und F. R. L. Wilson) 467 R.
- Säuren, Affinitätsgrößen derselben
(Eug. Lellmann u. Joh. Schliemann)
264 R.
- komplexe anorganische (F. Kehr-
mann u. M. Freinkel) 472 R.
- mehrbasische (W. Ostwald) 109 R.
- Verhalten gegen Indikatoren (A. H.
Allen) 475 R.

- Sauerstoff**, Bestimmung des in Wasser gelösten (M. A. Adams) 1 10 R.
- flüssiger, Spektrum und Refraktionsindices (Liveing und Dewar) 4 64 R.
- komprimierter, Anwendung in der kalorimetrischen Bombe (Berthelot) 2 65 R.
- Sauerstoffgas**, Fabrikation (F. Fanta) 274 R.
- Schlacke**, Bestimmung in Schmiedeeisen (A. E. Barrows u. Th. Turner) 477 R.
- Schmiedeeisen**, Schlackenbestimmung (A. E. Barrow und Th. Turner) 477 R.
- Schwefel**, Bestimmung in Kohlen und organischen Substanzen (W. Hempel) 276 R.
- Bestimmung und Bindung in der Pflanzenerde (Berthelot u. André) 276 R.
- Bestimmung in Pyritabbränden (G. Lunge) 275 R.
- Einwirkung desselben bei Gegenwart von Wasser auf die Salze mehrbasischer Säuren (J. B. Senderens) 264 R.
- Siedepunkt, nach dem Luftthermometrischen Verfahren ermittelt (Fr. Freyer u. V. Meyer) 5.
- Trennung vom Roheisen (Ball u. Wingham) 275 R.
- unlöslicher (W. Schmitz-Dumont) 465 R.
- Schwefelaluminium**, Bildung (A. H. Bucherer) 268 R.
- Schwefelbestimmung** (F. P. Treadwell) 474 R.
- Schwefelblumen**, Verhalten gegen schweflige Säure (A. Colefax) 110 R.
- Schwefelsäure**, Amid und Imid derselben (Wilh. Traube) 466 R.
- Bestimmung neben Tetrathionsäure (Topf, Meineke) 162.
- Betriebsresultate bei Konzentration derselben in Glasretorten (F. Lüty) 273 R, (G. Lunge) 273 R.
- Schwefelsäure**, Bildung durch brennendes Leuchtgas (E. Priwoznik) 466 R.
- Gewichtsanalyse derselben (M. Ripper) 36.
- Titration durch Barythydrat (H. Droop-Richmond) 475 R.
- Schwefelsäure-Prozess**, Neue Theorien desselben (W. R. Potter) 466 R.
- Schweflige Säure**, Einwirkung auf Schwefelblumen (A. Colefax) 110 R.
- Verhalten zu Jodcyan (E. v. Meyer) 157 C.
- Selenatsodalith** (St. J. Thugutt) 86.
- Selenitsodalith** (St. J. Thugutt) 80.
- Siedepunkt**, Bestimmung desselben nach der luftthermometr. Methode bei schwerflüchtigem Körper (Fr. Freyer u. V. Meyer) 5.
- Siedepunkte** von anorganischen Halogenverbindungen (Fr. Freyer u. V. Meyer) 1.
- Silber**, Doppelhalogenide mit Alkalimetallen (Wells, Wheeler u. Peufield) 467 R.
- kolloidales (E. A. Schneider) 473 R.
- Silberhaloid-Moleküle**, Aufspaltung durch mechanische Kraft (C. Lea) 473 R.
- Silbersulfidsodalith** (Heumann, Szilasi) 118 C.
- Silberoxyd**, Bestimmung und Entwässerung (M. Carey-Lea) 449, 473 R.
- Siliciumfluorid - Kupferfluorid** (Marignac) 130 C.
- Siliciumtetrachlorid** (Gust. Rauter) 268 R.
- Silikate**, Verhalten gegen Reagenzien verschiedener Konzentration (St. J. Thugutt) 133.
- Soda**, kaustische; wechselnde Zusammensetzung in demselben Fasse (J. Watson) 274 R.
- Sodalithe**, Metamerien derselben

- (St. J. Thugutt) 119, Konstitution derselben 123 C.
- Sodalith, Verhalten gegen Calciumchlorid (St. J. Thugutt) 121.
- Verhalten in der Weifsglut (St. J. Thugutt) 124.
- Sordawalit, Verhalten gegen Wasser (St. J. Thugutt) 155.
- Spektroskopische Messungen nach Interferenz-Methoden (A. Michelson) 465 R.
- Stärke, Verhalten gegen Jod (G. Rouvier) 112 R.
- Stahl, Bestimmung des Chromgehaltes (J. Clark) 275 R.
- Steinkohle zur Verhüttung von Bleierzen (G. Kroupa) 215 R.
- Wärmeverbrauch bei der Destillation (H. von Jüptner) 477 R.
- Stickstoffdioxyd, Eigenschaften (P. Sabatier und J. B. Senderens) 271 R.
- flüssiges, Dissoziation desselben (W. Ostwald) 110 R.
- Stickstoffgehalt des Leuchtgases (E. Davis) 276 R.
- Stickstoffsauerstoffverbindungen, Zersetzung in salpetersaurer Lösung (A. Montemartini) 465 R.
- Stickstoffwasserstoffsäure, Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 265 R.
- Synthese (Wilh. Wislicenus) 465 R.
- Stickoxyd, Verhalten zu Metalloxyden (J. B. Senderens) 265 R.
- Verhalten zu Metallen und Metalloxyden (P. Sabatier u. J. B. Senderens) 266 R.
- , Einwirkung desselben auf Metalle und Metalloxyde (P. Sabatier u. J. B. Senderens) 111 R.
- Stickoxydul, Refraktionsindices (Liveing und Dewar) 464 R.
- Strontian-nephelin (St. J. Thugutt) 118.
- Strontiumsalze, Befreiung von Baryum (Adrian u. Bougarel) 479 R.
- Strontiumsalze, Gehalt an Calcium und Strontium (L. Barthe) 479 R.
- Studien, mineralchemische (St. J. Thugutt) 65, 113.
- Sulfatsodalith, Bildung nach Lemberg 81 C., nach Friedel 82 C., nach Thugutt 82.
- Verhalten gegen Kalikarbonat (St. J. Thugutt) 139.
- Sulhydratsodalith (St. J. Thugutt) 94.
- Sulfidsodalith (St. J. Thugutt) 94.
- Sulfitsodalith (St. J. Thugutt) 80.
- Sulfoferrite, Bildung 145, Reaktionen (St. J. Thugutt) 149.

T.

- Tetrathionsäure, Bestimmung neben Schwefelsäure (Topf, Meineke) 162.
- Thallosulfit (K. Seubert und M. Elten) 434.
- Thermodynamik der elektrolitischen Dissoziation (J. J. van Laar) 463 R.
- Thermoelektrische Paare aus Platin-Iridium und Platin-Rhodium (C. Barns) 463 R.
- Thonerde in Mineralwässern (F. Parmentier) 276 R.
- Titanfluorid-Kupferfluorid (Maignac) 30 C.
- Triphylin, Lithiongehalt 117 C.
- Turmalin, Lithiongehalt 117 C.

U.

- Übermolybdänsäure, (E. Péchard) 260 R.
- Überschwefelsäure und deren Salze (Berthelot) 266 R.
- Ultramarin, Konstitution nach Knapp, Breunlin, Heumann 95 C., nach St. J. Thugutt 94 ff.
- Unterphosphorsäure, einige Salze (Li, Th, Ba, Mg, Be), derselben (C. Rammelsberg) 266 R.
- Untersuchungen, photometrische (O. Lummer und E. Brodhun) 264 R

V.

- V**anadatsodalith (St. J. Thugutt) 21.
Vanadintrifluoride (A. Piccini und G. Giorgis) 471 R.
Vanadiumarsenate, Konstitution (C. Friedheim) 319 C.
Vanadiumkaliumsulfat Konstitution (C. Friedheim) 320 C.
Vanadiumphosphate, Konstitution (C. Friedheim) 319 C.
Vanadiumpyrosulfat, Konstitution (C. Friedheim) 320 C.
Verbindungsgewicht, rationelle Methode zur Bestimmung desselben (H. Remmler) 222.
Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären; Abhängigkeit derselben von der Schwere des die Atmosphäre bildenden Gases (Luft, Wasserstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, Jodwasserstoff) 8, 9—13. Dieselbe bestimmt bei Anwendung von Dämpfen 9, (Äther, Alkohol, Methylalkohol, Perchlormethan, Jodäthyl) 15—17. Apparat zur Ausführung dieser Bestimmungen 14 (R. D. Phookan.).

W.

- W**asser, ägyptische (H. Droop-Richmond) 480 R.
Wärme, Fortpflanzung in Krystallen (Ed. Jannetaz) 110 R.
Wagenkonstruktionen nach J. Nemetz (B. Pensky) 273 R.
Wasser, Ammoniakbestimmung und Entfernung organischer Substanz J. B. Colemann) 274 R.
— Bestimmung des darin gelösten Sauerstoffs (Adams, M. A.) 110 R.
— Zusammensetzung und das Volumgesetz von Gay-Lussac (A. Leduc) 265 R.
Wassergas, Versuch der Darstellung (R. Lüpke) 264 R.
Wasserstoff, Linienspektrum (G. D. Liveing) 464 R.
— Occlusion durch Blei (Shields, Frankland, Streintz) 452 C.

- zweites oder zusammengesetztes Spektrum von A. Hasselberg und Struktur desselben (Ant. Grünwald) 464 R.
Wasserstoffsperoxyd, Einwirkung desselben auf Fluoride und Oxyfluoride (A. Piccini) 21.
— Molekulargewicht und Lichtbrechungsvermögen (G. Carrara) 464 R.
Wichtisit, Verhalten gegen Wasser und Natriumkarbonat (St. J. Thugutt) 154.
Wismutbromid, Siedepunkt nach V. Meyer und Krause 4 C.
Wismutchlorid, Siedepunkt (Fr. Freyer und V. Meyer) 4.
Wolframatsodalith (St. J. Thugutt) 88.
Wolframoxydifluorid - Kupferfluorid (Marignac) 30 C.
Wolframvanadate, Bildung und Zusammensetzung (C. Friedheim) 317 C, 318 C, 376 C.

Z.

- Z**ink, basische Sulfate desselben (St. J. Thugutt) 149.
Zinkchlorid, Einwirkung auf Kupferoxydhydrat (Spring und Lucion) 213.
Zinknitrate, basische (J. Riban) 111 R.
Zinknitrat, basisches; Darstellung (A. Terreil) 267 R.
Zinksulfid, Darst. (G. Denigès) 467 R.
Zinnbisulfidsodalith (Heumann, Szilasi) 118 C.
Zinnbromür, Siedepunkt; nach Carnelley u. Williams 1 C.; nach Freyer u. V. Meyer 4; Darstellung im Großen aus Bromwasserstoff und Zinn 2; Bestimmung des Siedepunktes 3; Verhalten der Lösung beim Eindampfen nach Löwig 2 C.
Zinnchlorür, Siedepunkt (Biltz u. V. Meyer) 1 C.
Zinnfluorid - Kupferfluorid (Marignac) 30 C.

Autorenregister.

Herausgegeben von C. FRIEDHEIM, Berlin.

R = Referat, C = Citat.

A.

- Abesser, Jani u. Märcker, Fällung der Phosphorsäure 47 C.
- Abrahall, J. L. Hoskyns, Atomgewicht von Bor 470 R.
- Adams, M. A., Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff 110 R.
- Adrian und Bougarel, Technischer Vorgang zur direkten Trennung des Baryts von Strontiumsalzen 479 R.
- Alberti und Hempel, Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohzuckerprodukten 477 R.
- Allen, Alfred H., Neutralitätszustand 475 R.
- Amagat, E. H., Über die Dichte verflüssigter Gase und ihrer gesättigten Dämpfe und über die Konstanten des statischen Punktes der Kohlensäure 110 R.
- André s. Berthelot.
- Angeli, Angelo, und Boeris, Giovanni, Über d. Einfluss der elektrolitischen Dissoziation auf die Zusammensetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung 462 R.
- Antoine, Ch., Gesamtwärme der Dämpfe 265 R.
- Antony, M., Trennung des Platins vom Iridium 474 R.
- Arrhenius, Sv., Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen 462 R.
- ### B.
- Bäckström, Konstitution des Sodoliths 123 C.
- Bailey, G. H., und Lamb, Th., Atomgewicht des Palladiums 474 R.
- Baker, H. B., Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber 473 R.
- Bakhuis-Roozeboom, H. W., Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak und Eisenchlorid 461 R.
- Ball und Wingham, Trennung des Schwefels vom Roheisen durch Alkalien 275 R.
- Balland, Aluminium 274 R.
— Verwertbarkeit von Aluminium 479 R.
- Bancroft, W. D., Über Oxydationsketten 463 R.
- Barrows, A. E. u. Turner, Th., Bestimmung der Schlacke im Schmiedeeisen 477 R.
- Barthe, L., Über die Gegenwart des Baryums und Calciums in Strontiumsalzen des Handels, bes. im Strontiumbromid 479 R.
- Barthel, G., Spiritus-Bunsenbrenner, 476 R.
- Batelli, A., Thermische Eigenschaften der Dämpfe 265 R.
- Baubigny, H., u. Péchard, E., Über das Verwittern des Kupfersulfates und einiger anderer Metallsulfate 271 R.
- Berg, Chromatojodate 366 C.
- Bergemann, Konstitution des Sodoliths 123 C.
- Berthelot, Anwendung von komprimiertem Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe 265 R.
— Einige neue Beobachtungen über die Anwendung der kalorimetrischen Bombe 265 R.
— Oxydation des Nickelcarbonyls 270 R.
— Über das Nickelcarbonyl 270 R.

- Berthelot, Untersuchungen über die
Überschwefelsäure und ihre Salze
266 R.
- Berthelot u. André, Bestimmung
u. Bindung des Schwefels in der
Pflanzenerde 276 R.
- Spontane Oxydation der Humus-
säure und Pflanzenerde 276 R; Kiesel-
säure in den Pflanzen 276 R.
- Unters. über Humussubstanzen 276
R., Kalorimetr. Unters. der Humus-
säure aus Zucker 276 R.
- Berthelot u. Matignon, Bildungs-
wärme des Hydrazins und der Stick-
stoffwasserstoffsäure 265 R.
- Besson, A., Über ein Stickstoff-
phosphorbromür 266 R.
- Bettendorf u. von Lasaulx, Natur
des Ardennits 117.
- Berzelius, Konstitution des Sodaliths
123 C.
- Salze mit Molybdänsäure als Basis
323 C.
- Biltz, H., Über die Gasdichte der
Halogenwasserstoffsäure bei niederer
Temperatur 463 R.
- Biltz und V. Meyer, Siedepunkt des
Zinnchlorürs 1 C.
- Bleichsteiner, F., Über Magnesit
277 R.
- Blomstrand, C., Molybdatjodate 366
C., Konstitution 369, Metaphosphate,
Jodate, Konstitution 367 C.
- Konstitution des Alauns 321 C.
- Boeris, G., s. Angeli, A.
- du Bois, H., Intensivnatronbrenner 265
R.
- Bougarel s. Adrian.
- Boullay, Kaliumjodid (Di-) — Silber-
jodid 301 C.
- Bourgougnon, A., Anwendung gra-
phischer Methoden bei einigen che-
mischen Studien 461 R.
- Brunemann, A. A., Bürettenhalter
476 R.
- Breunlin, Konstitution des Ultra-
marins 95 C.
- Brodhun, E., s. Lummer, O.
- Brögger, Konstitution des Sodaliths
123 C.
- Brügelmann, Reinigung des bei der
Bestimmung der Schwefelsäure er-
haltenen Baryumsulfates 37 C.
- Bucherer, A. H., Über die Bildung
von Schwefelaluminium 268 R.
- Buisine, A. und P., Verwendung des
gerösteten Pyrits zur Fabrikation
von Eisensalzen 275 R.
- Bunsen und Kirchhoff, Lithium-
gehalt der Silikate 117 C.
- Bunsen, Reinigung des bei der Be-
stimmung der Schwefelsäure erhal-
tenen Baryumsulfates 37 C.
- Bunte, Wertbestimmung der Kohle
276 R.
- Burns, C., Thermoelektrische Paare
aus Platin-Iridium u. Platin-Rhodium
463 R.
- C.
- Carnelley, Flüchtigkeit des Bleis
455 C.
- Carnot, A., Zusammensetzung fossiler
Knochen und wechselnder Fluor-
gehalt geologischer Schichten 274 R.
- Carrara, G., Molekulargewicht und
Lichtbrechungsvermögen des Wasser-
stoffsperoxyds 464 R.
- Causse, H., Löslichkeit von Antimon-
chlorür in konzentrierten Lösungen
von Chlornatrium 471 R.
- Chassevant, A., Doppelchlorüre aus
Chlorlithium und den Chlorüren der
Mangangruppe 267 R.
- Clark, Methoden zur Bestimmung von
Chrom in Ferrochrom und Stahl
275 R.
- Clarke, Hydronephelin 68 C.
- Konstitution des Sodaliths 123 C.
- Clowes, F., Kalibrierungsmethode für
Pipetten 273 R.
- Colefax, A., Über die Einwirkung
von schwefliger Säure auf Schwefel-
blumen 110 R.
- Colemann, J. B., Über die geeignete

- Form von Destillationsretorten zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser und zur Befreiung des Wassers von organischer Substanz 274 R.
- Colemann, J. B., und Granger, J. D., Volumetr. Bestimmung von Calciumphosphat mittelst Uranlösung 274 R.
- Collan, Uno, Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse 762 R.
- Cossa, Alfonso, Über eine neue Reihe von basischen Platinverbindungen 182.
- Cramer, C., Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure 268 R.
- Czapski, S., Einrichtung der Spalten an Polarisationsphotometern zur vollständigen Achromasie der Grenzlinie 265 R.
- D.**
- Dagger, J. H. J., Fabrikation und Handelswert von Aluminium 274 R.
- Davis, G., Stickstoff im Leuchtgas 276 R.
- Debray, Arsenmolybdate 325 C.
- Delépine, Über alkoholische Lösungen von Ammoniak 465 R.
- Demuth, Dampfdichtebest. in Wasserstoffatmosphäre 7 C.
- Denigès, G., Aufbewahrung der Lösungen von Phenylendiamin, welche zum Nachweis von Nitriten und Wasserstoffsuperoxyd dienen 476 R.
- Darstellung von Zink-, Mangan- u. Cadmiumsulfid 467 R.
- Die Ursache anormaler Färbungen von Natriumhypobromidlösungen in gewissen Glasgefäßen 467 R.
- Reinigung von Phosphor mit Natriumhypobromid 466 R.
- Über eine Modifikation des toxikologischen Nachweises von Phosphor nach der Methode von Blondlot und Dusart 474 R.
- Dewar, s. Liveing.
- Dölter, Natronnephelin 68 C.
- Drehschmidt, H., Bestimmung des Cyans in Reinigungsmassen und Leuchtgas 477 R.
- Droop-Richmond, H., Normal-Schwefelsäure, Baryumsulfat und $\frac{1}{10}$ Normal-Barythydrat 475 R.
- Ägyptische Wässer 480 R.
- Duboin, A., Künstliche Herstellung von Kalinephelin 277 R.
- Dunstan, W. R., Über Mecerizinkcyanid; ein Studium der Bildungsweise und der Eigenschaften eines unlöslichen Doppelsalzes 470 R.
- E.**
- Elten, M., s. Seubert, Karl.
- Essner, J. Ch., Analyse der Quelle von Roufaque 277 R.
- F.**
- Fanta, F., Fabrikation von Sauerstoffgas 274 R.
- Filhol, Pentahalogenide des Kaliums, Ammoniums und Magnesiums 255 C.
- Fink, E., Phosphorpalladiumverbindungen 272.
- Finkener, Methode zur Herstellung komplexer Säuren und Salze 316 C.
- Flückiger, J. A., Schwarzer Phosphor 466 R.
- Förster, F., s. Mylius, F.
- Einwirkung von Alkalien und Salzen auf Glas 478 R.
- Fouqué und Levy, Natronnephelin (wasserfrei) 69 C.
- Frankland, Occlusion des Wasserstoffs durch Blei 452 C.
- Fratesi, Leonardo, Übersättigte wässrige Lösungen von Kohlensäure 467 R.
- Freinkel, M., s. Kebrmann, C.
- Fresenius, Analyse des Julianen- und Georgenbrunnens von Bad Eilsen 277 R.
- Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat 37 C.
- Reinigung des bei der Bestimmung

- der Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfats 37 C.
Freudenberg, H., Ein neues Prinzip der elektrolytischen Trennung von Metallen 476 R.
Freyer, Franz, u. Meyer, Viktor, Über die relativen Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen I. Friedel, C. u. G., Darstellung von Chloridsodalith 70 C, Sulfatsodalith 82 C.
Friedheim, Carl, Über Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze (V. Beitrag zur Kenntnis der komplexen Säuren) 314.
Fuchs, Fritz, Verbrennungsöfen 476 R.

G.

- Gautier, H., s. Moissan, H.
Gibbs, Arsenmolybdate 325 C.
— Darstellung des Natriumphosphorwolframats 316 C.
Gill, Augustus, H., Bestimmung der Kohlensäure in der Atmosphäre von Gebäuden 477 R.
Giorgis, G., s. Piccini, A.
Gmelin, Darst. von Kalisodalith 113 C.
— Natronnephelin (wasserfrei) 68 C.
Gooch, F. A., Bequemere Formen einiger Laboratoriumsapparate 476 R.
Gooch, F. A., und Gruener, H. W., Eine Methode zur jodometrischen Bestimmung von Nitraten 476 R.
Gorgeu, Darst. von Chloridsodalith 70 C.
— Natronnephelin 69 C., Darst. von Chloridsodalith 70 C., von Bromidsodalith 71 C.
Granger, J. D., s. Coleman, J. B.
— Einwirkung von Phosphor auf Kupfer 472 R.
— Ueber das Quecksilberphosphür 470 R.
— Ueber ein krystallisiertes Quecksilberphosphür 267 R.
Grünwald, Anton, Ueber das sog. zweite oder zusammengesetzte

Z. anorg. Chem. II.

- Wasserstoffspektrum von Dr. B. Hasselberg und die Struktur des Wasserstoffs, I. Theil. 464 R.
Grützner, B., Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats 476 R.
Guillemin, G., Mikrophotographische Analyse von Legierungen 274 R.

H.

- Hager, Beseitigung des beim Glühen von baryumsulfathaltenden Filtern auftretenden Baryumsulfids 38 C.
Handl, A., und Pribram, R., Ueber die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution 109 R.
Harms, Zusammensetzung des Kupferhydroxydes 200 C.
Heise, R., s. Ohlmüller, W.
Hempel, s. Alberti.
Hempel, W., Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im Kalorimeter 275 R.
— Neue Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Substanzen 276 R.
Heumann, Konstitution des Ultramarins 95 C.
— Silber-, Blei-, Zinnbisulfidsodalith, 118 C.
— Darstellung von Kaliumbisulfidsodalith 114 C., von Lithionbisulfidsodalith 116 C.
Hinrichs, G., Spezifische Wärme der Atome und ihre mechanische Konstruktion 265 R.
Holland, R. J., Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Lichtleiters 463 R.
Holmes, Cäsium-Mercuri-Halogenide 402, 403, C.
Horstmann, Konstitution des Alauns 384 C.
Hughes, R. E., u. Wilson, F. R. L., Einwirkung von trockenem Salzsäure-

gas auf isländischen Doppelspat
467 R.

I.

Jani, s. Abesser.

Jannetaz, Ed., Über die Fort-
pflanzung der Wärme in Krystallen
110 R.

Jørgensen, S. M., Über die
Rhodosochromsalze 269 R., Zur
Konstitution der Kobalt-, Chrom-
und Rhodiumbasen 269 R.

— Zur Konstitution der Kobalt-,
Chrom- und Rhodiumbasen 279.

Jolles, A., Analyse der Kärntner
Römerquelle 480 R.

Jüptner, H. v., Wärmeverbrauch bei
der Destillation von Steinkohlen
477 R.

K.

Kalecsinszky, A. von, Labora-
toriumsversuche 264 R.

Kehrmann, Darstellung der Natrium-
phosphorwolframate 316 C.

Kehrmann, F., und Freinkel, M.,
Zur Kenntnis der komplexen anor-
ganischen Säuren 472 R.

Kirchhoff, s. Bunsen.

Klobb, T., Über die krystallbildende
Wirkung des Ammoniumsulfats 271 R.

Knapp, Konstitution des Ultramarins
95 C.

Kobell, Konstitution des Sodaliths
123 C.

Kobert, R., Ueber Aluminium im
Bier und seine pharmakologische
Bedeutung 479 R.

Koch, Darst. von Chloridsodalith 69 C.

Köhler, Phosphorsäure- und Kalk-
gehalt der ostpreussischen Acker-
felder 479 R.

Krause, s. Meyer, V.

— Dampflichtbestimmung in einer
Wasserstoffatmosphäre 7 C.

Kretschy, Reinigung des bei der
Bestimmung der Schwefelsäure er-
haltenen Baryumsulfates 38 C.

Krüss, G., und Nilson, L. F.,
Verhalten eines Gemenges von
 K_2TaF_6 , K_2TiF_6 und K_2NbOF_5 bei
fraktionierter Krystallisation 233 C.

Krüss, G., u. Schmidt, F. W.,
Atomgewichtsbestimmungen von
Nickel 235.

Krüss, H., Polarisationskolorimeter
465 R.

Kroupa, G., Verwendung von Stein-
kohlen bei Verhütung der Bleierze
im Schachtofen 275 R.

L.

van Laar, J. J., Zur Thermodynamik
der elektrolytischen Dissoziation 463
R.

Lachaud, M., s. Lepierre, Ch.

Lachaud, M., und Lepierre, Ch., Ein-
wirkung von Ammoniumsulfat auf
Glas 478 R.

— — Über neue Eisensalze 271 R.

— — Untersuchungen über Nickel
und Kobalt 472 R.

Lafay, F., Nachweis von Nickel bei
Gegenwart von Kobalt 475 R.

Lamb, Th., s. Bailey, G. H.

Lange, G., Anwendung der Centrifuge
im Laboratorium 273 R.

Langer, C., s. Mond, L.

von Lasaulx, s. Bettendorf.

Lea, M. C., Aufspaltung der Silber-
haloid-Moleküle durch mechanische
Kraft 473 R.

— Bestimmung und Entwässerung von
Silberoxyd 449, 473 R.

Leduc, A., Zusammensetzung des
Wassers und Volumgesetz von Gay-
Lussac 265 R.

Lefevre, C., Krystallisierte Arsenate
471 R.

Leidié, Doppelsalze von Rhodium-
chlorid mit Chlorammonium 52 C.
Rhodiumammoniumchloronitrat 54 C.

Lellmann, E., und Schliemann,
J., Über die Affinitätsgrößen der
Säuren 264 R.

- Lemberg, Addition von Natronsalzen zu Silikaten etc. 65 C; Darst. von Chloridsodalith 69 C; Jodidsodalith 72 C; Karbonatsodalith 78 C; Sulfatsodalith 81 C; Chromatsodalith 85 C; Nitratsodalith 89 C; Phosphatsodalith 90 C; von weißem Ultramarin 94 C.
- Darstellung von Kalisodalithen, 113 C, 114 C.
- Gemeinschaftliches Vorkommen von Kalium und Baryum in natürlichen Silikaten 116 C.
- Konstitution des Sodaliths 123 C.
- Verhalten des Magnesianephelins zu Magnesiumsalzen 119 C, Verhalten des Silikats CaO , Al_2O_3 , 2SiO_2 gegen Kalksalze 119 C.
- Lepierre, Ch. und Lachaud, M., Untersuchungen über Nickel und Kobalt 270 R.
- Lepierre, Ch., s. Lachaud, M.
- Levy, s. Fouqué.
- Linder, S. E., und Picton, H., Über einige Metall-Hydrosulfide 110 R.
- Linder, S. E., s. Picton H.
- Linebarger, C. E., Über die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung 461 R.
- Living, G. D., Über Pflickers angebliche Auffindung des Linienspektrums von Wasserstoff in der Hydroxygengasflamme 464 R.
- Living und Dewar, Spektrum von flüssigem Sauerstoff und Refraktionsindices von diesem, Stickoxydul sowie Äthylen 464 R.
- Löwig, Verhalten von Zinnbromür beim Eindampfen 2 C.
- Lucion, M., s. Spring, W.
- Lüpke, R., Versuch zur Darstellung des Wassergases 264 R.
- Lüty, F., Betriebsresultate bei Konzentration von Schwefelsäure in Glasretorten 273 R.
- Lumière, A., und Seyewetz, A., Einwirkung von Kaliumpermanganat auf organische Säuren; Neue Mangan-oxydsalze 269 R.
- Lummer, O., und Brodhun, E., Photometrische Untersuchungen 264 R.
- Lunge, G., und Schmid, Ernst, Methode zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes im Blei 457.
- Lunge, Bestimmung des Schwefels in Pyritabbränden 275 R.
- Konzentration der Schwefelsäure in Glasretorten 273 R.
- Über die Formel des Chlorkalks 311.
- Verhalten der Nitrite in alkalischer Lösung 19 C.

M.

- Mach, F., Einwirkung von Molybdänsäure auf Kalium- und Natriumarsenate 323.
- Märcker s. Abesser.
- Magnani, C., Beziehung des Absorptionsvermögens gefärbter Salze zur elektrolytischen Dissoziation 464 R.
- Mahler, M., Praktische Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen 477 R.
- Maquenne, M. L., Eigenschaften der Metalle der alkalischen Erden 111 R.
- March, Beseitigung des beim Glühen von Baryumsulfat haltenden Filtern auftretenden Baryumsulfids 39 C.
- Marchlewski, L., Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure 18.
- Marchlewski, L., und Sachs, J., Studien über Roussins Salz 175.
- Marignac, Isomorphie der Doppelfluoride von Kupfer mit Zinn-, Titan-, Silicium-, Wolframoxyd- und Nioboxytrifluorid 30 C.
- Löslichkeit des Kaliumtitanfluorids, Kaliumtantalfluorids, Kaliumnioboxyfluorids 233 C.
- Kieselwolframate (Bildungsweisen) 315 C, 316 C.

- Matignon s. Berthelot.
- Matthey, Schmelzbarkeit von Metallen der Platingruppe 474 R.
- Mauro, Francesco, Weiteres über Molybdänoxyfluorid und über die Nichtexistenz des Kupferfluorürs 25.
- Medicus, Ludwig, Quantitative Bestimmung des Bleis 475 R.
- Meineke, C., Bestimmung v. Schwefelsäure neben Tetrathionsäure 162 C.
- Die qualitative Prüfung des Jodes auf Cyan 165.
- Jodcyan und unterschwefligsaures Natron 157.
- Quantitative Bestimmung des Cyans im Jode 168.
- Merkelbach, Absorption des Lichtes durch Natriumdampf 265 R.
- Meyer, E. von, Verhalten von Cyanwasserstoffsäure zu Jod und von Jodcyan zu schwefliger Säure 157 C.
- Meyer, V., Dampfdichtebestimmung in einer Wasserstoffatmosphäre 7 C.
- u. Krause, Siedepunkt des Wismutchlorids und -bromids 4 C.
- Meyer, V., s. Biltz.
- s. Freyer, Franz.
- Michaelis, A., Anorganische Derivate des Phenylhydrazins 266 R.
- Konstitution des Roussinschen Salzes 180 C.
- Michaëlis, A., und Oster, F., Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums auf aromatische Hydrazine 268 R.
- Michelson, A., Anwendung der Interferenz-Methoden auf spektroskopische Messungen 465 R.
- Mijers, J., Konstitution des Chlorkalks 311 C.
- Moissan, H., Darstellung und Eigenschaften der Borphosphüre 471 R.
- Darstellung und Eigenschaften des Kohlenstoffprotojodürs 266 R.
- Studie über das Bortrisulfid 267 R.; Über das Borpentasulfid 268 R.
- Moissan, H., und Gautier, H., Über die Bestimmung der Dichte von Gasen 273 R.
- Mond, L., Langer, C., Quincke, Fr., Atomgewicht des Nickels aus dem Nickelkarbonyl 252 C.
- Montemartini, L., Verhalten der salpetrigen Säure zu Salpetersäure 18 C.
- Zersetzung einiger Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in salpetersaurer Lösung 465 R.
- Wirkung der Salpetersäure auf Zink 468 R.
- Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle 469 R.
- Moreau, B., Über die Fällung der Phosphate und Arsenate durch Ammoniummolybdat 474 R.
- Möller, J. A., Neues Gasvolumeter 273 R.
- Mylius, F., und Förster, F., Herstellung von reinem Platin 272 R.
- N.
- Namias, Rodolfo, Ausgedehntere Anwendung der arsenigen Säure in der Mafsanalyse 476 R.
- Natanson, L., Über die Wahrscheinlichkeit molekularer Konfiguration 461 R.
- Neubauer, Hugo, Über die Zulässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat insbesondere nach der Molybdänmethode 45.
- Nilson, L. F., s. Krüas, G.
- Nissenson, H., und Rüst, C., Welches sind die zweckmäßigsten Elektrizitätsquellen zur Elektrolyse? 272 R.
- Noyes, Arthur A., Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen 108 R.
- O.
- Ohlmüller, W., u. Heise, R., Untersuchungen über die Verwendbarkeit

- des Aluminiums zur Herstellung von Eis-, Trink- und Kochgeschirren 479 R.
- Oster, F., s. Michaëlis, A.
- Ostwald, W., Chemische Fernwirkung 108 R.
- Die Dissoziation von flüssigem Stickoxyd 110 R.
 - Farbe der Ionen 109 R.
 - Studien zur Energetik 108 R, 461 R.
 - Über mehrbasische Säuren 109 R.
 - Unterscheidung von Doppelsalzen und komplexen Salzen 314 C.
- Otto, R., Über die Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natrium 475 R.
- P.**
- Parmentier, Aluminiumgehalt von Mineralwässern 276 R.
- Beiträge zum Studium der Mineralwässer 479 R.
 - Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer 277 R.
- Patein, G., Rasch ausführbare Methode zur Prüfung der Alkalikarbonate 176 R.
- Paul, Th., Vorrichtung zum Heißfiltrieren 476 R.
- Paux, M., Über konzentrierte Borsäurelösungen 470 R.
- Pawel, Darstellungsmethoden des Roussinschen Salzes 176 C.
- Pécharde, E., Bildungswärme der Permolybdate und der Permolybdänsäure 265 R.
- Permolybdate 111 R.
 - Über die Übermolybdänsäure 268 R.
 - s. Baubigny, H.
- Peitzsch, Rohn und P. Wagner, Fällung der Phosphorsäure 47 C.
- Penfield, S. L., Krystallographie der Cäsium-Mercuri-Halogenide 420.
- s. Wells, H. L.
 - s. Wheeler, H. L.
- Pensky, P., Neucere Wagenkonstruktionen von J. Nemetz 273 R.
- Pfeifer, E., Über den Angriff von Glas durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben 274 R.
- Phookan, R. D., Über Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären 7.
- Piccini, A., Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride 21.
- Piccini, A., und Giorgis, G., Verbindungen der Fluoxyvanadinsäure und fluoxyvanadinigen Säure und Vanadintrifluoride 471 R.
- Pickering, Sp. U., Kryoskopisches Verhalten schwacher Lösungen 469 R.
- Über die Lösungswärme von Gasen in Flüssigkeiten 463 R.
- Picton, H., und Linder, S. E., Über Lösung und Pseudolösung 109 R.
- s. Linder, S. E.
- Plank, Max, Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand 108 R.
- Porczynski, Darstellungsmethode des Roussinschen Salzes 176 C.
- Potter, William R., Neue Theorien über den Schwefelsäureprozess 466 R.
- Poulenc, C., Einwirkung von Kaliumfluorid auf wasserfreie Chloride; Darstellung der wasserfreien Doppelfluoride des Nickels und Kobalts mit Kalium 472 R.
- Krystallisierte wasserfreie Nickel- und Kobaltfluoride 112 R, 472 R.
- Pirbram, R., s. Handl, A.
- Priwoznik, E., Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas 416 R.
- von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas 466 R.
- Pufahl, Arsenmolybdate 326 C.
- Q.**
- Quincke, Fr., s. Mond, L.

R.

- Rammelsberg, C., Konstitution des Sodaliths 123 C.
— Leucit-Nephelingrouppe 277 R.
— Über einige Salze der Unterphosphorsäure 266 R.
Rauff, Karbonatsodalith 78 C.
Rauter, Gust., Über das Siliciumtetrachlorid 268 R.
— s. Seubert, K.
Reber, Fr., Laboratorium-Kugelmühle 273 R.
Reinhardt, C., Gasvolumetrischer Apparat zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen 275 R.
Remmler, Hugo, Untersuchung über Kobalt 221.
Riban, J., basische Zinknitate 111 R.
— Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer beim Aufbewahren 277 R.
Richards, Th. W., Über Cupriammonium-Acetobromid 472 R.
Riggs, R. B., Trennung von Magnesiumchlorid von Chlornatrium und Chlorkalium mittelst Amylalkohol 474 R.
Ripper, M., Beiträge zur Gewichtsanalyse der Schwefelsäure 36, Beseitigung des beim Glühen von baryumsulfathaltenden Filtern auftretenden Baryumsulfids 40.
Robson, J., Modifikation an Kreuzförsers Salpetersäure-Apparat zur Bestimmung von in Wasser gelösten Salzen 276 R.
Rodger, E., Der englische Antimon-schmelzprozess 275 R.
Rohn s. Peitzsch.
Rose, Carbonatsodalith 78 C.
Rosenberg, Darstellungsmethode des Roussinschen Salzes 176 C.
Rosenblatt, Th., Löslichkeit der Chloraurate 304 C.
Rothe, J. W., Trennung des Eisens von anderen Elementen nach einer neuen Methode 272 R.
Rousseau, G., und Tite, G., Zer-

- setzung basischer Nitate durch Wasser 268 R.
Roussin, L., Darstellung des nach ihm benannten Salzes 175 C.
Rouvier, G., Bindung des Jods durch Stärke 112 R.
Rüst, s. Nissenon, H.

S.

- Sabatier, P., u. Senderens, J. B., Einwirkung von Stickoxyd auf Metalle und Metalloxyde 111 R.
— Über die Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Metalloxyde 265 R.
— Über die Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Metalle und Metalloxyde 266 R.
— Über eine neue Klasse von Verbindungen, die Nitrometalle, und über die Eigenschaften des Stickstoffdioxys 271 R.
Sachs, J., s. Marchlewski, L.
Sakurai, Joji, Temperaturbestimmung der Dämpfe siedender Salzlösungen 110 R.
Salzer, Th., Prüfung des Jodcyans 165 C.
Sauer, E., s. Weber, R.
Scheibler, Phosphorwolframate 315 C.
Scheurer-Kestner, Verbrennungswerth der Kohle und Formeln zu dessen Bestimmung 276 R.
Schliemann, J., s. Lellmann, E.
Schmidt, Ernst, s. Lunge, G.
Schmidt, F. W., s. Krüss, G.
Schmitz-Dumont, W., Zur Kenntniss des unlöslichen Schwefels 465 R.
Schneider, E. A., Zur Kenntniss des kolloidalen Silbers 473 R.
— Über einen Fall fester Lösung 461 R.
Schützenberger, Verhalten des Nickelchlorids im Wasserstoffstrom 253 C.
— Atomgewicht des Nickeloxys beim Erhitzen 254 C.
Schucht, L., Verarbeitung arsenreicher Phosphate 275 R.

- Schulze, B., Reinigung des bei der Bestimmung der Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfates 38 C.
- Schuster, J. F., Hauptsächliche Verwendung von Magnesium 274 R.
- Shields, Occlusion des Wasserstoffs durch Blei 452 C.
- Senderens, J. B., Einwirkung des Schwefels bei Gegenwart von Wasser auf die Salze mehrbasischer Säuren 264 R.
- s. Sabatier, P.
- Seubert, K., Atomgewichte der Platinmetalle 236 C.
- Gehaltsbestimmung des Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich 476 R.
- Seubert, Karl, und Elton, M., Über Thallosulfit 434.
- Seubert, K., und Rauter, G., Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniak 473 R.
- Seyberth, Arsenmolybdate 324 C.
- Seyewetz, A., s. Lumière, A.
- Smith, F. J., Luft-Quecksilberpumpe zum Heben des Quecksilbers in verschiedenen Arten von Quecksilberpumpen 476 R.
- Sonnenschein, Verhalten des Ammoniummolybdates gegen Arsenate 324 C.
- Spica, Mattheo, Methode zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure 476 R.
- Spring, W., und Lucion, M., Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrates und einiger seiner basischen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser ~~184~~ 195.
- Stortenbecher, W., Über die Chlorjodverbindungen namentlich in Beziehung zum Raoult'schen Gesetz 463 R.
- Streintz, Occlusion des Wasserstoffs durch Blei 452 C.
- Struve, Zusammensetzung des gelben arsenmolybdänsäuren Ammons 324 C.
- Szilasi, Silber-, Blei-, Zinnbisulfid-sodalith 118 C.

T.

- Tammann, G., Permeabilität von Niederschlagsmembranen 462 R.
- Teclu, N., Laboratoriums-Brenner 273 R.
- Teed, Frank, L., Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Blei in Gegenwart von Kupfer und Eisen 475 R.
- Terreil, A., Über die Darstellung eines in Nadeln krystallisierenden basischen Zinknitrates 267 R.
- Thomsen, Julius, Zur Thermochemie des Hydrazins und Hydroxylamins 108 R.
- Thugutt, St. J., Basische Sulfate von Zink und Magnesium 149.
- Einfluss der Konzentration der einwirkenden Lösung auf den chemischen Umsatz bei Silikaten 133.
- Experimentelles zur Frage der Kaolinbildung 130.
- Mineralchemische Studien 65, 113.
- Über Sulfoferrite 145.
- Umwandlungen einiger natürlicher Gläser durch destilliertes Wasser, sowie durch verdünnte Natriumkarbonatlösung bei ca. 200°, 151.
- Umwandlungen des Korunds und des Diaspor 140.
- Tite, G., s. Rousseau, G.
- Tommasi, Beständigkeit des Kupferoxydhydrates 197 C, Einwirkung auf Chloridnatrium und Natriumkarbonat 209 C.
- Topf, Bestimmung von Schwefelsäure neben Tetrathionsäure 162 C.
- Traube, J., Molekularvolumina gelöster Stoffe 461 R.
- Traube, Wilh., Amid und Jmid der Schwefelsäure 466 R.
- Treadwell, F. P., Beitrag zur Schwefelbestimmung 474 R.

- Trevor, J. E., Über die Messung kleiner Dissoziationsgrade 462 R.
- Tscherniac, J., Über den Krystallwassergehalt des Rhodanbaryums 49 R.
- Turner, Th., s. Barrows, A. E.
- U.**
- Ungerer, A., Filtriermethode 273 R.
- V.**
- Vézes, M., Über Dichlorkalium-palladiumnitrit 272 R.
- Über stickstoffhaltige Platinsalze 272 R.
- Vogelsang, Vorkommen des Natriumeisensulfids im Nosean 146 C.
- Vortmann, Oktamminkobaltsalze, die Kohlensäure enthalten, besprochen von S. M. Jörgensen 280 ff.
- W.**
- Wagner, P., s. Peitzsch.
- Watson, G., Herstellung reiner Phosphorsäure und von Natriumphosphat; Versuche über die Fabrikation nach der Phosphorsalpetersäuremethode 274 R.
- Watson, J., Wechselnde Zusammensetzung von kaustischer Soda in demselben Fasse 274 R.
- Weber, Rud., und Sauer, E., Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases 478 R.
- Wedemeyer, K., Bleisaures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen 476 R.
- Wells, H. L., Über die Cäsium-Mercuri-Halogenide 402.
- Über Cäsium-Mercuri-Halogenide 467 R.
- Wells, H. L., und Wheeler, H. L., Über Alkali-Pentahalogenide 467 R.
- Wells, H. L., Wheeler, H. L. und Penfield, S. L., Über einige Doppelhalogenide des Silbers und der Alkalimetalle 301, 467 R.
- Über die Chloraurate und Bromaurate des Cäsiums und Rubidiums 467 R.
- Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie Bromaurate 303.
- Über Pentahalogenverbindungen der Alkalimetalle 255.
- Weinberg, Boris, Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur 461 R.
- Werner, A., Über ein basisches Calciumnitrat 267 R.
- Wheeler, H. L., u. Penfield, S., Über einige Alkalijodate 437, 467 R.
- Wheeler, H. L., s. Wells, H. L.
- Williams, s. Carnelley.
- Wilm, Theodor, Über einige Rhodiumsalze 51.
- Wilson, F. R. L., s. Hughes, R. E.
- Wingham, s. Ball.
- Winkelblech, Reduktionstemperatur des Bleioxyds 452 C.
- Winkler, Verhalten von Nickel und Kobalt gegen Natriumgoldchlorid 238 C.
- Wislicenus, Wilh., Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure 465 R.
- Woodmann, Durand, Analysen von zu elektrischen Glühlampen benutztem Glase 479 R.
- Wright, A., Aluminiumlegierungen 274 R.







U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236183

76554

Q71

237

v.1-2

