



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

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

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

### **Usage guidelines**

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

We also ask that you:

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

### **About Google Book Search**

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



## Über dieses Buch

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

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

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

## Nutzungsrichtlinien

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

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

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

## Über Google Buchsuche

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

UC-NRLF



B 3 959 071

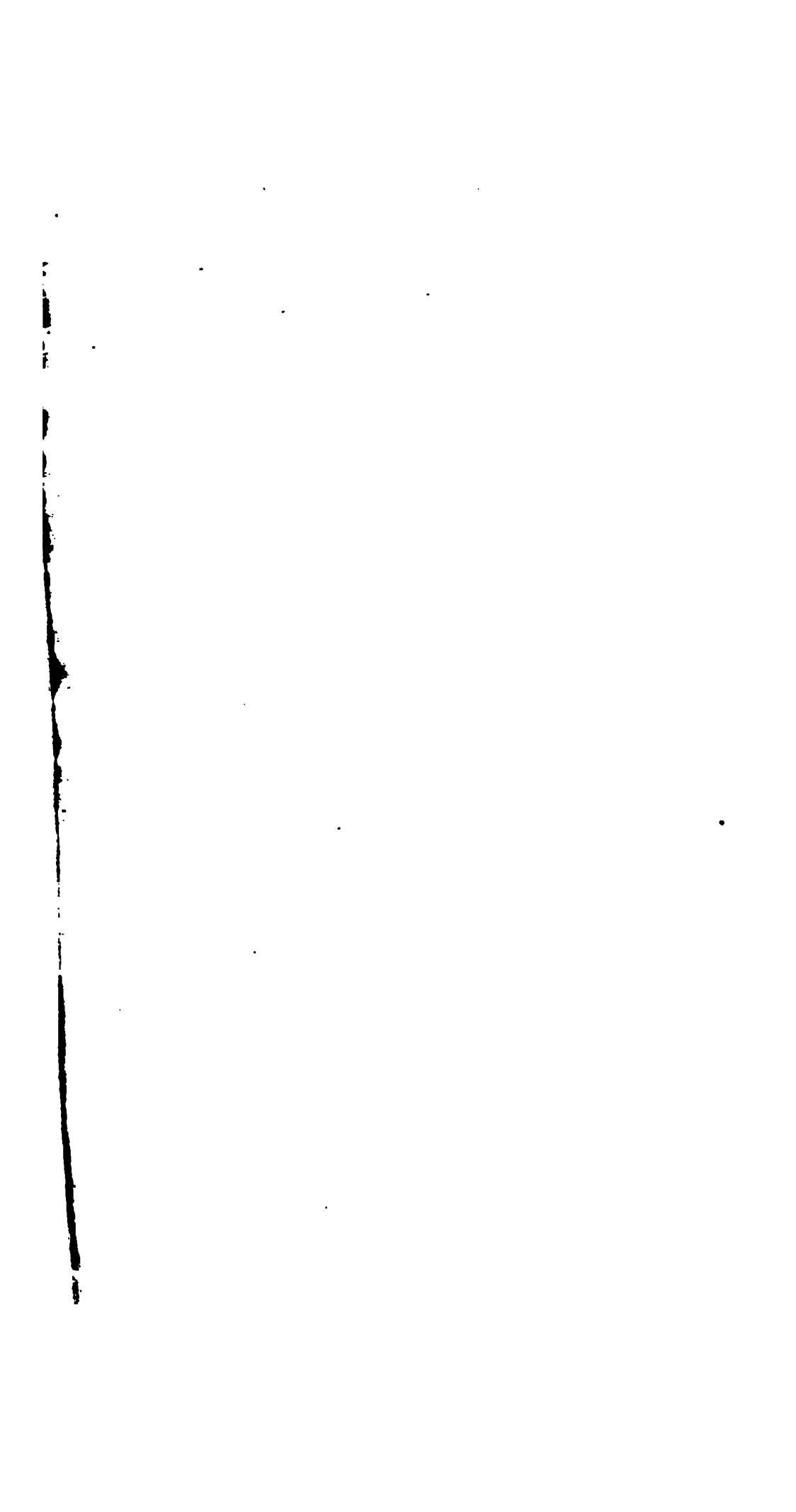
CHEMISTRY  
LIBRARY

LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

*Accession* 93792 . *Class* .....











# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

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

herausgegeben von

**Richard Lorenz**  
in Zürich

und

**F. W. Küster**  
in Clausthal.

Fünfundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1900.

CHEMISTRY  
LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 20. August 1900.

	Seite
W. KERP und W. BÖTTOER, Zur Kenntnis der Amalgame. II. Abhandlung	1
ARTHUR ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER, Die unterschwefligsauren und schwefligsauren Alkalidoppelsalze des Silbers und Kupfers . . .	72
ARTHUR ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER, Über Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren. Mit 5 Fi- guren im Text . . . . .	103
Berichtigung, CL. IMMERWAHR . . . . .	112

### Heft 2.

Ausgegeben am 4. September 1900.

W. REINDERS, Über die Legierungen von Antimon und Zinn. Mit 1 Figur im Text . . . . .	113
W. REINDERS, Das Gleichgewicht von Blei und Zinn mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride. Mit 5 Figuren im Text . . . .	126
WILHELM EULER, Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat . . . . .	146
W. HERZ, Zur Kenntnis der Aluminate . . . . .	155
KARL HELLWIG, Über einige komplexe Silbersalze. Mit 5 Figuren im Text	157
W. v. KOWALEVSKY, Über das Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe . . . . .	189
F. MAWROW, Über die Trennung des Kobalts von Nickel mittels Per- sulfaten . . . . .	196

### Heft 3.

Ausgegeben am 12. Oktober 1900.

P. WALDEN, Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel .	209
F. A. GOOCH und JULIA C. MORRIS, Die jodometrische Bestimmung von Arsensäure . . . . .	227
W. GAUS, Über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Tension des Am- moniaks aus wässriger Lösung . . . . .	236
E. J. CONSTAM und J. CORA BENNETT, Notiz zur Konstitution der Hyper- borate . . . . .	265

**Heft 4.**

Ausgegeben am 10. November 1900.

CHARLES CORNFIELD GARRARD, Über die Zersetzungsspannung geschmolzener und fester Elektrolyte . . . . .	273
EDMUND ERNYEI, Über den Tellurwasserstoff . . . . .	313
A. MIOLATI, Über die Konstitution der Nitroprussidverbindungen . . . . .	318
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. IV. . . . .	319
PHILIP E. BROWNING und JOHN B. HARTWELL, Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch Behandlung ihrer Ferricyanide mit Ammoniumhydroxyd . . . . .	323
W. F. HILLEBRAND und H. N. STOKES, Der relative Wert der MITSCHERLICH'schen und der Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen . . . . .	326
A. HANTZSCH, Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten . . . . .	332

**Heft 5.**

Ausgegeben am 7. Dezember 1900.

S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Platinbasen. III. Mitteilung . . . . .	353
L. PISSARJEWSKY, Die Superoxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums. Thermochemische Untersuchung . . . . .	378
O. ŠULC, Notiz über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze, insbesondere des Quecksilberjodids in organischen Lösungsmitteln . . . . .	399
R. AREGG und W. HERZ, Berichtigung zu dem systematischen Analysengang der Anionen . . . . .	405
A. RÖSSING, Über Polysulfide des Kupfers . . . . .	407

**Heft 6.**

Ausgegeben am 27. Dezember 1900.

JOHANN SCHÜRGER, Über das Calciumamalgam . . . . .	425
ALFRED COEHN, Über Ammoniumamalgam . . . . .	430
RICHARD LOBENZ, Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze . . . . .	436
LEROY W. McCAY, Die Einwirkung der kaustischen Alkalien und der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid . . . . .	459
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 25.	

**Litteraturübersicht.**

Litteraturübersicht . . . . .	201, 271, 341, 415, 468
Bücherschau . . . . .	207, 349, 418





## Zur Kenntnis der Amalgame.

Von

W. KERP und W. BÖTTGER.

### II. Abhandlung.

#### Einleitung.

Durch Untersuchungen von BERTHELOT, RAMSAY, TAMMANN u. a. ist bekannt, daß sich die flüssigen Amalgame wie Lösungen verhalten, auf die sich die für letztere geltenden Gesetzmässigkeiten anwenden lassen. Zu derselben Auffassung haben Versuche geführt, über welche vor einiger Zeit von dem Einen von uns (K.) berichtet wurde.<sup>1</sup>

Im Sinne des Phasengesetzes stellen die Lösungen Gemenge zweier oder mehrerer Bestandteile dar, die eine homogene Phase von stetig wechselnder Zusammensetzung bilden, und es besteht die Beziehung, daß ein System aus zwei Bestandteilen und einer Phase drei Freiheitsgrade hat: Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phase. Für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Druck kann die Zusammensetzung der flüssigen Phase von Null bis zur Zusammensetzung der unter diesen Bedingungen gesättigten Lösung variiert werden. Wird diese obere Grenze überschritten, so ist das System in einem instabilen Zustand; unter Umständen, welche ein Aufhebung dieses Zustandes bedingen, wird deshalb eine neue Phase auftreten. Ein derartiges System aus zwei Bestandteilen mit zwei Phasen hat nur noch zwei Freiheiten; durch die Angabe von Druck und Temperatur ist die Zusammensetzung, durch Zusammensetzung und Druck die Temperatur u. s. f. bestimmt. Bei Gegenwart von drei Phasen besteht nur noch eine Freiheit und bei vier Phasen keine mehr, d. h. die Koexistenz dieser vier Phasen ist nur bei je einem bestimmten Werte des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung der Phasen möglich.

Speziell für die Anwendung des Phasengesetzes auf die flüssigen Amalgame kommt hinzu, daß die Änderungen der Energie derartiger

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 284; an dieser Stelle befindet sich eine Zusammenstellung der betreffenden Litteratur; vgl. ferner *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 1.

Systeme bei der innegehaltenen Anordnung wesentlich in Änderungen der chemischen und thermischen Energie bestehen, während die Änderungen des Volumens geringfügig sind. Es ergibt sich daraus, daß die Zahl der Freiheiten eine weniger, als oben angegeben, beträgt.

Wird nun eine der Freiheiten in dem Sinne geändert, daß der Zustand instabil und schliesslich ausgelöst wird, so wird sich eine neue Phase bilden, die entweder den einen Bestandteil des flüssigen Amalgams oder beide nach bestimmten oder wechselnden Verhältnissen enthalten kann.

Zur Entscheidung dieser Fragen sind die oben erwähnten Versuche unternommen und inzwischen bis zu einem gewissen Abschlusse gebracht worden. Zur Beurteilung der dabei gewonnenen Ergebnisse erscheint es notwendig, die einzelnen, vorstehend angeführten Fälle kurz zu besprechen.

Der einfachste Fall, der hier in Betracht zu ziehen ist, ist der der Abscheidung eines Bestandteiles der flüssigen Phase. Die Temperatur, bei welcher zwischen der flüssigen und der festen Phase Gleichgewicht besteht, würde dann von den Schmelztemperaturen ausgehend, solange die Lösungsgesetze anwendbar sind, dem Gehalte der Lösung an molekularen Mengen des gelösten Stoffes proportional sinken. Schliesslich würde der Punkt erreicht werden, bei welchem auch das Lösungsmittel in den festen Zustand übergeht, und demgemäß würde sich ein eutektisches Gemenge der beiden Stoffe abscheiden. Dieser Punkt würde durch die Löslichkeitslinien der beiden Metalle bestimmt sein, deren Schnittpunkt den eutektischen Punkt der beiden Stoffe darstellen würde. Derartige Fälle sind bei wässerigen Lösungen häufig.<sup>1</sup>

Der andere Fall ist der, daß die sich ausscheidende Phase nach einfachen rationalen Verhältnissen zusammengesetzt ist. Untersucht man von einem solchen System die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase für verschiedene Werte der Temperatur, so wird sich ergeben, daß in einem bestimmten Bereich die Zusammensetzung der festen Phase unveränderlich ist. Dies kann so lange stattfinden, bis die Zusammensetzung beider Phasen in einem Temperaturpunkte gleich geworden ist, und dann hat man eine gewöhnliche Schmelzerscheinung. Gleichzeitig kann jedoch eine neue feste Phase auftreten, und von dem Punkte aus kann sich die

<sup>1</sup> Vgl. OSTWALD, Grundriss. 3. Aufl. S. 333. — VAN'T HOFF, Vorlesungen I. S. 25.

Erscheinung wiederholen. Solche Fälle sind hinlänglich bekannt, und namentlich durch ROOZEBOOM beim Studium der Hydrate von Salzen klargestellt worden, so dafs hier nur auf diese Untersuchungen verwiesen zu werden braucht.<sup>1</sup> Zur Verdeutlichung der graphischen Darstellung der später anzuführenden Beispiele soll dieser Fall schematisch dargestellt werden.

(Siehe Fig. 1, S. 4.)

Die punktierte Linie stellt die Löslichkeitslinie dar. In jedem der Schnittpunkte *B*, *C*, *D*, *E* und *F* dieser Linie liegen drei Phasen vor, was, wie erwähnt, nur bei der einen Temperatur möglich ist. Bei Überschreitung dieser Temperatur in der einen oder anderen Richtung verschwindet die eine oder die andere feste Phase. Die obere ausgezogene Kurve giebt die Zusammensetzung der festen Phase wieder und bringt die sprungweise Änderung der Eigenschaften mit der Temperatur zum Ausdruck. Treffen die thatsächlichen Verhältnisse in der hier geschilderten Weise zu, so ist die neue Phase ein chemisches Individuum. Die Linien *BC*, *CD*, *DE* und *EF* repräsentieren die Zusammensetzung der flüssigen Phase, die bei den zugehörigen Temperaturen mit den festen Stoffen  $\text{MHg}_m$ ,  $\text{MHg}_n$ ,  $\text{MHg}_o$  und  $\text{MHg}_p$  im Gleichgewicht ist. Im Punkte *B* behält die flüssige Phase dieselbe Zusammensetzung, wenn eine Abscheidung eintritt, und demgemäfs stellt diese Abscheidung das eutektische Gemisch der Verbindung  $\text{MHg}_m$  und von festem Hg dar. Die Linie *BA* drückt die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der flüssigen Phase und der Temperatur aus, bei welcher Gleichgewicht zwischen jener und festem Quecksilber besteht. Der Punkt *F* endlich stellt den Schmelzpunkt dar. In demselben endet ferner die Linie *FG*, welche die Gleichgewichte zwischen Lösungen des Metalls *M* in der flüssigen Verbindung und festem *M* angiebt. In *F* sind demnach drei Phasen, zwei feste und eine flüssige, vorhanden.

Für den Fall schliesslich, dafs sich eine feste Phase von stetig wechselnder Zusammensetzung ausscheidet, ist die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen sehr grofs, insofern Fälle mit den verschiedensten Graden der Mischbarkeit denkbar sind und es sehr wohl möglich ist, bei genügend hohen Temperaturen von Fällen begrenzter zu solchen vollkommener Mischbarkeit zu gelangen. Auch kann der Fall eintreten, dafs sich bei Überschreitung der Sättigung der flüssigen Phase eine zweite flüssige Phase bildet, insofern dieser Umstand

<sup>1</sup> Vgl. z. B. *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 31.

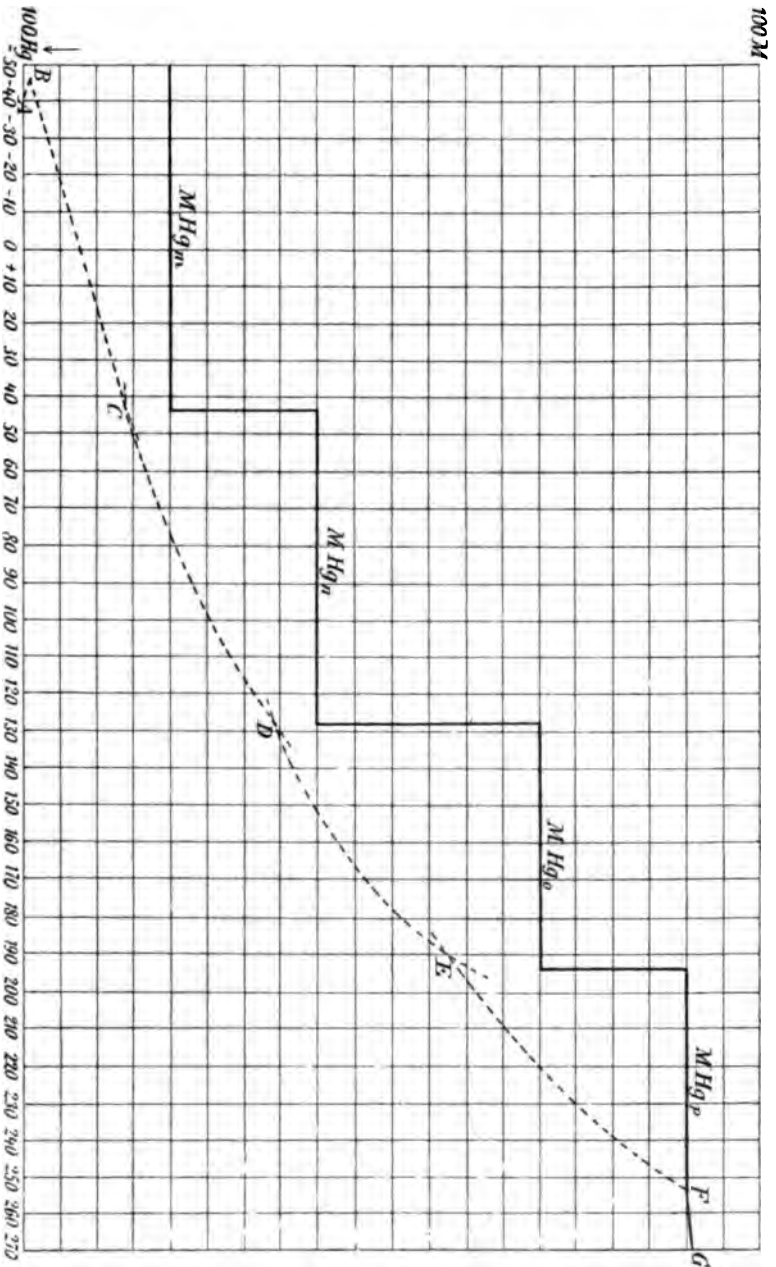


Fig. 1.

Bei Herstellung des Klischees ist nicht beachtet worden, dass der Schnittpunkt *E* auf derselben Ordinate liegt wie die  $MHg_o$  und  $MHg_p$  verbindende Strecke.



mit der Lage der Schmelztemperatur des in Quecksilber gelösten Metalles in Zusammenhang steht.

Auf diese Erscheinung können alle bei nicht vollkommen mischbaren Flüssigkeitspaaren gewonnenen Gesichtspunkte angewendet werden. So sind Fälle möglich, bei denen die Mischbarkeit mit steigender wie mit fallender Temperatur zunimmt. Jedenfalls läßt sich sagen, daß sich an die Kurve der teilweise mischbaren flüssigen Phasen diejenige der Gleichgewichte mit einer festen und einer flüssigen Phase nach unten anschließt, weil die Verflüssigung ein mit Wärmeverbrauch, umgekehrt die Erstarrung ein mit Entwicklung von Wärme verbundener Vorgang ist.

Die bisher skizzierten Fälle sind die einfachsten, die für die Beurteilung der Ergebnisse der nachstehend mitgeteilten Untersuchungen in Frage kommen, und es braucht kaum erwähnt zu werden, daß kompliziertere möglich sind. So liegt z. B. beim Kalium-, Rubidium-, Strontium- und Cadmiumamalgam der Fall vor, daß sich, von höheren zu niederen Temperaturen gehend, bei einem bestimmten Punkte und bei geeigneter Konzentration des Amalgams eine Verbindung und eine feste Lösung, unterhalb des Punktes die Verbindung, darüber aber die feste Lösung ausscheidet.

Anscheinend ist aber auch der umgekehrte Fall realisiert, daß sich nämlich die Verbindung oberhalb des Punktes und darunter die feste Lösung mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht befindet. Da nach den Beobachtungen von KURNAKOW, auf welche später noch zurückzukommen sein wird, oberhalb  $100^{\circ}$  angeblich die Verbindungen  $\text{KHg}_6$  oder  $\text{KHg}_5$  und  $\text{KHg}_3$ , mit ziemlicher Sicherheit aber zwischen  $195\text{--}270^{\circ}$   $\text{KHg}_2$  existieren, nach unseren Versuchen aber oberhalb  $75^{\circ}$  auch die feste Phase des Kaliumamalgams ihre Zusammensetzung stetig ändert, so muß zwischen  $100\text{--}200^{\circ}$  wiederum ein Punkt vorhanden sein, unterhalb dessen die feste Lösung und oberhalb dessen eine Verbindung zwischen Kalium und Quecksilber beständig ist.

Schließlich bleibt noch die Frage zu berühren, ob die an Quecksilber reicheren Amalgame, deren Beständigkeitsgebiete ermittelt worden sind, als Verbindungen eines Amalgams mit Quecksilber — ähnlich den Hydraten von Salzen — oder als Verbindungen im engeren Sinne — wie etwa solche zwischen den Halogenen — aufzufassen sind. Im ersteren Falle könnte angenommen werden, daß allen als chemische Individuen charakterisierten Amalgamen eines Metalles ein bestimmtes zu Grunde liegt, welches in verschiedenen Temperatur

gebieten verschiedene Mengen Quecksilber — etwa als Krystallquecksilber — in einfachen Verhältnissen aufnimmt. Die Deutung im anderen Sinne würde vom Standpunkte der Valenztheorie in häufigen Fällen Schwierigkeiten bereiten.

Bisher wurden von den Alkalimetallen Natrium und Lithium, sowie Kalium und Rubidium, von den Erdalkalimetallen Strontium und Baryum und von den Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems Zink und Cadmium in den Bereich der Untersuchung gezogen.

### I. Amalgame der Alkalimetalle.

(Gemeinschaftlich mit H. WINTER.)<sup>1</sup>

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand<sup>2</sup> war vornehmlich über die Untersuchung der Löslichkeit des Natriumamalgams berichtet worden. Als bemerkenswertestes Ergebnis hatte sich hier scheinbar die Thatsache herausgestellt, daß innerhalb des Bereiches von 0—100° in Berührung mit der flüssigen Phase lediglich das krystallisierte Amalgam  $\text{NaHg}_6$  besteht. Allerdings war häufiger beobachtet worden, daß die bei niedrigeren Temperaturen auskrystallisierten Amalgame einen zu geringen Gehalt an Natrium aufwiesen, eine Erscheinung, welche durch die Schwierigkeit zu erklären versucht wurde, gerade die bei niedriger Temperatur erhaltenen Krystalle vermöge ihrer feinkrystallinischen Beschaffenheit durch Absaugen und vorsichtiges Abpressen von den letzten Resten Mutterlauge zu befreien. Wurde der Druck beim Pressen verstärkt, so floß noch Mutterlauge ab, und es blieben nunmehr Präparate zurück, die bei der Analyse für  $\text{NaHg}_6$  entsprechende Werte lieferten. In der Vermutung, daß die zuerst analysierten Präparate noch nicht hinlänglich gereinigt gewesen waren, wurden die niedrigen Zahlen als fehlerhaft verworfen und die zuletzt erhaltenen als die richtigen angenommen. Nach den Erfahrungen, welche wir inzwischen beim Kalium- und Baryumamalgam gemacht haben, ist diese Vermutung jedoch eine irrige gewesen. Ebenso, wie bei diesen Amalgamen zwischen 0—100° mehrere nach einfachen rationalen Verhältnissen zusammengesetzte krystallisierte Amalgame existieren, so besteht beim Natriumamalgam zunächst die feste Phase  $\text{NaHg}_6$ , welche sich bei einer bestimmten Temperatur in die neue Phase  $\text{NaHg}_5$  umwandelt.

<sup>1</sup> Vgl. dessen Dissertation: Beiträge zur Kenntnis der Amalgame der Alkalimetalle, Göttingen 1899.

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

Über die betreffenden Versuche wird im folgenden eingehend zu berichten sein. Hier sei nur noch erwähnt, daß die Untersuchungsmethode im allgemeinen die gleiche geblieben ist, wie sie früher beschrieben wurde. Insbesondere hat sich die Trennung des flüssigen von dem festen Amalgam durch Absaugen mit Hilfe eines Goochtiiegels vermittelst der Wasserstrahlpumpe gut bewährt. Einzelne kleinere Abänderungen des Verfahrens werden später an geeigneter Stelle mitgeteilt werden.

Vorläufig sind mit einer Ausnahme die Löslichkeitsversuche nicht über  $100^{\circ}$  ausgedehnt worden. Oberhalb dieser Temperatur häufen sich die experimentellen Schwierigkeiten bei der Trennung von fester und flüssiger Phase in besonderem Maße. Einige beim Natriumamalgam zwischen  $100$ — $200^{\circ}$  ausgeführte Versuche sind daher in ihren Ergebnissen noch nicht einwandfrei und demgemäß nicht als endgültige zu betrachten.

#### 1. Natriumamalgam.

Zur Entscheidung, ob das bei niederer Temperatur auskrystallisierte Amalgam, wenn es beim Absaugen im Goochtiiegel gleichzeitig noch abgepreßt wird, schon durch den dabei ausgeübten Druck in seiner Zusammensetzung geändert wird, diente folgender Versuch. Eine bei  $25^{\circ}$  gesättigte Lösung von Natriumamalgam in Quecksilber, welche  $0.64\%$  Na enthält, wurde fünf Stunden lang auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und danach die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Krystallbrei in der bekannten Weise abgesaugt, ohne daß aber mit dem Pistill gepreßt wurde. Die Mutterlauge ergab in Übereinstimmung mit den früher gefundenen Zahlen einen Gehalt von  $0.54\%$  Na, das feste Amalgam einen solchen von  $1.74\%$  Na. Dasselbe bestand aus äußerst feinen, silberglänzenden Nadeln und wog  $16$  g. Nochmals längere Zeit der Temperatur von  $0^{\circ}$  ausgesetzt, dann abermals abgesaugt und gleichzeitig mit dem Pistill scharf abgepreßt, gab dieses feste Amalgam noch  $4.63$  g Mutterlauge ab, welche nach der Analyse  $0.89\%$  Na enthielt. Das entspricht etwa dem Gehalte einer bei  $65^{\circ}$  gesättigten Lösung. Dabei ist zu betonen, daß der ganze Versuch so schnell ausgeführt wurde, daß ein Einfluß der umgebenden Zimmertemperatur so gut wie ausgeschlossen war. Der krystallisierte Rückstand wog  $10.9$  g und ergab einen Gehalt von  $1.815\%$  Na. Da es nach unseren Erfahrungen nicht denkbar ist, daß das zuerst erhaltene krystallisierte Amalgam von  $1.74\%$  Natriumgehalt noch eine so beträchtliche Menge Mutterlauge zurückbehalten haben kann, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß das bei  $0^{\circ}$  auskrystallisierte

Amalgam durch den ausgetübten Druck bereits zersetzt wird. Offenbar kann man den Vorgang so deuten, daß durch die Erhöhung des Druckes eine Erniedrigung des Umwandlungspunktes bewirkt wird, bei welchem das ursprüngliche, quecksilberreichere Amalgam in ein quecksilberärmeres übergeht. Unter gewöhnlichem Druck liegt dieser Punkt, wie gezeigt werden wird, zwischen 40—42°. Wird der Druck erhöht, so sinkt der Umwandlungspunkt in entsprechendem Verhältnis. Diese Erscheinung ist nicht ohne eine gewisse Analogie. So kann man z. B. Eis schmelzen durch Zuführen von Wärme bei gegebenem Druck, wie auch durch Leistung von Arbeit bei gegebener Temperatur. In letzterem Falle wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Das ursprüngliche Amalgam zerfällt daher durch Erhöhung des Druckes in der gleichen Weise wie durch Erhöhung der Temperatur unter Abgabe von Quecksilber, welches wiederum von dem festen Amalgam nach Maßgabe der Dauer der Berührung aufnimmt. Daraus erklärt sich der abnorm hohe Gehalt der Mutterlauge an Natrium. Andererseits ist die verhältnismäßig nur geringe Erhöhung der Konzentration des festen Amalgams, von 1.74% auf 1.815% Na, auf den Umstand zurückzuführen, daß die Ausführung des Versuches möglichst beschleunigt wurde, um eine Temperaturerhöhung durch die Zimmerwärme zu vermeiden.

Bei den nachstehend wiedergegebenen Löslichkeitsversuchen wurde es sorgsam unterlassen, das von der Mutterlauge durch Absaugen befreite feste Amalgam noch abzupressen. Man erleidet zwar hierdurch den Nachteil, daß es nicht gelingt, die Mutterlauge vollständig zu beseitigen und daß die Analysen der festen Amalgame daher zu geringe Werte ergeben. Dennoch konnte mit Sicherheit entschieden werden, daß die Verbindung  $\text{NaHg}_6$  existiert und innerhalb welcher Grenzen sie beständig ist.

Die einzelnen Bestimmungen sind sowohl mit übersättigten, also homogenen, wie mit ungesättigten Lösungen angestellt worden, um mit den einen die Probe auf die Zuverlässigkeit der bei den anderen erhaltenen Ergebnisse zu machen. Die übersättigten Lösungen wurden gewonnen, indem man bei höherer Temperatur gesättigte Lösungen dem Versuche unterwarf, noch ehe sie sich unter die Versuchstemperatur abgekühlt hatten. Beim Arbeiten mit ungesättigten Lösungen wurde entweder so verfahren, daß man die bei höherer Temperatur hergestellten gesättigten Lösungen sich erst unter die Versuchstemperatur abkühlen ließ und dadurch festes Amalgam zur Ausscheidung brachte, oder daß man festes Amalgam in be-

stimmtem Überschufs teils mit verdünntem Amalgam, teils mit Quecksilber in Berührung brachte.

Arbeitet man mit übersättigten, homogenen Lösungen, die man bei der Versuchstemperatur krystallisieren läßt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs, wenn man die Zusammensetzung so wählt, dafs diese der Löslichkeit einer erheblich über der Versuchstemperatur liegenden Temperatur entspricht, sich zunächst eine bei höherer als der Versuchstemperatur stabile feste Phase bildet. Trotzdem bietet das Verfahren aber eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit der auf andere Weise erhaltenen Zahlen, weil die Umwandlung des zuerst entstehenden Amalgams in das der Temperatur entsprechende nach genügend langer Dauer vollzogen sein wird.

In den meisten Fällen verliefen die Versuche mit ungesättigten Lösungen glatter, insofern die Trennung des festen und flüssigen Amalgams besser von statten ging, wie im anderen Falle.

Versuchsergebnisse.

Versuchsreihe bei 0° (gestofsenes Eis).

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, } enthaltend 1.1 % Na	2	0.53	1.78
	4	0.53	1.73
Übersättigte Lösung, } enthaltend 0.87 % Na	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	1.76
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	1.74
	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	1.72
Im Mittel: 0.53			1.75

Versuchsreihe bei 25°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, } enthaltend 1.1 % Na	2	0.65	1.78
	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.64	1.75
Übersättigte Lösung, } enthaltend 0.89 % Na	68 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	0.64	1.76 <sup>1</sup>
	75	0.65	1.75 <sup>1</sup>
89 g Amalgam } von 3 % Na 180 g Quecksilber	6	0.65	1.74
	21 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.65	1.78
Im Mittel: 0.65			1.76

<sup>1</sup> Ältere Versuche; festes Amalgam jedoch nicht abgeprefst.

Versuchsreihe bei 30°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, } enthaltend 1.25 % Na }	3	0.67	1.81 <sup>1</sup>
	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.67	1.85 <sup>1</sup>
Im Mittel: 0.67			1.83

Versuchsreihe bei 35°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam, } enthaltend 1.1 % Na, } + 15 g Amalgam, } enthaltend 2.25 % Na }	4	0.69	1.76
	5	0.70	1.78
Im Mittel: 0.70			1.77

Versuchsreihe bei 37.7°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam, } enthaltend 1.1 % Na, } + 15 g Amalgam, } enthaltend 2.25 % Na }	2.5	0.70	1.75
	3	0.71	1.73
Im Mittel: 0.71			1.74

Versuchsreihe bei 39.9°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam } enthaltend 1.1 % Na, } + 15 g Amalgam, } enthaltend 2.25 % Na }	14	0.71	1.75
	15	0.72	1.73
Im Mittel: 0.72			1.74

<sup>1</sup> Ältere Versuche; festes Amalgam jedoch nicht abgepreßt.

**Versuchsreihe bei 40.5°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam, enthaltend 1.1 % Na, + 25 g Amalgam, enthaltend 2.25 % Na	2	0.73	1.98
	3	0.71	1.74
Im Mittel: 0.72		—	

**Versuchsreihe bei 42°.**

Heizflüssigkeit: eine entsprechend siedende Petrolätherfraktion.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam, enthaltend 1.1 % Na, + 25 g Amalgam, enthaltend 2.25 % Na	2	0.73	1.98
	3	0.71	1.94
Im Mittel: 0.72		1.96	

**Versuchsreihe bei 50°.**

Heizflüssigkeit: eine entsprechend siedende Petrolätherfraktion.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam, enthaltend 1.1 % Na, + 25 g Amalgam, enthaltend 2.25 % Na	2	0.74	2.01
	3	0.74	1.99
Im Mittel: 0.74		2.00	

Früher waren in dem flüssigen Amalgam bei 0° 0.544%, bei 25° 0.643%, bei 30° 0.669% Na gefunden worden. In der folgenden Tabelle sind für diese drei Temperaturen aus den älteren und den neu erhaltenen Zahlen wiederum die Mittelwerte berechnet und die für die höheren Temperaturen aus der früheren Abhandlung bereits bekannten Zahlen nochmals aufgeführt worden, desgleichen die Werte, welche sich für die Löslichkeit von Natrium in Quecksilber berechnen.

Zusammenstellung der Mittelwerte.

Temperatur	Proz. Na, gefunden im		Berechnet	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Na
	flüssigen Amalgam	festen Amalgam		
0°	0.54	1.75	für NaHg <sub>6</sub> 1.88 % Na	0.54
25°	0.65	1.76		0.65
30°	0.67	1.83		0.68
35°	0.70	1.77		0.70
37.7°	0.71	1.74		0.71
39.9°	0.72	1.74		0.72
40°	0.72	—		0.72
40.5°	0.72	{1.74 1.98	für NaHg <sub>6</sub> 2.25 % Na	0.72
42°	0.72	1.96		0.73
45.8°	0.73	2.07		0.74
50°	0.74	2.00		0.75
56.7°	0.79	2.16		0.80
64.9°	0.85	2.16		0.86
81°	0.92	2.04		0.93
90.4°	0.99	2.15	1.00	
99.8°	1.10	2.15	1.11	

Die Formel NaHg<sub>7</sub> würde 1.62% Na verlangen. Da aber auch bei dem Amalgam NaHg<sub>6</sub> die gefundenen Werte gegen die berechneten stets zu niedrig ausgefallen sind, so ist die Annahme berechtigt, daß die für die zwischen 0 und 40° auskrystallisierten Amalgame erhaltenen Zahlen zu der Formel NaHg<sub>6</sub> führen.

Das Amalgam NaHg<sub>6</sub> bildet gleich der Verbindung NaHg<sub>6</sub> lange, feine, silberglänzende Nadeln und dürfte mit dem von KRAUT und POPP<sup>1</sup> beschriebenen Amalgam identisch sein. Beim Erwärmen zerfällt es bereits bei 39° zu einem dicken Krystallbrei, welcher bei 45° ziemlich dünnflüssig wird, jedoch noch einzelne Krystalle enthält; bei 58° ist alles geschmolzen. Betrachtet man die aus den gefundenen Mittelwerten konstruierte Löslichkeitskurve, so findet man, daß die aus den unterhalb 40° liegenden Werten gezogene Kurve bei ihrer Verlängerung oberhalb derjenigen liegt, welche durch Verbindung der oberhalb dieser Temperaturgrenze liegenden Werte erhalten wird. Der Schnittpunkt der beiden Linien ist nicht sicher anzugeben wegen der Kleinheit des Winkels, unter dem sie

<sup>1</sup> l. c. S. 285.



sich schneiden. In Übereinstimmung damit wurde bei  $39.9^\circ$  noch das krystallisierte Amalgam  $\text{NaHg}_6$ , bei  $40.5^\circ$  dagegen neben diesem noch das Amalgam  $\text{NaHg}_5$  beobachtet; oberhalb dieser Temperatur, sicherlich aber oberhalb  $42^\circ$  tritt nur noch dieses auf. In dem Temperaturgebiet von  $40\text{--}42^\circ$  liegt daher der Umwandlungspunkt, bei welchem das quecksilberreichere Amalgam in das quecksilberärmere übergeht.

Dem Einwande, daß  $\text{NaHg}_6$  keine stabile Verbindung sei, sondern nur als metastabile den Lösungen unterhalb  $40^\circ$  das Gleichgewicht halte, liefs sich leicht begegnen. Eine bei  $75^\circ$  hergestellte, gesättigte Lösung von Natriumamalgam liefs man im Thermostaten auf  $25^\circ$  erkalten und trug in die so erhaltene übersättigte Lösung einige Krystalle des Amalgams  $\text{NaHg}_5$  ein. Der nach Verlauf einiger Stunden aus der Lösung entstandene und untersuchte Bodenkörper enthielt  $1.78\%$  Na, entsprach also der Formel  $\text{NaHg}_6$ . Im anderen Falle hätte man erwarten müssen, daß  $\text{NaHg}_5$  auskrystallisiert wäre.

Durch die vorstehenden Versuche darf daher als mit Sicherheit festgestellt gelten, daß bis gegen  $40.5^\circ$  das Amalgam  $\text{NaHg}_6$  und etwa oberhalb  $40.5^\circ$   $\text{NaHg}_5$  beständig ist.

(Siehe Fig. 2. S. 14.)

Die Versuche, die Löslichkeit des Natriumamalgams oberhalb  $100^\circ$  zu bestimmen, boten in ihrer Ausführung erhebliche technische Schwierigkeiten; ihre Ergebnisse sollen daher nur kurz und nur andeutungsweise mitgeteilt werden.

Der zu den Versuchen konstruierte Apparat sollte einerseits als Erhitzungsgefäß dienen, in welchem sich aus einem höher konzentrierten Amalgam, also aus übersättigter Lösung, die der Versuchstemperatur entsprechende Lösung und der zugehörige Bodenkörper herstellte; andererseits zugleich die Vorrichtung enthalten, um die entstandene Lösung von dem zurückbleibenden festen Amalgam abzusaugen und zu trennen. Er ist in der Dissertation des Herrn WINTER<sup>1</sup> genau beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert. Hier mag, da der Apparat bisher seinen Zwecken nur mangelhaft genügte, eine kurze Darstellung des Prinzips genügen. In einen Tiegel aus Porzellan, welcher mittels eines Deckels möglichst luftdicht verschließbar ist, ist ein Goochtiegel aus demselben Material eingesetzt. Dieser Tiegel wird mit erbsengroßen Stücken Amalgam beschildt, der Apparat luftdicht verschlossen und durch einen im

<sup>1</sup> S. 48 ff.

Deckel befindlichen Tubus gut getrockneter Wasserstoff eingeleitet, um das Amalgam vor Oxydation zu schützen, welche bei den inne-

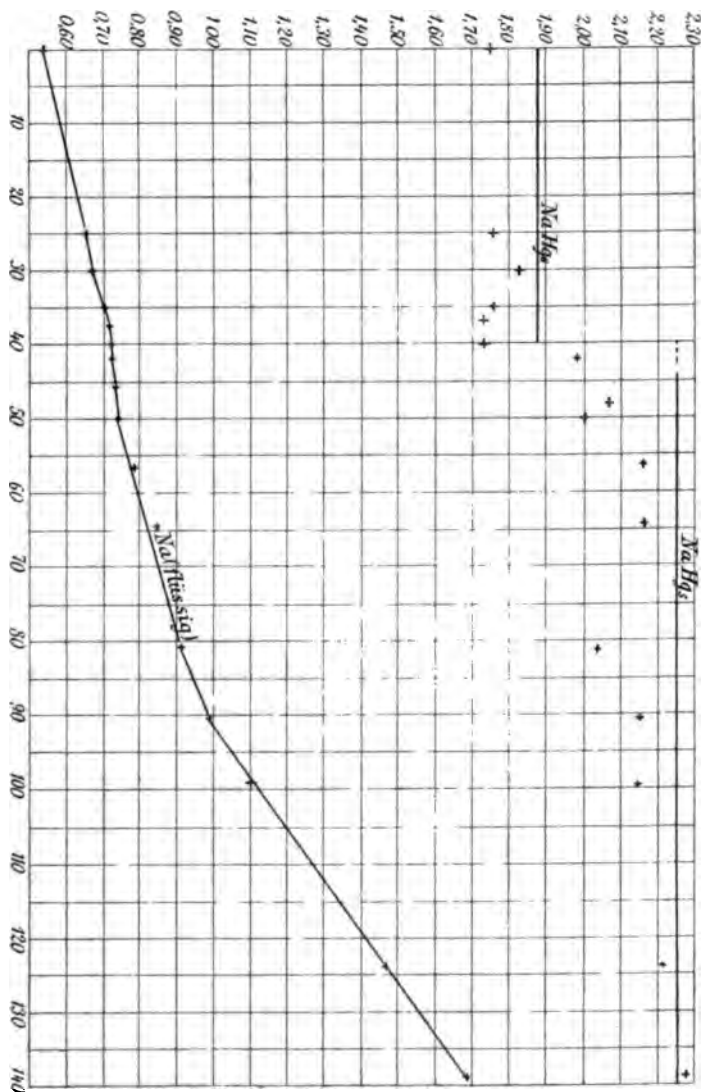


Fig. 2.

gehaltenen Temperaturen sonst recht erheblich ist. Ein zweiter Tubus im Deckel nimmt ein Thermometer auf, ein dritter steht in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe. Die Einrichtung ist so getroffen, daß der Wasserstoffstrom, den Goochtiigel passieren muß, ehe er in

den äußeren Tiegel und von da zur Saugpumpe gelangt. Zwischen die Pumpe und den Apparat war ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet.

Der so vorgerichtete Tiegel wurde dann in dem früher<sup>1</sup> beschriebenen, mit Schüttelvorrichtung versehenen Thermostaten erhitzt, indem er in die Badflüssigkeit eingetaucht wurde, von Zeit zu Zeit geschüttelt und wiederholt schnell ausgepumpt und wieder mit Wasserstoff gefüllt. Nach Beendigung des Versuches befindet sich in dem äußeren Tiegel das bei der innegehaltenen Temperatur flüssige Amalgam in Form eines erstarrten Regulus, während das feste Amalgam im Goochtiegel zurückgeblieben ist. Als Heizflüssigkeiten dienten entsprechend hoch siedende Flüssigkeiten, wie Amylalkohol, Xylol, Anilin u. s. w., als Badflüssigkeit Paraffin. Am schwierigsten war es, den Tiegel völlig luftdicht zu verschließen mit Rücksicht darauf, daß er nach Beendigung des Versuches sich wieder leicht öffnen lassen mußte. Ferner gelang die Trennung der verflüssigten Mutterlauge von dem festen Amalgam nur unvollkommen, so daß die für die Lösungen erhaltenen Zahlen vielleicht alle etwas zu niedrig ausgefallen sind.

Vorläufig seien nur die folgenden Bestimmungen angeführt:

Versuchsreihe bei 124°.  
Heizflüssigkeit: Amylalkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im		
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam	
30 g Amalgam, enthaltend 2.3 % Na	5	1.48	2.19	
	6	1.44	2.28	
	8	1.50	2.16	
Im Mittel:			1.47	2.21

Versuchsreihe bei 139°.  
Heizflüssigkeit: Xylol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im		
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam	
30 g Amalgam, enthaltend 2.72 % Na	4	1.68	2.31	
	4	1.72	2.23	
	5	1.69	2.31	
	6	1.70	2.29	
Im Mittel:			1.69	2.28

<sup>1</sup> l. c. S. 290.

Versuchsreihe bei 161°.

Heizflüssigkeit: Terpentinöl.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Na, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Amalgam, enthaltend 2.72 % Na	4	2.08	2.27
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1.98	2.30
	4 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	1.97	2.42
Im Mittel: 2.01			2.33

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, nimmt die Löslichkeit des Natriumamalgams oberhalb 100° beträchtlich zu, die Löslichkeitskurve verläuft dementsprechend steiler, als bei den Temperaturen unter 100° und stellt von etwa 90° ab eine gerade Linie dar. Als Bodenkörper wurde in allen drei Versuchen das Amalgam NaHg<sub>6</sub> erhalten, welches jedoch oberhalb 161° nicht mehr beständig zu sein scheint. Wenigstens trat bei einem bei 180° ausgeführten Versuche ein kristallisiertes Amalgam auf, welches 2.83% Na enthielt und somit der Formel NaHg<sub>4</sub>, für welche sich 2.79% Na berechnen, entsprechen würde. Der Versuch war aber in anderer Hinsicht nicht einwandfrei.

Zusammenstellung der über 100° erhaltenen Mittelwerte.

Temperatur	Proz. Na, gefunden im		berechnet	Löslichkeit in Queck- silber Proz. Na
	flüssigen Amalgam	festen Amalgam		
124°	1.47	2.21	für NaHg <sub>6</sub> 2.25 % Na	1.49
139°	1.69	2.28		1.72
161°	2.01	2.33		2.05

## 2. Lithiumamalgam.

Zur Darstellung des Lithiumamalgams haben wir uns mit Vorteil des für die Gewinnung des Kaliumamalgams bereits früher beschriebenen Apparates<sup>1</sup> bedient. Der Elektrolyt bestand aus einer kaltgesättigten, wässrigen Lösung von Chlorlithium. Liefs man 1 kg Quecksilber bei 14—16 Volt Spannung etwa 100 mal den

<sup>1</sup> l. c. S. 300 ff.

Apparat passieren, so erhielt man ein Amalgam, welches beim Abkühlen auf 0° 40–50 g festes Amalgam abschied. Dieses enthielt 0.69, 0.70, 0.71 und 0.72% Li, während der Gehalt der Mutterlauge an Li 0.04% betrug. Läßt man die Lösung recht langsam, und ohne sie zu erschüttern, abkühlen, so krystallisiert das Lithiumamalgam in prachtvoll ausgebildeten, sehr feinen, silberglänzenden Nadeln heraus, welche denen des Natriumamalgams sehr ähnlich sind. Verschiedene erreichten eine Länge von 1½–2 cm und enthielten 0.68, 0.69 und 0.70% Li, entsprechend der Formel LiHg<sub>5</sub>, nach welcher sich 0.70% Li berechnen.

GUNTZ und FERRE<sup>1</sup> haben Lithiumamalgam durch Elektrolyse einer konzentrierten wässerigen Lösung von harnsaurem Lithium dargestellt und für das feste Amalgam ebenfalls die Zusammensetzung LiHg<sub>5</sub> gefunden, jedoch dasselbe nicht als Nadeln beschrieben. Gleichwohl ist anzunehmen, daß das von uns erhaltene Amalgam mit dem ihrigen identisch ist.

Die Schmelztemperatur des krystallisierten Amalgams liegt oberhalb 100°. Beim Erhitzen auf 100° sonderten sich, wenn die einzelnen Krystalle des Amalgams mittelst des Thermometers durch einander gerührt wurden, einige Tropfen ab, bei 125° war ein schwer beweglicher Krystallbrei entstanden; aber erst bei 165–168° war alles geschmolzen. Die Vermutung, daß das Amalgam LiHg<sub>5</sub> demgemäß innerhalb des Intervalles 0–100° die einzig bestehende Phase sein würde, hat sich bei der Untersuchung der Löslichkeit des Amalgams bestätigt. Dieselbe konnte auf die Festlegung nur einiger wenigen Punkte beschränkt werden, da die an sich geringe Löslichkeit des Amalgams zwischen 0–100° nur äußerst langsam zunimmt. Die Analysen wurden in derselben Weise wie beim Natriumamalgam durch Zersetzen der abgewogenen Proben mit überschüssiger titrierter Salzsäure und Zurückmessen des Überschusses mittelst titrierter Barytlauge ausgeführt. Als Indikator wurde Äthylorange verwandt.

Versuchsreihe bei 0° (gestofenes Eis).

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Li, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 0.70% Li, + 20 g Quecksilber	4	0.04	0.71
	5	0.04	0.72
	5	0.04	0.66
Im Mittel:		0.04	0.70

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. 1896, 834.  
Z. anorg. Chem. XXV.

Versuchsreihe bei 64.5°.  
Heizflüssigkeit: Methylalkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Li, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 0.70 % Li, + 20 g Quecksilber	3	0.10	0.71
	4	0.11	0.69
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.10	0.66
Im Mittel:		0.10	0.69

Versuchsreihe bei 81°.  
Heizflüssigkeit: 50 % Alkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Li, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
45 g Amalgam, enthaltend 0.70 % Li, + 25 g Quecksilber	4	0.11	0.69
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.11	0.68
	5	0.11	0.70
Im Mittel:		0.11	0.69

Versuchsreihe bei 99.8°.  
Heizflüssigkeit: Wasser.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Li, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
50 g Amalgam, enthaltend 0.70 % Li, + 20 g Quecksilber	4	0.13	0.70
	5	0.13	0.67
	5	0.13	0.69
Im Mittel:		0.13	0.69

Übersicht über die erhaltenen Mittelwerte.

Temperatur	Proz. Li, gefunden im		berechnet für
	flüssigen Amalgam	festen Amalgam	
0°	0.04	0.70	LiHg <sub>5</sub> 0.70 % Li
64.5°	0.10	0.69	
81°	0.11	0.69	
99.8°	0.13	0.69	

Aus den Versuchen geht hervor, daß das Amalgam  $\text{LiHg}_6$  unverändert aus den Lösungen zwischen  $0-100^\circ$  auskrystallisiert und daher die einzige Verbindung von Lithium und Quecksilber darstellt, welche innerhalb dieses Bereiches existiert. Der Verlauf der Löslichkeitslinie steht damit im Einklang; sie bildet eine gerade Linie und weist an keinem Punkte einen Knick auf.

Die schon bei den krystallisierten Natriumamalgamen erwähnte Eigentümlichkeit, sich in Berührung mit der Mutterlauge durch Stofs oder durch Schütteln wieder zu verflüssigen, liefs sich auch beim Lithiumamalgam in hervorragendem Mafse beobachten. Für die Löslichkeit des Lithiums in Quecksilber zwischen  $0-100^\circ$ , welche etwa zehnmal geringer als die des Natriums ist, können dieselben Werte gelten, welche für die flüssigen Amalgame gefunden worden sind, da die Differenzen erst in der 5. bez. 4. Dezimale hervortreten.

### 3. Kaliumamalgam.

Die Darstellung des Kaliumamalgams durch elektrolytische Zersetzung einer gesättigten Chlorkaliumlösung mittelst Quecksilber als Kathode in dem dafür konstruierten Apparat ist in der ersten Abhandlung<sup>1</sup> ausführlich beschrieben worden. Durch Abkühlen des erhaltenen flüssigen Amalgams in einer Kältemischung unter  $0^\circ$  waren schön ausgebildete Würfel eines festen Amalgams erhalten worden, welche ursprünglich  $1.33-1.38\%$  K, nach dem Abpressen jedoch  $1.58$  und  $1.51\%$  enthielten. Bei wiederholter Darstellung des Kaliumamalgams nach dieser Methode entstanden beim Abkühlen des flüssigen Amalgams unter  $0^\circ$  immer wieder die gleichen, grofsen, silberglänzenden Würfel mit stets gleichem Gehalt an Kalium, so z. B. mit  $1.33$ ,  $1.35$ ,  $1.37\%$  K. Wurden die Krystalle mit einem Pistill zerdrückt und nochmals scharf abgesaugt, oder wurden sie geschmolzen und die Schmelze der Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, so stieg der Kaliumgehalt der Krystalle regelmäfsig z. B. auf  $1.57$ ,  $1.50$ ,  $1.58$ ,  $1.51$ ,  $1.62$  und  $1.57\%$  K. Durch die folgenden Versuche wurde festgestellt, daß das ursprünglich erhaltene Amalgam mit einem Gehalt von im Mittel  $1.35\%$  K ein selbständiges Individuum ist, welches indessen schon durch die erwähnten Operationen in ein kaliumreicheres Amalgam übergeführt wird. Man liefs bei höherer Temperatur gesättigte Amalgamlösungen sowohl bei  $25^\circ$  als auch bei etwa  $-2^\circ$  und bei  $-12^\circ$  langsam

<sup>1</sup> S. 300 ff.

krystallisieren. In allen Fällen wurden ausgezeichnet krystallisierte Würfel von dem früher beschriebenen Habitus erhalten. Dieselben wurden nur scharf abgesaugt, jedes Pressen hierbei aber sorgfältig vermieden. Die bei  $-12^{\circ}$  entstandenen Krystalle enthielten 1.35% K, die von  $-2^{\circ}$  1.33, 1.35, 1.37%, also im Mittel 1.35% K und schliesslich die bei  $25^{\circ}$  gewonnenen 1.57, 1.58 und 1.59% K. Die bei  $-12^{\circ}$  isolierte Mutterlauge wies einen Gehalt von 0.21% K auf. Wurde das aus dieser Mutterlauge auskrystallisierte Amalgam, welches, wie angegeben, ursprünglich 1.35% K enthielt, mit dem Pistill zerstoßen und nochmals abgesaugt, so sonderte sich nochmals reichlich verdünntes Amalgam ab, welches einen Gehalt von 0.37% K besaß, während die Analyse für das zurückgebliebene feste Amalgam einen solchen von 1.59% K ergab. Die Versuche wurden wie beim Natriumamalgam mit erdenklicher Sorgfalt und das Abfiltrieren namentlich so schnell ausgeführt, daß der Einfluß der umgebenden Zimmertemperatur nicht in Betracht kommen konnte. Es darf also auch hier analog, wie beim Natriumamalgam, als erwiesen gelten, daß unter  $0^{\circ}$  das Amalgam  $\text{KHg}_{1,4}$ , für welches sich 1.37% K berechnen, beständig ist. Oberhalb  $0^{\circ}$ <sup>1</sup> ist dasselbe, wie die Löslichkeitsversuche zeigten, nicht mehr existenzfähig, sondern geht in  $\text{KHg}_{1,2}$  über, welches einen Gehalt von 1.60% K besitzt. Auch dieses Amalgam besteht jedoch nur innerhalb enger Grenzen; beim Erhitzen schmilzt es schon zwischen  $65-70^{\circ}$ , indem es in Quecksilber und in ein neues, kaliumreicheres Amalgam zerfällt.

Da somit das Amalgam  $\text{KHg}_{1,2}$  für die Löslichkeitsbestimmungen bis  $100^{\circ}$  nicht ausreichte und auf elektrolytischem Wege ein höher konzentriertes Amalgam nicht zu erhalten ist — es sei denn, daß man  $\text{KHg}_{1,2}$  durch Abdestillieren von Quecksilber an Kalium anreichert —, so haben wir es vorgezogen, das für die weiteren Versuche nötige Material durch Zusammenschmelzen von Kalium und Quecksilber darzustellen. Anfangs experimentierten wir mit größeren Mengen, 50 g Kalium auf 1 kg Quecksilber. Man erleidet auf diese Weise jedoch große Verluste. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen brauchbaren Betrag muß das Quecksilber auf etwa  $110^{\circ}$  erwärmt werden; alsdann aber ist die beim Einbringen eines Stückes Kalium jedesmal eintretende Reaktion äußerst heftig, bei weitem heftiger wie bei der Darstellung von Natriumamalgam. Unter Feuer-

---

<sup>1</sup> Es sei betont, daß die obere Existenzgrenze von  $\text{KHg}_{1,4}$  nicht sicher bei  $0^{\circ}$  ist; nähere Bestimmungen darüber sind indessen nicht ausgeführt worden.



erscheinung und Entwicklung eines braunen Qualmes werden brennende Kaliumstückchen in Menge umhergeschleudert und das Reaktionsprodukt ist zum größten Teile oxydiert, ehe noch die ganze Menge des Kaliums eingetragen ist. Die Ausbeute an reinem oxydfreien Amalgam ist daher gering. Zudem wird das Kaliumamalgam durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht angegriffen, zumal bei höherer Temperatur und wenn sich erst etwas Oxyd gebildet hat. Es empfahl sich daher, das Amalgam nur in kleinen Mengen und nur für den jeweiligen Bedarf herzustellen. 100—200 g Quecksilber wurden in einer Porzellanschale auf 110° erwärmt und möglichst schnell 4—6 g Kalium eingetragen; die flüssige Masse wurde dann durchgerührt und auf eine sorgfältig gereinigte und getrocknete Steinplatte ausgegossen. Das augenblicklich erstarrende Amalgam wird sofort in einzelne Stücke zerschlagen und in gut schließende Gläser gefüllt. Auf diese Weise wird fast jeder Verlust vermieden. Für die Versuche wurde das Amalgam nochmals umgeschmolzen, die aufschwimmende Oxydschicht sorgfältig entfernt und die Schmelze in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten lassen. Für den Ausfall der Löslichkeitsversuche ist es von wesentlicher Bedeutung, daß ein möglichst oxydfreies Präparat verwendet wird. Die folgenden Tabellen enthalten die

### Versuchsergebnisse.

Die Analysen wurden in der gleichen Weise wie früher durch Zersetzen des Amalgams mittelst überschüssiger Säure und Zurücktitrieren mit Barytlauge ausgeführt.

#### Versuchsreihe bei 0° (gestoßenes Eis).

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Bei 25° gesättigte Lösung, enthaltend 0.53 % K	3	0.30	1.51
	3½	0.31	1.56
	3¾	0.30	—
	4½	0.32	1.61
Im Mittel:		0.31	1.56

**Versuchsreihe bei 20°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Bei 30° gesättigte Lösung, erhaltend	5	0.46	1.54
0.56 % K	6	0.48	1.54
	7	0.47	1.57
Im Mittel:			0.47
			1.55

**Versuchsreihe bei 25°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend	20	0.52	1.55
1.60 % K,	20	0.54	1.57
+ 20 g Quecksilber	22	0.54	1.54
Im Mittel:			0.53
			1.55

Bei diesen Versuchen hatten sich äußerst kleine Krystalle gebildet. Eine zweite Versuchsreihe wurde in der Weise angestellt, daß ungefähr 200 g Quecksilber mit Kaliumamalgam bei 45° gesättigt und dann in sorgfältig geschlossenen Gläsern sechs Tage und sechs Nächte hindurch im Thermostaten geschüttelt wurden. Die Krystalle bestanden aus wohlausgebildeten größeren und kleineren Würfeln und enthielten 1.60, 1.57 und 1.59%, im Mittel 1.59% Kalium.

**Versuchsreihe bei 30°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Bei 40° gesättigte Lösung, enthaltend	6	0.55	1.56
0.70 % K	7	0.57	1.59
	7	0.56	1.55
Im Mittel:			0.56
			1.57

**Versuchsreihe bei 45.8°.**

Heizflüssigkeit: entsprechend siedende Petrolätherfraktion.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 1.8 % K, + 20 g Quecksilber	3	0.84	1.60
	4	0.83	1.52
	5	0.87	1.64
40 g Amalgam, enthaltend 2 % K, + 25 g Quecksilber	3	0.77	1.55
	4	0.75	1.58
	4	0.78	1.60
	4	0.80	1.56
Im Mittel:		0.81	1.58

Wird aus dieser Reihe die dritte Bestimmung, welche 0.87 bez. 1.64% K ergeben hat, fortgelassen, da diese Werte augenscheinlich zu hoch ausgefallen sind, so berechnet sich im Mittel 0.80 bez. 1.57% K.

**Versuchsreihe bei 56.1°.**

Heizflüssigkeit: Aceton.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 1.78 % K, + 20 g Quecksilber	2	0.94	1.58
	2	0.84	1.57
	3	0.92	1.56
	4	0.86	1.64
	5	0.86	1.58
Im Mittel:		0.88	1.59

In den beiden letzten Reihen, den bei 45.8° und bei 56.1°, weichen die für die Konzentration der flüssigen Amalgame gefundenen Werte unter einander in höherem Maße ab, als dies bei den anderen Reihen der Fall ist, ohne daß bis jetzt hierfür ein Grund angegeben werden kann. Noch andere, bei denselben Temperaturen ausgeführte Versuche ergaben ebenfalls schwankende und augenscheinlich zu niedrige Resultate. Indessen zeigt der Verlauf der Löslichkeitskurve, welche bis 56.1° annähernd eine gerade Linie bildet, daß die für

die beiden genannten Temperaturen erhaltenen Mittelwerte wahrscheinlich richtig sind. Bei 45.8° ist die niedrigere Durchschnittszahl 0.80 der höheren vorzuziehen.

Versuchsreihe bei 60°.  
Heizflüssigkeit: Chloroform.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im		
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam	
40 g Amalgam, enthaltend 1.87 % K, + 20 g Quecksilber	3	1.01	1.52	
	3	1.03	1.63	
	3½	1.01	1.58	
Im Mittel:			1.02	1.58

Versuchsreihe bei 65°.  
Heizflüssigkeit: Methylalkohol.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im		
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam	
50 g Amalgam, enthaltend 1.87 % K, + 20 g Quecksilber	4	1.21	1.66	
	4	1.26	1.57	
	5	1.22	1.61	
Im Mittel:			1.23	1.61

Versuchsreihe bei 71°.  
Heizflüssigkeit: ein entsprechend siedendes Gemisch von Methylalkohol + Wasser.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im		
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam	
60 g Amalgam, enthaltend 1.87 % K, + 15 g Quecksilber	3	1.43	1.64	
	4	1.40	1.59	
	4	1.41	1.60	
Im Mittel:			1.41	1.61

Das flüssige Amalgam bildete nach dem Erkalten eine vollständig feste Masse, die sich beim Reiben nicht mehr verflüssigte.

Versuchsreihe bei 73.5°.

Heizflüssigkeit: ein entsprechend siedendes Gemisch von Methylalkohol + Wasser.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 2.7 % K, + 20 g Quecksilber	2	1.65	1.85
	3	1.61	1.90
	4	1.65	1.84
	5	1.64	1.86
Im Mittel:		1.64	1.86

Das feste Amalgam bildete kleinere und gröfsere Krystalle, letztere wurden für die Analyse ausgesucht. Sie enthielten wie vorstehend angegeben im Mittel 1.86 Teile Kalium; für das Amalgam  $\text{KHg}_{10}$  berechnen sich 1.90 K. Auch bei den beiden folgenden Versuchen, die bei 74° angestellt wurden, wurde das gleiche Amalgam  $\text{KHg}_{10}$  erhalten, während dasselbe bei 75° schon nicht mehr beständig ist.

Versuchsreihe bei 74°.

Heizflüssigkeit: ein entsprechend siedendes Gemisch von Methylalkohol + Wasser.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 2.7 % K, + 20 g Quecksilber	3	1.68	1.88
	4	1.74	1.87
Im Mittel:		1.71	1.88

Versuchsreihe bei 75°.

Heizflüssigkeit: ein entsprechend siedendes Gemisch von Methylalkohol + Wasser.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
60 g Amalgam, enthaltend 2.7 % K, + 25 g Quecksilber	3	1.87	2.01
	3	1.84	2.05
	4	1.84	2.05
	4	1.83	2.08
Im Mittel:		1.85	2.05

**Versuchsreihe bei 81°.**  
**Heizflüssigkeit: 50 % Alkohol.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 4.01 ‰ K, + 40 g Quecksilber	4	1.88	2.22
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1.89	2.38
	6	1.90	2.06
60 g Amalgam, enthaltend 2.9 ‰ K, + 25 g Quecksilber	3	1.90	2.15
	3	1.87	2.09
	4	1.90	2.08
Im Mittel:		1.89	2.16

**Versuchsreihe bei 90°.**  
**Heizflüssigkeit: 10 % Alkohol.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g Amalgam, enthaltend 4.01 ‰ K, + 35 g Quecksilber	2	2.01	2.34
	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1.98	2.49
40 g Amalgam, enthaltend 3.3 ‰ K, + 20 g Quecksilber	2	2.04	2.38
	3	2.03	2.50
	3	2.00	2.48
Im Mittel:		2.01	2.43

**Versuchsreihe bei 99.8°.**  
**Heizflüssigkeit: Wasser.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. K, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
45 g Amalgam, enthaltend 4 ‰ K, + 40 g Quecksilber	2	2.10	—
	3	2.06	2.26
	4	2.10	2.40
40 g Amalgam, enthaltend 3.3 ‰ K + 20 g Quecksilber	5	2.08	2.45
	5	2.06	2.43
Im Mittel:		2.08	2.39

Die Trennung des flüssigen Amalgams von dem festen war bei 90° und bei 100° mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, da die flüssige Lösung wegen ihres hohen Gehaltes an Kalium schon beim Abfiltrieren im Goochtiegel fest wurde. Daher wurde außen um den Tiegel ein Bleirohr von etwa 3 mm lichter Weite in mehrfachen Windungen herumgelegt, durch welches die der Versuchstemperatur entsprechende Heizflüssigkeit während der ganzen Dauer des Absaugens hindurchfloß und die Temperatur des Tiegels so auf der gewünschten Höhe erhielt. Das in dem Tiegel zurückbleibende feste Amalgam haftete so fest an den Wandungen, daß es, um den Tiegel nicht zu zerstören, herausgeschmolzen werden mußte.

Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über die in den beschriebenen Versuchen erhaltenen Mittelwerte und über die für die Löslichkeit des Kaliums in Quecksilber berechneten Zahlen.

Temperatur	Proz. K, gefunden im		Berechnet für	Löslichkeit in Quecksilber Proz. K
	flüssigen Amalgam	festen Amalgam		
0°	0.31	1.56	} $\text{KHg}_{14}$ 1.60 % K	0.31
20°	0.47	1.55		0.48
25°	0.53	1.55		0.54
30°	0.56	1.57		0.56
45.8°	0.80	1.57		0.80
56.1°	0.88	1.59		0.89
60°	1.02	1.58		1.03
65°	1.23	1.61		1.25
71°	1.41	1.61		1.43
73.5°	1.64	1.86		} $\text{KHg}_{10}$ 1.91 % K
74°	1.71	1.88	1.74	
75°	1.85	2.05	[ $\text{KHg}_9$ ] 2.12 % K $\text{KHg}_9$ 2.38 % K	1.88
81°	1.89	2.16		1.93
90°	2.01	2.43		2.05
99.8°	2.08	2.39		2.12

Die für die festen Amalgame gefundenen Zahlen, sowie der Verlauf der Löslichkeitskurve scheinen dafür zu sprechen, daß innerhalb des Intervalles 0—100° wenigstens zwei verschiedene kristallisierte Kaliumamalgame existieren. Vom Amalgam  $\text{KHg}_{14}$  liegt unter entsprechenden Bedingungen die obere stabile Existenzgrenze bei etwa 0°. Von diesem Punkte ab bis 71 resp. 73° ist  $\text{KHg}_{10}$  beständig; an dieses reiht sich ein sehr eng begrenztes

Existenzgebiet des Amalgams  $\text{KHg}_{10}$  an. Doch scheint andererseits dieser Auffassung besonders die Beobachtung unverträglich gegenüber zu stehen, daß die Löslichkeitslinie von  $\text{KHg}_{10}$  sich unter größerem Neigungswinkel an diejenige des Amalgams  $\text{KHg}_{12}$  anschließt.<sup>1</sup> Immerhin wurde  $\text{KHg}_{10}$  noch in einzelnen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten; es bildet sehr harte, kleine, metallglänzende Würfel, so daß die Annahme, wonach  $\text{KHg}_{10}$  als einheitliche chemische Verbindung zu betrachten ist, einige Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Oberhalb  $75^\circ$  dagegen scheint der Bodenkörper nicht mehr nach einfachen Verhältnissen zusammengesetzt zu sein. Zwar passen die bei  $75^\circ$  und  $81^\circ$  erhaltenen Zahlen auf die Formel  $\text{KHg}_9$ , diejenigen von  $90^\circ$  und  $99.8^\circ$  auf den Ausdruck  $\text{KHg}_8$ . Allein schon bei  $81^\circ$  haben die Analysen auch Werte ergeben (2.22, 2.38, 2.15 %), welche besser mit der Formel  $\text{KHg}_8$  übereinstimmen, so daß die Existenz von  $\text{KHg}_9$  vollkommen unsicher erscheint, zumal die festen Amalgame oberhalb  $75^\circ$  nicht mehr in einzelnen Krystallen, sondern nur noch in krystallinischen Massen auftreten. In der gleichen Weise hat sich auch kein Merkmal auffinden lassen, welches für das Bestehen des Amalgams  $\text{KHg}_8$  spräche. Vielmehr hat es den Anschein, daß oberhalb  $75^\circ$  auch die feste Phase ihre Zusammensetzung stetig ändert. Somit ist vorläufig zwischen  $0$ — $100^\circ$  nur die Existenz der Amalgame  $\text{KHg}_{12}$  und  $\text{KHg}_{10}$  als erwiesen zu betrachten.

Schließlich möge hier noch auf einen Umstand hingewiesen werden, welcher für die Beurteilung des Existenzbereiches der einzelnen krystallisierten Kaliumamalgame gleichfalls nicht ohne Bedeutung ist. Beim Natrium sowohl, wie beim Lithium bleibt die Differenz zwischen der Konzentration der gesättigten Lösungen der Metalle und derjenigen der krystallisierten Amalgame innerhalb der Temperaturen von  $0$ — $100^\circ$  stets eine beträchtliche. Der Gehalt des Amalgams  $\text{NaHg}_8$  an Na, welcher 1.88 % beträgt, wird von der Lösung weder bei  $40.5^\circ$ , noch bei  $100^\circ$ , sondern erst etwa bei  $150^\circ$  erreicht, während dies Amalgam nur bis etwa  $40.5^\circ$  beständig ist. Anders dagegen beim Kalium. Die Löslichkeit dieses Metalles in Quecksilber steigt so stark an, daß die Lösung bereits beim Umwandlungspunkte des jeweiligen krystallisierten Amalgams die Konzentration des letzteren fast erreicht hat.  $\text{KHg}_{12}$  enthält 1.60 % K und geht bei etwa  $71^\circ$  in  $\text{KHg}_{10}$  über; bei  $73.5^\circ$  enthält

<sup>1</sup> OSTWALD, Lehrbuch II, 2, 441. — VAN'T HOFF, Vorlesungen I. 60.



die Lösung bereits 1.64 % K. An der oberen Existenzgrenze von  $\text{KHg}_{10}$  bei  $75^\circ$  beträgt die Konzentration der Lösung 1.85 % K,

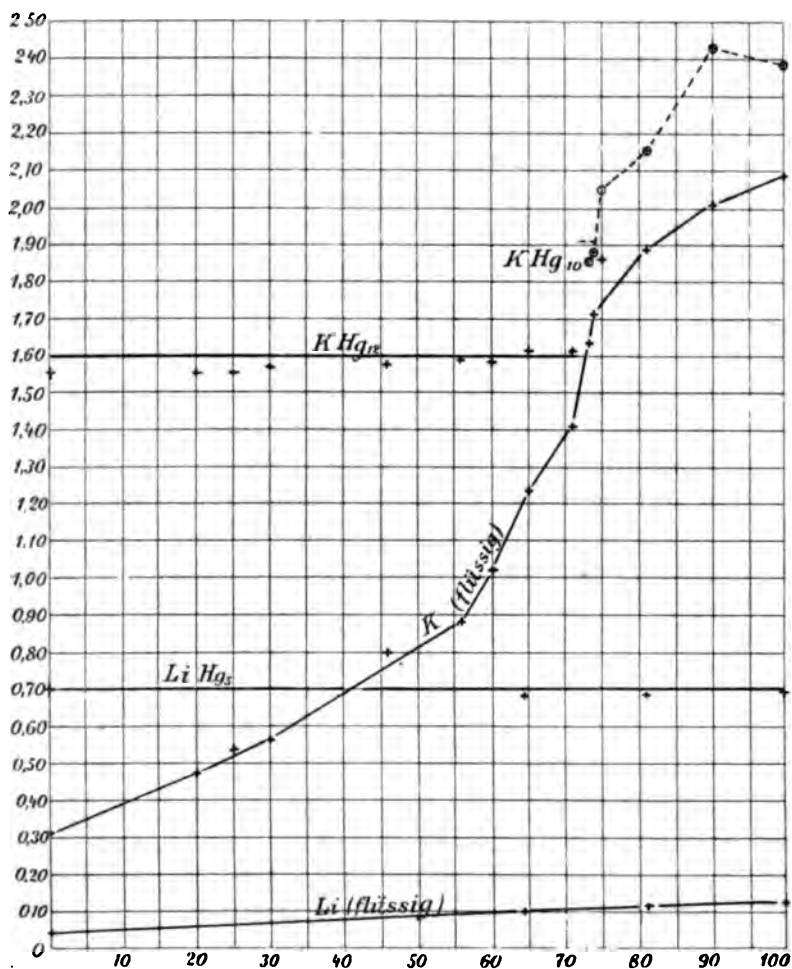


Fig. 3. Lithiumamalgam. Kaliumamalgam.

während sich für  $\text{KHg}_{10}$  1.91 % K berechnen; bei  $81^\circ$  hat dieselbe diesen Wert bereits erreicht. Es ergibt sich also auch schon hieraus, daß die beiden Amalgame  $\text{KHg}_{12}$  und  $\text{KHg}_{10}$  oberhalb jener Grenzen nicht mehr vorhanden sein können.

#### 4. Rubidiumamalgam.

Rubidiumamalgam ist bislang in der Litteratur nicht beschrieben worden. Seine Darstellung gelingt ohne Schwierigkeit durch Elektro-

lyse einer gesättigten, wässrigen Chlorrubidiumlösung in dem nun schon mehrfach erwähnten<sup>1</sup> Apparate, wenngleich die Ausbeute zu wünschen übrig läßt. Das in entsprechender Weise hergestellte flüssige Amalgam setzte bei stundenlangem Abkühlen in einer Kältemischung ein schön krystallisiertes Amalgam ab, welches aus gut ausgebildeten, silberglänzenden Würfeln von wechselnder Größe bestand und nach der Analyse 3.38, 3.35, 3.37, 3.44 % Rb enthielt. Das Amalgam gleicht nicht nur in seinem äußeren Ansehen, sondern auch in seinem Verhalten dem Amalgam  $\text{KHg}_{12}$  ganz außerordentlich; wie dieses zersetzt es sich und schmilzt es schon bei niedriger Temperatur, ein Hinweis darauf, daß beim Rubidium wie beim Kalium innerhalb 0—100° mehrere krystallisierte Amalgame existieren können; zugleich aber auch ein weniger willkommenes Anzeichen dafür, daß das vorliegende Amalgam für die Löslichkeitsbestimmungen nicht sehr weit reichen würde. Dieser Umstand, sowie die bisher nur geringe Ausbeute an festem Amalgam haben die Untersuchung desselben noch nicht über die ersten Anfänge hinauskommen lassen. Die ursprünglich erhaltene Amalgamlösung scheidet zwar in den meisten Fällen festes Amalgam ab, aber gewöhnlich nur in sehr kleinen Krystallen, welche sich beim Abfiltrieren äußerst schnell an der Luft oxydieren und dann für die fernere Verarbeitung unbrauchbar sind. Zu verwenden sind nur die größeren, oxydfreien Krystalle, da sich nur so zuverlässige Resultate erhalten lassen, zumal für die einzelnen Versuche nur geringe Mengen an Material zur Verfügung standen.

Die durch Abkühlen der Amalgamlösung unter 0° erhaltenen, oben bereits beschriebenen Krystalle wiesen, wenn lediglich durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, im Mittel einen Gehalt von 3.39 % Rb auf. Den früher gemachten Erfahrungen entsprechend erhöhte sich dieser Gehalt, wenn gleichzeitig noch abgepreßt wurde, und ebenso wurde in dem bei 0° auskrystallisierten Amalgam, genau wie beim Kaliumamalgam, eine größere Menge Rubidium gefunden. Es liegt demnach in dem ersteren ein Rubidiumamalgam  $\text{RbHg}_{12}$ , für welches sich 3.43 % Rb berechnen, vor, welches aber schon bei 0° nicht mehr beständig ist. Bei einem Schmelzversuch wurde allerdings erst bei 38° eine Abscheidung von verflüssigtem Amalgam bemerkt, während bei 45° die Masse einen dicken Krystallbrei bildete, welcher bei 53° geschmolzen war. Allein dies hängt mit der schon

<sup>1</sup> l. c. S. 300 ff.

öfter betonten Fähigkeit der krystallisierten Amalgame zusammen, Mutterlauge aufzusaugen und festzuhalten.

Die Versuchsreihen bei 0° und 25° ergaben die nachstehenden Zahlen:

Versuchsreihe bei 0°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Rb, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
15 g RbHg <sub>12</sub> + 5 g Quecksilber	8	0.91	3.54
	8	0.91	3.58
	8	0.94	3.61
	8	—	3.52
Im Mittel:		0.92	3.56

Versuchsreihe bei 25°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Rb, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
20 g Amalgam, enthaltend 3.55 % Rb, + 5 g Quecksilber	18	1.35	3.80
	20	1.36	3.77
	20	1.39	3.84
Im Mittel:		1.37	3.80

Aus diesen Zahlen geht einerseits hervor, daß die Konzentration der Lösungen von Anfang an eine ungleich höhere, wie bei den übrigen Alkali amalgamen ist, und andererseits, daß bei 0° schon nicht mehr das Amalgam RbHg<sub>12</sub>, sondern ein quecksilberärmeres vorliegt. Jedoch sind die Versuche noch nicht zahlreich genug, um zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden, ob von 0—25° die Amalgame RbHg<sub>11</sub> und RbHg<sub>10</sub> — berechnet 3.73 resp. 4.09 % Rb — bestehen, deren Gebiete nicht genau begrenzt sind, oder ob, wie beim Kaliumamalgam oberhalb 75°, die Zusammensetzung des festen Rubidiumamalgams schon bei diesen niederen Temperaturen sich kontinuierlich ändert.

Es darf daher vorläufig nur die Existenz von RbHg<sub>12</sub> als hinlänglich sichergestellt betrachtet werden.

Bei einem Vergleiche der Alkalimetalle in Bezug auf ihre Löslichkeit in Quecksilber ergibt sich, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß dieselbe mit zunehmendem Verbindungsgewicht steigt.

Temperatur	Li %	Na %	K %	Rb %
0°	0.04	0.54	0.31	0.92
25°	0.07 <sup>1</sup>	0.65	0.54	1.37
65°	0.11	0.86	1.25	
100°	0.13	1.11	2.12	

Doch sind weitere zahlenmäßige Beziehungen nicht vorhanden. Im übrigen offenbart sich auch in der Amalgambildung die engere Zusammengehörigkeit zwischen Lithium und Natrium einerseits, Kalium und Rubidium andererseits. Außer  $\text{NaHg}_6$  bildet das Natrium noch das Amalgam  $\text{NaHg}_5$ , welches mit  $\text{LiHg}_5$  nicht nur hinsichtlich der Formel, sondern auch in der Krystallform übereinstimmt. Demgegenüber bilden Kalium und Rubidium unter denselben Bedingungen bei weitem quecksilberreichere Amalgame, wie  $\text{KHg}_{14}$ ,  $\text{KHg}_{13}$ ,  $\text{RbHg}_{13}$ , deren gemeinschaftliche Krystallform der Würfel ist, und deren Existenzgebiet, verglichen mit demjenigen von  $\text{NaHg}_5$  und  $\text{LiHg}_5$ , ein ungleich geringeres ist. Alle bisher beschriebenen krystallisierten Amalgame zersetzen das Wasser nur äußerst langsam.

## II. Amalgame der Erdalkalimetalle.

(Gemeinschaftlich mit H. IGGENA.)<sup>2</sup>

Von den Erdalkalimetallen bilden Magnesium und Calcium Amalgame, welche sich an der Luft so leicht und schnell zersetzen, daß es aufgegeben werden mußte, die Löslichkeit derselben in Quecksilber näher zu untersuchen. Zudem ist es äußerst schwierig, wenn nicht unmöglich, Calciumamalgam in größerer Menge und von einer Beschaffenheit herzustellen, wie es für die Zwecke dieser

<sup>1</sup> Berechnet.

<sup>2</sup> Vergl. dessen, Dissertation: Beiträge zur Kenntnis der Amalgame der alkalischen Erden, des Zinks und des Cadmiums. Göttingen 1899.

Untersuchungen erforderlich ist. Zwar hat FERRE<sup>1</sup> inzwischen durch Elektrolyse einer Chlorcalciumlösung eine verdünnte Lösung von Calciumamalgam in Quecksilber erhalten und daraus durch Abdestillieren des Quecksilbers im Vakuum ein festes Calciumamalgam von der angeblichen Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{Hg}_4$  dargestellt. Allein er beschreibt dasselbe als eine graue, poröse Masse, und es darf daher nach ähnlichen Erfahrungen, welche wir beim Strontiumamalgam gemacht haben, vermutet werden, daß die beschriebene Substanz zu einem nicht unbeträchtlichen Teile oxydiert gewesen ist. Derartige Präparate lassen sich aber für Löslichkeitsbestimmungen nicht verwenden. Mit dem Calciumamalgam haben wir uns daher nicht weiter beschäftigt.

Hinsichtlich des Magnesiumamalgams erübrigt es nur, einige Erfahrungen mitzuteilen, welche wir bei der Darstellung des Amalgams gemacht haben.

Die Leichtigkeit der Bildung und die Beständigkeit der Amalgame nimmt in der Reihe der Erdalkalimetalle mit steigendem Atomgewicht zu. Demgemäß war es möglich, die Zusammensetzung der Strontiumamalgame und ihre Löslichkeit genauer, wenn auch noch nicht vollständig festzustellen und die Untersuchung des Baryumamalgams ohne erhebliche Schwierigkeiten durchzuführen.

### 1. Magnesiumamalgam.

Über das Magnesiumamalgam finden sich nur spärliche Angaben in der Litteratur. KLAUER<sup>2</sup> hat es zuerst durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Magnesiumsulfat dargestellt und giebt an, daß er aus dem Amalgam durch Destillation metallisches Magnesium gewonnen habe.

Etwas eingehender haben sich WANKLYN und CHAPMAN<sup>3</sup> bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Magnesium mit dem Amalgam beschäftigt. Dasselbe entsteht nach ihnen bei der Einwirkung von oxydfreiem Metall mit Quecksilber langsam in der Kälte, schnell und unter heftiger Reaktion, vergleichbar derjenigen zwischen Natrium und Quecksilber, beim Erhitzen des Quecksilbers auf seinen Siedepunkt; es verliert selbst bei einem Gehalte von nur 0.5% Magnesium an der Luft augenblicklich seinen Glanz, indem es zu

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 127, 618.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 10, 91.

<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* 19, 144.

einer schwammigen Masse anschwillt, und zersetzt Wasser heftig und unter starker Erwärmung, welche sich bis zum Sieden steigern kann.

Das Magnesiumamalgam auf elektrolytischem Wege herzustellen, gelang uns nicht; ebenso wirkte Magnesiumstaub auf Quecksilber selbst beim Erwärmen auf  $300^{\circ}$  nicht ein, augenscheinlich, weil die einzelnen Metallteilchen mit einer schützenden Oxydschicht umgeben waren. Schon WANKLYN und CHAPMAN heben hervor, daß nur vollständig oxydfreies Magnesium mit Quecksilber in Reaktion tritt. Auch Magnesium in Bandform, welches vermittelt Schmirgelpapier, Alkohol und Äther sorgsam gereinigt war, wird vom Quecksilber erst beim Erhitzen über  $300^{\circ}$  lebhafter angegriffen, ohne daß jedoch eine heftige Reaktion, geschweige denn eine Feuererscheinung dabei zu beobachten gewesen wäre. Die Löslichkeit ist selbst bei dieser hohen Temperatur gering und beträgt etwa 1%. Das erhaltene Amalgam zeigte alle von WANKLYN und CHAPMAN erwähnten, mislichen Eigenschaften, überaus große Empfindlichkeit gegen Wasser und gegen den Sauerstoff der Luft. Wurde das flüssige Amalgam noch heiß in luftdicht schließende Präparatengläser gebracht, so überzog es sich zwar sofort mit einer starken Oxydschicht, blieb aber unter dem Schutze derselben vor einer weiteren schnellen Zersetzung bewahrt. Überließ man es so einige Tage bei Zimmertemperatur der Ruhe, so schied es einen krystallinischen Bodenkörper aus, welcher sich bei möglichst schnellem Arbeiten durch Abfiltrieren vermittelt des Goochziegels von der Mutterlauge befreien ließ, ohne sich merklich zu verändern. Durch Titration kann der Gehalt des Amalgams an Magnesium nicht bestimmt werden; bei der Zersetzung durch Salzsäure scheidet sich nämlich ein grauschwarzer Schlamm von fein verteiltem Quecksilber und Quecksilberoxydul in solcher Menge ab, daß später der Farbumschlag nicht mehr scharf zu erkennen ist. Das krystallisierte Amalgam wie die Mutterlauge wurden daher vermittelt Salzsäure zersetzt, die entstandene Chlormagnesiumlösung abfiltriert und das Magnesium darin in der üblichen Weise als Phosphat bestimmt. Danach enthielt das krystallinische Amalgam 1.87%, die Mutterlauge 0.313% Mg. Für  $MgHg_2$  berechnen sich 1.98% Mg. Weitere Versuche sind aus den oben angeführten Gründen unterblieben, obwohl anfangs mit Rücksicht auf die Stellung des Magnesiums einerseits zu den eigentlichen Erdalkalimetallen, andererseits zu den Metallen der Zinkgruppe gerade vom Magnesiumamalgam interessante Auf-

schlüsse in Bezug auf seine Zusammensetzung und Löslichkeit erwartet wurden. Die große und unerwartete Zersetzungsgeschwindigkeit des Magnesiumamalgams erscheint um so bemerkenswerter, als allgemein in den Amalgamen der Erdalkalimetalle, ja sogar in denen der Alkalimetalle die Reaktionsfähigkeit dieser Elemente in bedeutendem Maße herabgesetzt wird. Das Magnesiumamalgam oxydiert sich etwa so lebhaft, wie ein konzentriertes Kaliumamalgam, welches freies Kalium enthält.

## 2. Strontiumamalgam.

Beim Strontiumamalgam wie beim Baryumamalgam erregt eine neue Erscheinung Interesse. Die Lösungen dieser Amalgame und namentlich diejenigen des Baryumamalgams zeigen in hohem Grade die Neigung, übersättigt zu bleiben, eine Eigenschaft, welche wir bei den Amalgamen der Alkalimetalle bisher nicht beobachtet haben. Die bei höherer Temperatur hergestellten gesättigten Lösungen können bis auf Zimmertemperatur, ja bis auf 0° abgekühlt werden, ohne daß eine Abscheidung der festen Phase erfolgt. Wird ein Krystall in die Lösung eingesät, so beginnt die Krystallisation. Dieselbe vollzieht sich aber nur langsam und allmählich; oft sind mehrere Tage nötig, ehe sich vollständiges Gleichgewicht zwischen Mutterlauge und Bodenkörper hergestellt hat. In keinem Falle konnte eine schnelle oder plötzliche Ausscheidung des festen Amalgams, ähnlich der beschleunigten Krystallisation übersättigter Salzlösungen, bei Einsaat eines Krystalles beobachtet werden. Im übrigen aber ist die Erscheinung eine vollkommen analoge.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen war auf diesen Umstand in gebührender Weise Rücksicht zu nehmen, wenn für den Versuch übersättigte Lösungen angewendet wurden. Bei der Langsamkeit, mit welcher sich bei diesen die Umwandlung aus dem metastabilen in den stabilen Zustand<sup>1</sup> vollzieht, war es geboten, die bei niedriger Temperatur erhaltenen Mutterlaugen, welche von der festen Ausscheidung abfiltriert und scheinbar nicht mehr übersättigt waren, dennoch aufs neue dem Versuche zu unterwerfen, da sie in einigen Fällen bei genügend langer Dauer desselben wieder aufs neue krystallisiertes Amalgam absetzten. Das Verhalten des Baryumamalgams bei 0° ist hierfür ein ausgezeichnetes Beispiel.

<sup>1</sup> Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 22, 302 ff.

In Bezug auf die Ausführung der Analysen ist Neues nicht zu bemerken. Durch Kontrollversuche, bei denen sowohl das Erdalkalimetall, wie auch das Quecksilber bestimmt wurde, überzeugten wir uns, daß die Resultate, welche nach dem schon öfter angegebenen analytischen Verfahren erhalten werden, auch beim Strontium- und Baryumamalgam an Genauigkeit den Anforderungen genügen.

---

Darstellung des Strontiumamalgams. Auf die älteren Arbeiten von R. BÖTTGER<sup>1</sup> und von FRANZ,<sup>2</sup> welche Lösungen von Chlorstrontium mittelst Natriumamalgam zersetzten und so wenig haltbare Strontiumamalgame erhielten, darf hier nur hingewiesen werden; auf die schon in der ersten Abhandlung erwähnte<sup>3</sup> neuere Untersuchung von GUSTZ und FERRE<sup>4</sup> wird später noch zurückzukommen sein.

Über die Darstellung des Strontiumamalgams durch Elektrolyse einer gesättigten Chlorstrontiumlösung haben wir bereits früher<sup>5</sup> einige Angaben gemacht und schon hervorgehoben, daß dieselbe erheblich größeren Schwierigkeiten begegnet, als diejenige des Baryumamalgams. Diese Schwierigkeiten haben sich auch bei wiederholten Darstellungen nicht völlig beseitigen lassen. Um eine genügende Ausbeute an Amalgam zu erhalten, wurde schliesslich so verfahren, daß der Elektrolyt etwa alle halben Stunden erneuert wurde. Auf diese Weise wurde es möglich, die Versuchsdauer auf etwa 4 Stunden zu steigern und die Quecksilberlösung an Amalgam wesentlich anzureichern. Freilich entwickeln sich während dieser ganzen Zeit an der Kathode große Mengen von Wasserstoff, und die Entwicklung nimmt gegen Ende des Versuches so zu, daß derselbe nach 4 Stunden abgebrochen werden muß, da dann infolge der Wechselwirkung mit Wasser mehr Amalgam zerstört, als neues gebildet wird. Bei einer Spannung von 8 Volt betrug die Stromstärke etwa 5 Amp. Das erhaltene Gemisch von festem und flüssigem Amalgam bildet, weil das feste Amalgam anscheinend aus dicht verfilzten, weichen Nadelchen besteht, das flüssige Amalgam aber übersättigt und dickflüssig ist, wie früher bereits erwähnt,

---

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 1, 305.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* 107, 253.

<sup>3</sup> S. 308.

<sup>4</sup> *Bull. Soc. Chim.* 1897, 390.

<sup>5</sup> l. c. S. 305.



einen zähen Brei, welcher sich ungemein leicht an der Luft oxydiert, indem er sich mit einer grauschwarzen Haut überzieht, gegen Wasser aber so wenig empfindlich ist, daß er damit gewaschen und von anhängender Salzlösung, wie von der entstandenen Oxydschicht befreit werden kann. Die letzten Reste Wasser wurden durch sorgfältiges Abtupfen mittels Fließpapier so gut als möglich entfernt, und das so gereinigte Präparat für den jeweiligen Gebrauch in gut schließenden und möglichst voll gefüllten Gläsern aufbewahrt. Das Amalgam ist nicht lange haltbar, es zerfällt allmählich unter Abscheidung von Quecksilber in schwarze, voluminöse Klumpen, welche aus einem Gemenge von Strontiumhydroxyd, Strontiumkarbonat, Quecksilber und Quecksilberoxydul bestehen. Das ursprünglich erhaltene Amalgamgemisch durch Abfiltrieren oder Absaugen zu trennen, gelang wegen der eigentümlichen Beschaffenheit desselben nicht. Läßt man dagegen das Gemisch nach gehöriger Reinigung einige Tage ruhig stehen, so vollzieht sich eine langsame, aber stetige Umwandlung. An Stelle der zähen, butterähnlichen Masse entsteht eine verhältnismäßig leicht bewegliche Lösung, aus welcher sich das feste Amalgam in überaus harten, silberglänzenden Krystallen abscheidet. Diese bilden schiefwinkelige Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden, erreichen bis zu  $\frac{1}{2}$  cm Kantenlänge und lassen sich ohne Schwierigkeit von der Mutterlauge durch Absaugen trennen; von einer anhaftenden Oxydschicht können sie durch vorsichtiges Abwischen mit Filtrierpapier befreit werden. Sie enthalten nach den Analysen im Mittel 3.3—3.4 % Sr und entsprechen somit der Formel  $\text{SrHg}_{13}$ , für welche sich 3.51 % Sr berechnen.

Das Amalgam  $\text{SrHg}_{13}$  schmilzt sehr niedrig; es beginnt bei 60° zu zerfallen und ist bei 70° vollkommen geschmolzen. Für den Schmelzversuch muß es mit Steinöl überschichtet werden, da es sich sonst beim Erhitzen an der Luft vollständig oxydiert; selbst unter Steinöl, das jahrelang über Natrium aufbewahrt worden war, trat beim Erhitzen in der Nähe der Schmelztemperatur unter Wasserstoffentwicklung eine langsame Zersetzung des Amalgams ein.

Da somit vorauszusehen war, daß dasselbe für die Löslichkeitsbestimmungen nur etwa bis 50° ausreichen würde, so wurde versucht, durch Abdestillieren von Quecksilber, da ein anderer Weg nicht möglich war, ein höher konzentriertes Strontiumamalgam zu gewinnen.

Hierzu ist das unmittelbar durch Elektrolyse hergestellte Amal-

gammisch nicht zu verwenden, weil es nicht völlig vom Wasser befreit werden kann und sich daher beim Erhitzen zersetzt; man war vielmehr genötigt, von den kompakten und sorgfältig gereinigten Krystallen  $\text{SrHg}_{12}$  auszugehen. Dieselben wurden der Destillation unter vermindertem Druck, wie sie bei organischen Arbeiten so häufig ausgeführt wird, unterworfen. Die Vorlage war an den Destillationskolben direkt angeschmolzen; dieser wurde zum Teil mit Asbest umkleidet und mittelst eines Luft- oder Metallbades erhitzt. Vor Beginn der Destillation wurde die Luft in dem Apparat durch sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoff verdrängt und dieser auch während der Operation in schwachem Strome durch die Kapillare eingeleitet. Zwischen die Wasserstrahlpumpe und die Destillationsvorlage war ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Unter 10—12 mm Druck destillierte zwischen 180—190° Quecksilber in regelmäßigen Tropfen ab; nach 2—3 Stunden verlief die Destillation langsamer. Dann wurde die Temperatur während  $\frac{1}{2}$  Stunde bis auf 250° gesteigert und der Versuch danach beendet, weil einerseits bei dieser Temperatur kein Quecksilber mehr überging, andererseits die Konzentration des zurückgebliebenen Amalgams für unsere Zwecke mehr als ausreichend war. Das letztere stellte eine harte, graue, poröse, feste Masse dar, an welcher sich an einzelnen Stellen, so besonders in den Hohlräumen und an den Bruchflächen, ein deutlicher Metallschimmer zeigte, und welche so fest an dem Glase haftete, daß zu ihrer Gewinnung der Destillationskolben geopfert werden mußte. Es enthielt 15% Sr und würde etwa der Formel  $\text{Sr}_2\text{Hg}_5$  entsprechen, für welche sich 14.87% Sr berechnen. Da dieses Präparat wegen seiner hohen Empfindlichkeit — es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser stürmisch und unter Aufzischen und oxydiert sich an der Luft sehr energisch und unter starkem Erhitzen — sehr schwierig zu handhaben ist, so wurde bei späteren Darstellungen auf minder konzentrierte Amalgame hingearbeitet und so Substanzen mit einem Gehalt von 6—10% Sr gewonnen. Auch diese zersetzen sich an der Luft und mit Wasser noch sehr lebhaft, lassen sich jedoch unter Steinöl ohne sichtbare Veränderung aufbewahren. Allein für die Untersuchung der Löslichkeit ist auch dergestalt vor Zersetzung geschütztes Amalgam nicht brauchbar; denn es wird weder von Quecksilber benetzt, noch läßt es sich mit demselben mischen. Auch haftet das Steinöl dem Amalgam infolge der porösen Beschaffenheit desselben außerordentlich fest an und läßt sich auch durch Äther nicht entfernen, weil

dieser seinerseits das Amalgam lebhaft angreift. Auch das ursprüngliche Amalgam, so wie es durch die Destillation erhalten wird, löst sich, selbst wenn es sofort weiter verarbeitet wird, nur schwierig in Quecksilber auf. Es kann nicht so schnell zerkleinert, abgewogen und in die Versuchsgläser gefüllt werden, ohne daß es sich nicht dabei oberflächlich oxydiert hätte.

Bei den folgenden Löslichkeitsversuchen wurden bis zu 56° das Amalgam  $\text{SrHg}_{12}$ , bei den höheren Temperaturen die durch Abdestillation des Quecksilbers gewonnenen Präparate verwendet.

Versuchsreihe bei 0°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
100 g übersättigte Lösung, enthaltend 1 % Sr	3 $\frac{1}{2}$	0.76	3.34
	4 $\frac{1}{2}$	0.72	3.45
90 g übersättigte Lösung, enthaltend 0.76 % Sr	72	0.72	3.40
Im Mittel:		0.73	3.40

Die gewonnenen Krystalle  $\text{SrHg}_{12}$  waren silberglänzend, sehr hart, bis zu 5 g schwer und zeigten die schon beschriebenen Formen, sie sind wahrscheinlich monoklin oder triklin. Das Strontium ist in viel höherem Maße in Quecksilber löslich, als das Baryum; denn der Gehalt der Baryumquecksilberlösung beträgt bei 0° nur 0.144% und bei 100° erst 1.26% Ba. Der dritte Versuch ist ein Beleg dafür, daß Strontiumamalgam übersättigte Lösungen bildet, insofern die bei dem ersten Versuch erhaltene Lösung mit einem Gehalt von 0.76% Sr noch festes Amalgam abschied, jedoch erst, nachdem sie drei Tage lang der Temperatur von 0° ausgesetzt worden war.

Versuchsreihe bei 20—21°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 70 g übersättigte Lösung, enthaltend 1.2 % Sr	24	1.05	3.27
	36	1.05	(3.00) <sup>1</sup>
	38	0.97	—
Je 100 g verd. Amalgam, enthaltend 1.2 % Sr. und einige Krystalle $\text{SrHg}_{12}$	45	1.04	3.32
	45	1.01	3.40
Im Mittel:		1.02	3.33

<sup>1</sup> Bei der Berechnung des Mittels, als offenbar zu niedrig, nicht berücksichtigt.

Bei den drei ersten Versuchen hatte sich das feste Amalgam in Form eines feinen Krystallmehles abgeschieden, welches sich an der Luft so lebhaft oxydierte, daß beim Abwiegen der Proben zur Analyse das Gewicht des Amalgams fortwährend zunahm. Bei den beiden letzten Versuchen wurde die Lösung mit einigen Krystallen  $\text{SrHg}_{12}$  versetzt und der Ruhe überlassen; die alsdann erhaltenen Krystalle waren besonders gut ausgebildet und gaben bei der Analyse auch gute Werte. Wie bei den vorstehenden beiden Bestimmungen, so ist es auch bei der folgenden, sowie denjenigen des Baryumamalgams, welche innerhalb  $0-35^\circ$  ausgeführt wurden, vermieden worden, die Lösungen in fortwährender Bewegung zu halten. Denn es wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, daß sich bei diesen niederen Temperaturen, wenn andauernd geschüttelt wurde, die Bodenkörper in so feinkrystallinischer Form abschieden, daß sie sich an der Luft lebhaft oxydierten, von der Mutterlauge sich nicht völlig befreien ließen und daher häufig für die Analyse unbrauchbar waren. Es wurde nur für nötig befunden, die Versuchsdauer entsprechend länger auszudehnen und die Proben von Zeit zu Zeit kurz zu schütteln, um sicher zu sein, daß die Mutterlaugen nicht mehr übersättigt waren.

Versuchsreihe bei  $30-31^\circ$ .

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
70 g übersättigte Lösung, enthaltend 1.5 % Sr	20	1.26	(2.89) <sup>1</sup>
	22	1.30	(3.12) <sup>1</sup>
70 g Mischung, <sup>2</sup> enthaltend 1.5 % Sr	30	1.23	3.41
	20	1.21	3.35
50 g Mischung, enthaltend 1.6 % Sr	8	—	3.49
Im Mittel:		1.25	3.42

<sup>1</sup> Die beiden Proben waren noch andauernd geschüttelt worden, das feste Amalgam bestand anscheinend aus verfilzten Nadeln, die sich nicht absaugen ließen; daher die niedrigen Analysenwerte, welche für die Berechnung des Mittels nicht berücksichtigt wurden.

<sup>2</sup> Diese Mischungen von festem Amalgam und ungesättigter Lösung wurden hier und im folgenden so hergestellt, daß man, wie bereits erwähnt, die bei

Bei der letzten Bestimmung wurde ein besonders schön ausgebildeter Krystall erhalten, welcher sich durch grose Härte auszeichnete, und dessen Gewicht 3 g betrug. Er enthielt 3.41 % Sr und kam dem für  $\text{SrHg}_{12}$  berechneten Werte 3.51 % demnach sehr nahe.

Versuchsreihe bei 46°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 80 g Mischung, enthaltend 2 % Sr	2	1.34	4.16
	5	1.32	—
	5½	1.31	3.92
	6½	1.35	3.87
Im Mittel:		1.33	3.98

Bei dieser Temperatur ist das Amalgam  $\text{SrHg}_{12}$ , wie die in Betracht kommenden Zahlen zeigen, nicht mehr vorhanden. Versuche, welche bei 35°, 37.7° und 40° ausgeführt wurden, um die obere Existenzgrenze dieses Amalgams näher festzustellen, ergaben keine besseren Zahlen, als die oben mitgetheilten. Wahrscheinlich aber liegt der Umwandlungspunkt wenig oberhalb 30°.

Leider sind die Eigenschaften der strontiumreicheren festen Amalgame sehr wenig erfreuliche; sie zeigen keine krystallinische Struktur mehr, oxydieren sich an der Luft ungemein leicht und halten die Mutterlauge so fest, das es nur mit grossen Schwierigkeiten gelingt, eine Trennung zwischen Bodenkörper und Lösung zu erzielen. Die Mutterlauge ihrerseits gehen, sobald die Temperatur nur um ein geringes fällt, in einen halbfesten, zähen Zustand über; so wird z. B. bereits die bei 46° gesättigte Lösung beim Erkalten ganz kompakt. An diesen Übelständen wurde ein wenig dadurch gebessert, das beim Abfiltrieren der Goochtiigel in derselben Weise vermittelt eines Bleirohres angewärmt wurde, wie

entsprechend höherer Temperatur gewonnenen, gesättigten Lösungen sich erst unter die Versuchstemperatur abkühlen liess und so den Überschuss an festem Amalgam wieder zur Abscheidung brachte, ehe die eigentliche Bestimmung begonnen wurde.

dies beim Kaliumamalgam angegeben worden ist. Daher können die bis 64.5° für die flüssigen Amalgame gefundenen Mittelwerte noch Anspruch auf angenäherte Richtigkeit machen; ebenso sind die Ergebnisse bei den festen Amalgamen bei 56°, 64.5° und 81° noch hinlänglich sicher. Dagegen waren bisher die oberhalb 81° erhaltenen Zahlen so regellos, daß davon abgesehen wurde, diese hier anzuführen.

Versuchsreihe bei 56°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g Mischung, enthaltend 2 % Sr	3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	1.52	4.79
	4	1.55	(4.46) <sup>1</sup>
Je 50 g Mischung, enthaltend 3 % Sr	3	—	5.19
	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	(1.39) <sup>1</sup>	5.06
Je 50 g übersättigte Lösung, enthaltend 3 % Sr	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1.42	4.90
	5	1.57	4.86
Im Mittel:		1.52	4.96

Versuchsreihe bei 64.5°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 80 g übersättigte Lösung, enthaltend 2.5 % Sr	2	1.69	(4.10) <sup>1</sup>
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	(1.55) <sup>1</sup>	5.22
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	(1.43) <sup>1</sup>	5.03
	5	—	5.66
Je 20 g Amalgam, enthaltend 9.72 % Sr und 40 g Quecksilber	3	1.75	5.24
	4	1.73	5.26
	5	(1.58) <sup>1</sup>	5.66
Je 15 g Amalgam, enthaltend 8 % Sr und 35 g Quecksilber	3	1.87	5.38
	4	1.78	5.21
Im Mittel:		1.76	5.33

<sup>1</sup> Bei der Berechnung des Mittels, weil offenbar zu niedrig, nicht berücksichtigt.

Versuchsreihe bei 81°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Sr, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 10 g Amalgam, enthaltend 6.3 % Sr und 10 g Quecksilber	3	1.71	5.00
	3 1/2	1.98	5.16
	4	1.87	5.69
	4 1/2	1.82	(4.52) <sup>1</sup>
	5	1.67	5.27
Je 20 g Amalgam, enthaltend 6.5 % Sr und 30 g Quecksilber	4	1.72	5.64
	5	1.64	5.45
Im Mittel:			5.37

Die Zahlen, welche bei 81° für die flüssigen Amalgame vorstehend angeführt wurden, sind aus einer großen Anzahl von Versuchen die höchsten; bei anderen Bestimmungen wurde nur ein Mittelwert von 1.63 % Sr gefunden, welcher niedriger als der bei 64.5° erhaltene ist. Die Übereinstimmung bei den festen Amalgamen war dagegen durchgehends besser. Unter diesen Verhältnissen für die Löslichkeit des Strontiums in Quecksilber bei 81° einen Mittelwert abzuleiten, erscheint verfrüht; ebenso muß es noch vorbehalten bleiben, die Ergebnisse bei 90° und bei 100° durch eine erneute Prüfung sicher zu stellen. Die Löslichkeit des Strontiumamalgams hat demnach bisher nur bis 64.5° verfolgt werden können. Was die Zusammensetzung der oberhalb 30° bestehenden festen Amalgame anlangt, so scheint bei jedem der untersuchten Temperaturpunkte ein neuer Bodenkörper vorzuliegen. Allerdings sind bei 64.5° und bei 81° Werte erhalten worden, welche unter einander verhältnismäßig gut übereinstimmen. Da indessen die übrigen Eigenschaften dieser Substanzen keineswegs die Annahme unterstützen, daß in ihnen eine einheitliche chemische Verbindung vorliegt, so reicht jene Übereinstimmung nicht hin, die festen Phasen bei 64.5° und bei 81° als nach einfachen Verhältnissen zusammengesetzt zu betrachten. Dagegen spricht ferner noch der Umstand, daß die gefundenen Werte es durchaus zweifelhaft lassen, welcher Formel das fragliche Amalgam entsprechen würde. Es berechnen sich

<sup>1</sup> Siehe S. 42 Fußnote.

für $\text{SrHg}_6$	5.17 % Sr,
„ $\text{Sr}_2\text{Hg}_{15}$	5.50 % Sr
„ $\text{SrHg}_7$	5.87 % Sr.

Unter den 14 Bestimmungen, welche bei den genannten Temperaturen für die Zusammensetzung des festen Amalgams in Frage kommen, finden sich drei, welche zu der Formel  $\text{SrHg}_6$  führen würden. Die übrigen Werte würden sich noch am besten mit der Formel  $\text{Sr}_2\text{Hg}_{15}$  vereinigen lassen. Dieser Annahme steht jedoch die Erfahrung unverträglich gegenüber, daß die durch die Analyse gefundenen Werte gegen die berechneten stets etwas zu niedrig, niemals zu hoch ausfallen. Demgemäß sprechen die vier Bestimmungen, welche 5.66, 5.66, 5.69 und 5.64 % Sr ergeben haben, gegen die Formel  $\text{Sr}_2\text{Hg}_{15}$  und würden eher auf die Formel  $\text{SrHg}_7$  hinweisen.

Es ergibt sich somit, daß vom Strontiumamalgam nur die stabile Existenz von  $\text{SrHg}_{12}$  bis 30° in Berührung mit flüssigem Amalgam feststeht, und daß sich an dieses ein Gleichgewichtsgebiet zwischen zwei kontinuierlich veränderlichen Phasen anzuschließen scheint (siehe Fig. 4, Seite 53).

Auf die von GUNTZ und FERÉÉ<sup>1</sup> beschriebenen Amalgame  $\text{SrHg}_{14}$  und  $\text{SrHg}_{11}$  sind wir nicht gestossen.  $\text{SrHg}_{14}$  ist nach der ganzen Art seiner Darstellung unzweifelhaft nichts anderes, als das noch nicht völlig von Mutterlauge befreite Amalgam  $\text{SrHg}_{12}$ . Auch das vermeintliche Amalgam  $\text{SrHg}_{11}$ , von dem seine Entdecker genauere Eigenschaften nicht angeben, dürfte aus der Litteratur wieder zu streichen sein, da es keine einheitliche Substanz, sondern fraglos ein Gemisch von  $\text{SrHg}_{12}$  mit durch den Druck zersetztem Amalgam und nicht völlig abgepresster Mutterlauge gewesen ist. Unter so willkürlichen Bedingungen, wie die beiden genannten Forscher sie inne gehalten haben, darf man nicht erwarten, ohne weiteres einheitliche Amalgame zu erhalten, zumal nicht beim Strontiumamalgam, dessen Eigenschaften schon an sich schwierig sind.

Die folgende Tabelle bedarf keiner Erläuterung.

(Siehe Tabelle, S. 45.)

### 3. Baryumamalgam.

Die erste Methode zur Darstellung von Baryumamalgam rührt von DAVY<sup>2</sup> her. Er stellte kleine, aus Baryhydrat, Chlorbaryum

<sup>1</sup> Siehe 1. Abhandlg. *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 308.

<sup>2</sup> *Phil. Trans.* 1808, 303.



Übersicht über die erhaltenen Mittelwerte.

Temperatur	Proz. Sr, gefunden im		Berechnet für	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Sr
	flüssigen Amalgam	festen Amalgam		
0°	0.73	3.40	SrHg <sub>12</sub> 3.51 %	0.73
20°	1.02	3.38		1.04
30°	1.25	3.42		1.27
46°	1.33	3.98		1.35
56°	1.52	4.96		1.54
64.5°	1.76	5.33		1.79
81°	—	5.37		—

oder Baryumsulfat und Wasser geformte Schalen auf ein Platinblech, welches den positiven Pol einer VOLTA'schen Batterie bildete, füllte sie mit Quecksilber und verband dieses mit dem negativen Pol der Batterie. BUNSEN<sup>1</sup> unterwarf einen mit Salzsäure ganz schwach angesäuerten Chlorbaryumbrei bei 100° der Elektrolyse unter Anwendung eines amalgamierten Platindrahtes. Das erhaltene Amalgam war krystallinisch und silberweiß, seine Menge betrug jeweils bis zu 1 g. BÖTTGER<sup>2</sup> und CROOKES<sup>3</sup> gewannen es durch Zersetzung einer Chlorbaryumlösung vermittelt Natriumamalgam. Die Darstellung des Baryumamalgams für unsere Zwecke ist in der ersten Abhandlung<sup>4</sup> bereits beschrieben worden. Es hat sich auch hier nützlich erwiesen, den Elektrolyten nach etwa je einer Stunde öfters zu erneuern. Nach 5—6 Stunden wird die Operation unterbrochen, da dann, wie die lebhaftere Wasserstoffentwicklung an der Kathode zeigt, die Zersetzung des Amalgams die Neubildung überwiegt. Das fertige Amalgam wird gründlich mit Wasser gewaschen und nach Entfernung der letzten Reste desselben vermittelt Fließpapier in gut schließenden Gläsern aufbewahrt, ohne das feste von dem flüssigen zu trennen. Dies geschieht vielmehr erst unmittelbar vor der weiteren Verarbeitung. Auf diese Weise hält sich das Amalgam sehr gut; nur an der Oberfläche und an den Glaswandungen findet eine geringe Zersetzung statt unter Bildung von Barythydrat, Baryumkarbonat und Quecksilber. Wird das feste Amalgam für sich aufbewahrt, so tritt dieselbe Zersetzung, jedoch sehr viel schneller, ein,

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 92, 619.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. 1, 305.

<sup>3</sup> Chem. News 6, 194.

<sup>4</sup> S. 303.

augenscheinlich wegen der vergrößerten Oberfläche, welche die Krystalle der Luft darbieten. Baryumamalgam läßt sich an der Luft nicht umschmelzen, sondern zersetzt sich dabei sofort.

Versuchsreihe bei 0°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, enthaltend 0.16 % Ba	36	0.15	—
Übersättigte Lösung, enthaltend 0.25 % Ba	50	0.15	4.61
	50	0.14	4.58
Im Mittel:		0.15	4.60

Ursprünglich waren 100 g einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung 3 Stunden hindurch auf 0° abgekühlt worden. Nachdem sich aber während dieser Zeit nichts ausgeschieden hatte, wurde festes Amalgam hinzugefügt, das Ganze bis zur homogenen Lösung bis auf etwa 40° erwärmt und danach wiederum auf 0° abgekühlt. Nach 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stündigem ruhigem Stehen hatte sich jetzt krystallisiertes Amalgam abgeschieden; die Mutterlauge enthielt 0.184% Ba. Diese Lösung setzte nach weiteren 3 Stunden wieder Krystalle ab. Das Filtrat davon wies einen Gehalt von 0.166% Ba auf und war noch übersättigt; denn nach 36 Stunden fanden sich nochmals Krystalle darin vor und der Gehalt an gelöstem Baryum war auf 0.149% Ba gesunken. Dieser Wert erst entspricht dem Gleichgewichte bei 0°; denn nunmehr setzte die Lösung, selbst nachdem ein Krystall hinzugefügt worden war, nichts Festes mehr ab. Die in der ersten Abhandlung unter 0° mitgeteilten Zahlen sind daher alle zu hoch; die damals analysierten Lösungen waren übersättigt gewesen. Das feste Amalgam liefs sich nur schwierig absaugen, die Werte bei 0° sind daher, wie sich alsbald zeigen wird, zu niedrig ausgefallen.

(Siehe Tabelle, S. 47.)

Bei diesen wie den folgenden Versuchen bis zu 35° wurde ein anhaltendes Schütteln der Proben aus den früher<sup>1</sup> entwickelten

<sup>1</sup> Siehe S. 40.

Versuchsreihe bei 20°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, enthaltend 1.3 % Ba, Mischung, <sup>1</sup> enthaltend 1.3 % Ba, 20 g Amalgam, enthaltend 4.8 % Ba, 50g Quecksilber	70—80	0.31	4.61
		0.35	4.59
		0.31	4.99
Im Mittel:		0.32	4.73

Gründen vermieden. Bei einem früheren, ohne diese Vorsichtsmaßregel ausgeführten Versuche fielen die Zahlen ganz regellos aus, und das feste Amalgam konnte nur ein einziges Mal zur Analyse gebracht werden. Es ergab 4.98% Ba. Die Lösungen waren ohne Ausnahme übersättigt und lieferten viel zu hohe Werte, wie 0.92, 0.72, 0.48 und 0.45% Ba.

1. Versuchsreihe bei 30°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, enthaltend 1.3 % Ba	10	0.44	5.06
	14	0.45	4.95
Mischung, enthaltend 1.3 % Ba	15	0.42	4.96
	12	0.43	—
Im Mittel:		0.44	4.99

Die nächsten Versuchsreihen bei 35° und 46° brachten für die festen Amalgame höhere Werte, welche zu der Formel  $BaHg_{12}$  führten, während die bisherigen auf die Formel  $BaHg_{13}$  hinweisen, welche 5.00% Ba verlangt. Einerseits, um die Existenz des Amalgams  $BaHg_{13}$  mit Sicherheit festzustellen, andererseits, um den Umwandlungspunkt aufzufinden, bei welchem das eine Amalgam in das andere übergeht, ist das Temperaturintervall zwischen 25 und 35° einer sorgfältigen und erfolgreichen Untersuchung unterzogen worden.

<sup>1</sup> Siche Fußnote 2, S. 40.

Beim Abfiltrieren des Amalgams wurde das Lederscheibchen im Goochtiigel durch ein Stückchen Leinwand ersetzt, da sich die Mutterlauge hierdurch besser durchsaugen ließ. Ein Abpressen der Krystalle wurde, wie früher, vermieden.

Versuchsreihe bei 25°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung bezw. Mischung, enthaltend 2.4 % Ba	4 (geschüttelt)	0.34	4.97
	70 (in Ruhe)	0.34	5.02
Übersättigte Lösung, bezw. Mischung enthaltend 1.5 % Ba	2 (geschüttelt)	0.34	4.92
	22 (in Ruhe)		4.97
Übersättigte Lösung bezw. Mischung, enthaltend 2.0 % Ba	4 (geschüttelt)		4.78
	20 (in Ruhe)	5.02	
Im Mittel:		0.34	4.95

Versuchsreihe bei 27.6°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, bezw. Mischung, enthaltend 2 % Ba	5	0.35	4.57
	20	0.35	4.92
Im Mittel:		0.35	4.75

Versuchsreihe bei 28.1°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung bezw. Mischung, enthaltend 2 % Ba	2	0.36	4.71
	20	0.36	4.82
Im Mittel:		0.36	4.77

Versuchsreihe bei 29.2°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung bezw. Mischung, enthaltend 2% Ba	4	} 0.88	4.83
	16		
	3	} 0.37	5.21
	18		
Im Mittel: 0.98			

2. Versuchsreihe bei 30°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung bezw. Mischung, enthaltend 2% Ba	3	0.40	5.26
	15	0.44	5.81
Im Mittel: 0.42			5.29

Für  $\text{BaHg}_{13}$  berechnen sich 5.39% Ba. Bei der ersten Versuchsreihe bei 30° sind für das feste Amalgam allerdings niedrigere und auf die Formel  $\text{BaHg}_{13}$  stimmende Werte gefunden worden. Allein die jetzigen haben ohne Zweifel größeren Anspruch auf Richtigkeit, da die Versuche mit der erdenklichsten Sorgfalt durchgeführt wurden. Es ergibt sich also, daß bis 29° das Amalgam  $\text{BaHg}_{13}$  den Lösungen das Gleichgewicht hält und zwischen 29—30° in das Amalgam  $\text{BaHg}_{12}$  übergeht. Bei 29.2° sind beide Amalgame neben einander aufgefunden worden. Das Amalgam  $\text{BaHg}_{13}$  wird meist als ein Konglomerat von silberglänzenden, würfelförmigen Krystallen erhalten; einzeln ausgebildete Individuen sind selten; manchmal schien es in besonderen, kleinen, glimmerartigen Krystallen aufzutreten.

Bei den folgenden Versuchen ist nunmehr immer das Amalgam  $\text{BaHg}_{13}$  als Bodenkörper isoliert worden, welches demnach zwischen 30—100° die beständige, feste Phase bildet.

Versuchsreihe bei 35°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung, enthaltend 2.4 % Ba, } Mischung, enthaltend 2.4 % Ba }	4	0.46	5.38
	20	0.46	5.30
Im Mittel:		0.46	5.34

Versuchsreihe bei 46°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 60 g übersättigte Lösung, enthaltend 1.4 % Ba, }	2	0.51	—
	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	0.53	—
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.51	5.29
Je 60 g Mischung, enthaltend 1.4 % Ba }	5	0.52	5.20
	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.53	5.20
Im Mittel:		0.52	5.23

Versuchsreihe bei 56°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 80 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 1 % Ba }	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.69	—
	2	0.70	—
	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.68	5.30
	3	0.67	5.29
	6	0.67	5.20
Im Mittel:		0.68	5.26

Versuchsreihe bei 65°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 80 g Mischung, enthaltend 1.4 % Ba, }	4	0.82	5.18
	6	0.83	5.17
Je 80 g übersättigte Lösung, enthaltend 1.15 % Ba, }	3	0.85	—
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	5.27
75 g übersättigte Lösung, enthaltend 2 % Ba, }	3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	—	5.31
80 g übersättigte Lösung, enthaltend 1.5 % Ba, }	4	0.84	5.32
50 g Mischung, enthaltend 1.4 % Ba }	6	0.82	5.30
Im Mittel:		0.83	5.26

Versuchsreihe bei 81°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 60 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 1.5 % Ba }	2	0.98	5.25
	3	0.95	5.27
	4	1.00	5.22
	5	0.94	5.30
Im Mittel:		0.97	5.26

Versuchsreihe bei 89.5°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 2.4 % Ba }	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	1.06	5.26
	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1.08	5.28
	4	1.07	5.23
	6	1.01	—
Im Mittel:		1.06	5.26

Versuchsreihe bei 99°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Ba, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 2.5 % Ba	1 1/2	1.29	5.31
	2 1/4	1.23	5.36
	3 3/4	1.22	—
	6	1.29	—
		Im Mittel: 1.26	5.34

Das Amalgam  $BaHg_{12}$  liefs sich in allen Fällen ohne Schwierigkeit durch Filtrieren von der Mutterlauge trennen. Es krystallisiert in schönen, silberglänzenden, harten Würfeln mit vielfach abgestumpften Kanten und Ecken, oxydiert sich an der Luft sehr energisch, wird jedoch vom Wasser nur äußerst langsam zersetzt.

In der folgenden Tabelle sind wiederum die erhaltenen Mittelwerte zusammengestellt worden.

Temperatur	Proz. Ba, gefunden im		Berechnet für	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Ba
	flüssigen Amalgam	festen Amalgam		
0°	0.15	4.60	$BaHg_{12}$ 5.00 % Ba	0.15
20°	0.32	4.73		0.33
25°	0.34	4.95		0.34
27.6°	0.35	4.75		0.35
28.1°	0.36	4.77		0.37
29.2°	0.38	4.80		0.38
		5.21	$BaHg_{12}$ 5.39 % Ba	
30°	0.43 <sup>1</sup>	5.29		0.43
35°	0.46	5.34		0.46
46°	0.52	5.23		0.52
56°	0.68	5.26		0.69
65°	0.83	5.26		0.84
81°	0.97	5.26		0.98
89.5°	1.06	5.26		1.07
99°	1.26	5.34		1.28

Hieraus geht ohne Zweifel hervor, dafs die beiden Phasen des Baryumamalgams, welche zwischen 0—100° beständig sind, die Zusammensetzung  $BaHg_{13}$  und  $BaHg_{12}$  besitzen.

<sup>1</sup> Mittel aus den beiden Versuchsreihen.



Das Amalgam  $BaHg_{16}$ , welches von GUNTZ und FERÉ<sup>1</sup> beschrieben worden ist, existiert nicht, wenigstens nicht über 0°. Wie

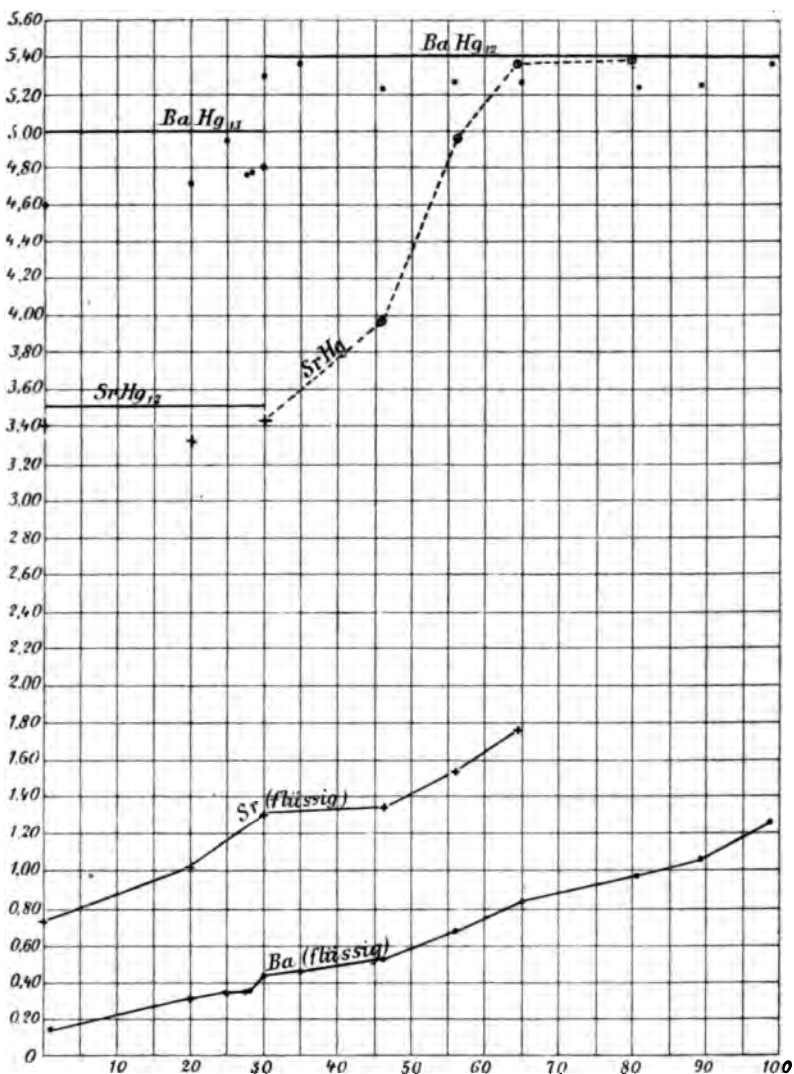


Fig. 4. Strontiumamalgam. Baryumamalgam.

beim Strontiumamalgam, so haben die beiden Forscher auch hier Präparate analysiert, welche noch nicht völlig von Mutterlauge befreit waren.

<sup>1</sup> Siehe 1. Abhandlung, *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 305.

### III. Zink- und Cadmiumamalgam.

Die Versuche über Zink- und Cadmiumamalgam entstanden in dem Wunsche, die Amalgame und die Löslichkeitsverhältnisse von solchen Metallen kennen zu lernen, welche in ihren Eigenschaften dem Quecksilber nahe stehen. Die bis zu einem gewissen Grade vorhandene Ähnlichkeit zwischen Zink und Cadmium einerseits und Quecksilber andererseits findet in der That auch darin einen Ausdruck, daß diese beiden Metalle eine bei weitem höhere Löslichkeit in Quecksilber aufweisen, sowohl wie die bisher betrachteten, als auch wie alle übrigen Metalle; Cadmium ist löslicher als Zink. Dies geht auch aus den von GOUY ermittelten, von uns bereits früher<sup>1</sup> mitgetheilten Zahlen hervor, nach welchen Cadmium als das im Quecksilber löslichste Metall erscheint. Der größeren Löslichkeit entsprechend, besitzen auch die festen Zink- und Cadmiumamalgame eine beträchtlich höhere Konzentration, als die früher beschriebenen krystallisierten Amalgame.

#### 1. Zinkamalgam.<sup>2</sup>

Das Amalgam wurde durch Elektrolyse einer gesättigten Zinksulfatlösung mit Quecksilber als Kathode dargestellt und kann auf diesem Wege ohne Schwierigkeit in beliebigen Mengen erhalten werden. Das Zinksulfat wurde durch Umkrystallisieren sorgfältig gereinigt und erwies sich dann bei der Analyse als praktisch frei von Beimengungen. Das schliesslich gewonnene Amalgam stellt eine silberweiße, dickflüssige, mit harten Krystallen durchsetzte Masse dar, welche sich an der Luft kaum verändert, durch Waschen mit Wasser von anhaftender Zinksulfatlösung leicht befreit werden kann und durch verdünnte Salzsäure nur langsam angegriffen wird. Beim Absaugen hält das krystallisierte Amalgam die Mutterlauge außerordentlich fest, selbst wenn zugleich noch mit einem Pistill stark abgeprefst wird. Vor dem Gebrauche wurde das Amalgam daher, um es vollkommen homogen zu erhalten, in einem Porzellantiegel umgeschmolzen und zum Erstarren auf eine Steinplatte ausgegossen. Zur Analyse wurde es vermittelst konzentrierter Salzsäure, von welcher es in der Kälte langsam, beim Erwärmen auf dem Wasser-

<sup>1</sup> l. c. S. 296. Die GOUY'schen Werte sind augenscheinlich alle etwas zu niedrig; sicherlich, was das Zink und Cadmium anbelangt.

<sup>2</sup> Auf die Arbeit von JOYLE. (*Chem. Soc.* [2] 1, 384) über Zinkamalgam sei hier nur verwiesen.

bade aber leicht angegriffen wird, zersetzt, die entstandene Chlorzinklösung abfiltriert und das zurückgebliebene Quecksilber nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt, bei 40—50°  $\frac{1}{2}$  Stunde lang getrocknet und gewogen. Durch Kontrollanalysen, bei welchen gleichzeitig noch das Zink in der Chlorzinklösung durch Fällen als Karbonat und Wägen als Zinkoxyd bestimmt wurde, überzeugten wir uns von der Brauchbarkeit der gewählten analytischen Methode.

So ergaben:

1. 2.9978 g Amalgam 2.5440 g Hg = 0.4598 g Zn  
 und 0.5632 g ZnO = 0.4525 g Zn  


---

 Diff. = -0.0013 g Zn = -0.3 %.
2. 2.0926 g Amalgam 1.7811 g Hg = 0.3115 g Zn  
 und 0.3892 g ZnO = 0.3127 g Zn  


---

 Diff. = +0.0012 g Zn = +0.4 %.

Der Verlust, welcher beim Trocknen des Quecksilbers bei 40° durch Verdampfen desselben entsteht, ist unbedeutend:

21.3203 g Hg verloren beim Trocknen bei 40—50°  
 nach 4 Stunden 0.0012 g  
 „ 6 „ 0.0026 g = 0.012 %.

Überdies sind bei den meisten Versuchsreihen mindestens zwei Kontrollbestimmungen gemacht worden, in welchen das Zink nicht nur aus der Differenz berechnet, sondern auch als Zinkoxyd zur Wägung gebracht wurde.

Es mögen nun zunächst die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen angeführt werden.

Versuchsreihe bei 0°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im			
		flüssigen Amalgam		festen Amalgam	
Je 70 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 2.1 % Zn,	4	1.56	1.51 <sup>1</sup>	16.60	16.50 <sup>1</sup>
	5	1.50		12.78	12.73 <sup>1</sup>
	6	1.51		12.65	
	6 $\frac{1}{2}$	1.73		14.58	
je 70 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 4.0 % Zn	24	1.60		11.81	
	26	1.72		12.35	
	26 $\frac{1}{2}$	1.56		9.97	
	30	1.65		9.12	
Im Mittel: 1.59					

<sup>1</sup> Durch direkte Bestimmung des Zinks.

Versuchsreihe bei 25°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 3.5 % Zn	5	2.07	14.50
	24	2.12	15.36
Im Mittel: 2.10			

Versuchsreihe bei 46.5°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 5 % Zn	2	2.92	16.05
	3	2.97	17.72
	6	2.93	20.42
	7	2.94	20.29
Im Mittel: 2.94			

Versuchsreihe bei 56°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im			
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam		
Je 80 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 5 % Zn	2	3.00		16,28	16.29 <sup>1</sup>
	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3.15	3.12 <sup>1</sup>	14.98	
	3	3.06	3.08 <sup>1</sup>	16.18	
	3	3.09		—	
	6	3.16		—	
	7	3.06		—	
Im Mittel: 3.09					

<sup>1</sup> Siehe Fußnote, S. 55.

Versuchsreihe bei 64.5°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im			
		flüssigen Amalgam		festen Amalgam	
Je 70 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 5 % Zn,	2	3.20	3.20 <sup>1</sup>	17.69	17.59 <sup>1</sup>
	3	3.42		18.02	
	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—		15.58	
Je 55 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 4.5 % Zn	3	3.54		21.65	
	4	3.31		24.84	
	6	3.22		—	
Im Mittel: 3.33					

Versuchsreihe bei 81.5°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im			
		flüssigen Amalgam		festen Amalgam	
Je 50 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 6 % Zn	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	4.91		15.06	
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4.61		19.74	
	4 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	5.09	4.86 <sup>1</sup>	19.09	19.12 <sup>1</sup>
	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	(4.23) <sup>2</sup>		21.48	
Im Mittel: 4.87					

Versuchsreihe bei 89.5°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im			
		flüssigen Amalgam		festen Amalgam	
Je 55 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 6 % Zn	2	3.63	3.65 <sup>1</sup>	17.67	17.79 <sup>1</sup>
	4	3.63		24.17	
	6	4.06		17.35	
	8	4.74		16.81	
Im Mittel: 3.74 bez. 3.94 <sup>2</sup>					

<sup>1</sup> Siehe Fußnote S. 55.

<sup>2</sup> Bei der Berechnung des Mittels, weil offenbar zu niedrig, nicht berücksichtigt.

<sup>3</sup> Bei dem ersten Mittelwert ist die bei dem letzten Versuch erhaltene Zahl 4.74 nicht berücksichtigt worden.

Versuchsreihe bei 99°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Zn, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 60 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 7 % Zn	3	4.57	14.86 15.05 <sup>1</sup>
	4	4.45 4.55 <sup>1</sup>	22.91
	7	4.75	24.22
	8	4.28	26.12
Im Mittel:		4.52	

Betrachtet man zunächst die für die flüssigen Amalgame mitgeteilten Zahlen, so kann man die Übereinstimmung der innerhalb der einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Werte bis zu jener bei 89.5° als eine hinreichende bezeichnen. Danach nimmt die Löslichkeit des Zinks in Quecksilber bis 81.5° mit steigender Temperatur zu. Bei 89.5°, sowie bei 99° wurden dagegen für die Löslichkeit geringere Werte gefunden wie bei 81.5°. Vorläufig muß es jedoch dahingestellt bleiben, ob diese Zahlen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen; sie werden einer Nachprüfung zu unterziehen sein. Die Bodenkörper andererseits bilden bei den niederen Temperaturen silberglänzende Krystallaggregate, bei höherer Temperatur krystallinische Massen, in welchen einzelne Krystallindividuen nicht mehr hervortreten. Wie bereits erwähnt, besitzen dieselben in so hervorragendem Grade die Fähigkeit, Mutterlauge oder Quecksilber aufzusaugen und festzuhalten, daß es nur selten gelang, sie von der Mutterlauge in einem hinreichenden Maße zu befreien. Gleichwohl sind die für die Zusammensetzung der einzelnen Bodenkörper — sowohl bei den gleichen, wie bei den verschiedenen Temperaturen — gefundenen Zahlen so regellos ausgefallen, daß diese Thatsache nicht allein durch die Schwierigkeit, mit welcher die Trennung von fester und flüssiger Phase verknüpft ist, erklärt werden kann. Bei der Unsicherheit, welche diesen Zahlen somit noch anhaftet, ist davon abgesehen worden, sie in einer bestimmten Weise zu verwerthen.

Die folgende Tabelle enthält die für die flüssigen Amalgame gefundenen Mittelzahlen, sowie die für die Löslichkeit des Zinks in Quecksilber berechneten Werte.

<sup>1</sup> Siehe Fußnote S. 55.

Temperatur	Konzentration der flüssigen Amalgame Proz. Zn	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Zn
0°	1.59	1.62
25°	2.10	2.15
46.5°	2.94	3.03
56°	3.09	3.20
64.5°	3.33	3.44
81.5°	4.87	5.12

## 2. Cadmiumamalgam.

Cadmium vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilber unter beträchtlicher Wärmeabsorption. Wie beim Zinkamalgam, so haben wir jedoch es auch hier vorgezogen, das Amalgam durch Elektrolyse einer gesättigten Cadmiumsulfatlösung darzustellen, weil das Salz durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen ist, dagegen selbst das reine käufliche Cadmium stets noch fremde metallische Beimengungen enthält.

Das Amalgam, dessen Bildung sehr rasch von statten geht, bleibt während der Elektrolyse infolge der Reaktionswärme flüssig, erstarrt jedoch nach Beendigung des Versuches bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich nach einiger Zeit in einen festen und in einen flüssigen Anteil scheidet. Das durch Abfiltrieren isolierte feste Amalgam ist körnig krystallinisch, silberglänzend und luftbeständig; es wird durch verdünnte Salzsäure nicht angegriffen, durch konzentrierte dagegen langsam in der Kälte, in der Wärme rasch zersetzt. Durch Umkrystallisieren erhält man es in spitzen Nadeln. Diese besitzen, wie das ursprüngliche Amalgam, die Zusammensetzung  $Cd_3Hg_7$ , für welche sich 13.76% Cd berechnen; gefunden wurden 13.21, 13.12 und 13.30% Cd. Die Differenz ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie in den früheren Fällen; auch das Cadmiumamalgam hält die Mutterlauge hartnäckig zurück. Wendet man bei der Darstellung des Amalgams einen so starken Strom an, daß der Elektrolyt sich bis zum Sieden erhitzt, und trägt man für dessen häufige Erneuerung Sorge, so erhält man ein bedeutend höher konzentriertes Amalgam, welches auch bei der Siedetemperatur der Cadmiumsulfatlösung zum größten Teile fest bleibt. Dabei beobachtet man, wie von der Kathode aus, gerade

wie beim Baryumamalgam, lange, baumartig verästelte Krystalle zur Anode emporwachsen. Nach Beendigung des Versuches erweist sich das Amalgam als aus drei Schichten bestehend, die sich durch ihr Aussehen deutlich von einander unterscheiden und scharf gegen einander abgegrenzt sind. Die oberste Schicht war fein krystallinisch, sehr hart und fest, mit nur schwachem Metallglanz und enthielt 24.09—25.37% Cd. Die mittlere Schicht besaß starken Metallglanz und ein krystallinisches Gefüge, in welchem namentlich an den Bruchflächen grössere Krystallgebilde enthalten waren; von der oberen Schicht liefs sie sich leicht trennen und ergab einen Gehalt von 18.94% Cd. Die untere Schicht endlich, die sich am leichtesten absondern liefs, bestand aus dem bei den früheren Versuchen bereits erhaltenen Amalgam. Dieses schied sich wiederum in einen flüssigen und einen festen Anteil, von welchen der letztere 13.30% Cd enthielt.

Eine ähnliche Beobachtung hat SCHUMANN<sup>1</sup> an Cadmiumamalgam gemacht, welches er in einer vertikalen Röhre zum Schmelzen gebracht hatte. Er fand, dafs das Amalgam sich beim Erstarren in drei deutlich von einander unterschiedene Schichten sonderte, welche erst allmählich in einander übergingen.

Die Schichtenbildung des Cadmiumamalgams beruht offenbar einerseits auf der Fähigkeit des Quecksilbers, Cadmium in grossen Mengen aufzulösen, andererseits auf der Differenz der spezifischen Gewichte der entstehenden Amalgame.

Bei der Elektrolyse sättigt sich zunächst die oberste Quecksilberschicht mit Metall. Aus dieser findet der Transport in die unteren Schichten durch allmähliches Auflösen des entstandenen Amalgams durch das Quecksilber statt. Eine sofortige Diffusion der einzelnen Schichten erfolgt nicht, weil vermöge der Differenz ihrer Konzentrationen der Unterschied der spezifischen Gewichte ein hinlänglich grosser ist und zudem mit fortschreitender Amalgambildung das spezifische Gewicht der obersten Schichten stetig sinkt. Die verschiedenartige Struktur der einzelnen Schichten bedingt es, dafs ihre verschiedene Zusammensetzung auch äufserlich in die Erscheinung tritt. Überläfst man das Amalgam während einer genügend langen Zeitdauer bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so findet eine fortgesetzte Abgabe von Amalgam von den oberen

<sup>1</sup> Dissert. Erlangen 1891, S. 7.



Schichten an die unteren statt, bis ein völliger Gleichgewichtszustand erreicht worden ist.

Das Amalgam  $\text{Cd}_2\text{Hg}_7$  schmilzt zwischen  $70\text{--}75^\circ$  und erstarrt bei  $60^\circ$  wieder krystallinisch. Zur Analyse wurde genau wie beim Zinkamalgam verfahren, und das Cadmium aus der Differenz berechnet, sowie meistens auch noch direkt in der erhaltenen Cadmiumchloridlösung auf elektrolytischem Wege nach NEUMANN<sup>1</sup> bestimmt. Die auf beiden Wegen gewonnenen Resultate stimmten durchgängig gut überein; in den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte aus beiden Bestimmungen aufgeführt worden. Es empfiehlt sich, die durch Salzsäure bewirkte Zersetzung des Amalgams vermittelt eines Platindrahtes zu beschleunigen, welcher mit dem Amalgam in Berührung gebracht wird und in die Säure hineinragt. Man vermeidet so Verluste an Quecksilber, welche bei längerer Dauer der in der Wärme stattfindenden Operation sonst leicht beträchtlich werden können.

Schließlich erwies es sich als notwendig, das Abfiltrieren des flüssigen von dem festen Cadmiumamalgam in einem Luftbade vorzunehmen, welches die Filtriervorrichtung vollständig umgab und durch vorsichtiges Regulieren der Heizflamme leicht während der Dauer des Filtrierens auf der gewünschten Temperatur konstant erhalten werden konnte. Die Löslichkeit des Cadmiums in Quecksilber ist außerordentlich groß und wächst mit steigender Temperatur sehr rasch; sie wird daher selbst bei einer nur geringen Temperaturerniedrigung gleich um einen bedeutenden Betrag vermindert und daher für die Versuchstemperatur zu niedrig gefunden. Dazu kommt, daß die Lösungen beim Abkühlen sehr leicht erstarren und daher in den meisten Fällen, zumal bei höherer Temperatur, ohne die beschriebene Vorrichtung überhaupt nicht abfiltriert werden konnten.

#### Ergebnisse der Löslichkeitsversuche.

Bei  $0^\circ$  trat eine Neigung des Cadmiumamalgams hervor, übersättigte Lösungen zu bilden. Eine bei  $18^\circ$  gesättigte Lösung wurde 15 Stunden auf  $0^\circ$  gehalten und ergab danach einen Gehalt von  $3.60\%$  Cd. Sie war nichtsdestoweniger noch übersättigt. Denn als sie nochmals, und zwar während 60 Stunden, abgekühlt wurde, setzte sie nochmals Krystalle ab, und ihr Gehalt sank auf  $3.04\%$  Cd.

---

<sup>1</sup> NEUMANN, Elektrolysen, S. 128.

Versuchsreihe bei 0°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
40 g übersättigte Lösung, } enthaltend 3.6 % Cd,	60	3.04	12.50
50 g Mischung, enthaltend } 5 % Cd			
Im Mittel:		3.17	

Versuchsreihe bei 18°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Übersättigte Lösung oder } Mischung, enthaltend 6 % Cd	6	4.74	12.59
	18	4.85	12.93
Im Mittel:		4.80	

Versuchsreihe bei 25°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
30 g Mischung, enthaltend } 8 % Cd,	80	5.73	13.59
je 40 g Mischung, ent- } haltend 6.5 % Cd,	18	5.45	13.50
	24	5.62	13.72 13.79
30 g übersättigte Lösung, } enthaltend 7.5 % Cd	6	5.58	12.41
Im Mittel:		5.58	

Versuchsreihe bei 30°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 40 g Mischung oder } übersättigte Lösung, enthaltend 7 % Cd	6	6.28	13.45
	18	6.24	12.93
Im Mittel:		6.26	

**Versuchsreihe bei 35°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 8 % Cd	43	6.95	13.73
	44	7.02	13.55
Im Mittel: 6.99			13.64

**Versuchsreihe bei 38°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g übersättigte Lösung oder Mischung, enthaltend 8.5 % Cd	36	7.51	13.25
	37	7.45	13.38
Im Mittel: 7.48			13.32

**Versuchsreihe bei 40.5°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 50 g Mischung, enthaltend 9 % Cd	24	7.84	13.25
	24	7.72	13.28
Im Mittel: 7.78			13.27

**Versuchsreihe bei 44°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 30 g bez. 45 g Mischung bez. übersättigte Lösung, enthaltend 9 % Cd,	4	8.31	15.44
	7	8.38	13.11
	3	—	13.07
	4	8.40	13.36
Je 30 g Mischung oder übersättigte Lösung, enthaltend 10 % Cd,	5	8.39	14.65
	6	8.47	14.44
30 g übersättigte Lösung, enthaltend 11.5 % Cd	6	—	13.39
Im Mittel: 8.39			

Innerhalb des Bereiches von 0° bis etwa 44° ist offenbar in allen Fällen derselbe Bodenkörper vorhanden, dessen Zusammensetzung nach der überwiegenden Mehrzahl der Analysen durch die Formel  $\text{Cd}_2\text{Hg}_7$  ausgedrückt wird. Er ist identisch mit der bei der Darstellung des Cadmiumamalgams beschriebenen Verbindung  $\text{Cd}_2\text{Hg}_7$  und krystallisiert in silberglänzenden, zugespitzten Nadeln. Zwar sind bei einer Anzahl von Analysen, so namentlich bei 0°, 18° und 25° auch Werte gefunden worden, welche besser zu der Formel  $\text{CdHg}_4$  passen würden. Es berechnen sich für

$\text{CdHg}_4$	12.25 % Cd,
$\text{Cd}_2\text{Hg}_7$	13.76 % Cd,
$\text{CdHg}_6$	15.69 % Cd.

Allein vermöge der hohen Konzentration der Cadmiumamalgame fallen die Fehler bei der Analyse der krystallisierten Amalgame, welche dadurch entstehen, daß die Krystalle Mutterlauge zurückhalten, ungleich höher in das Gewicht, als bei den früher beschriebenen Amalgamen, deren Konzentration eine unverhältnismäßig geringere ist. Es darf daher unbedenklich angenommen werden, daß die gedachten Analysen nur aus diesem Grunde zu niedrig ausgefallen sind, und daß daher das Amalgam  $\text{Cd}_2\text{Hg}_7$  die einzige Verbindung von Cadmium mit Quecksilber ist, welche bis etwa 44° neben der flüssigen Phase besteht. Der Umwandlungspunkt dieses Amalgams liegt nach den Ergebnissen der beiden letzten Versuchsreihen innerhalb des Temperaturintervalles von 40.5—44° und wahrscheinlich in der Nähe von 44°. Oberhalb dieser Temperatur sind keine nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Bodenkörper mehr angetroffen worden.

Versuchsreihe bei 56.8°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 40 g Mischung oder übersättigte Lösung, enthaltend 12.5 % Cd	2 $\frac{1}{2}$	10.18	15.16
	6	10.40	15.43
	6 $\frac{1}{2}$	10.45	—
Im Mittel:		10.34	15.30

**Versuchsreihe bei 63°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 35 g Mischung oder übersättigte Lösung, enthaltend 14.5 % Cd	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11.39	17.95
	4	11.50	17.72
	7	11.29	17.38
Im Mittel:		11.39	17.68

**Versuchsreihe bei 73°<sup>1</sup>**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 30 g übersättigte Lösung, enthaltend 14.8 % Cd	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	13.88	18.20
	5	13.54	18.88
Im Mittel:		13.71	18.54

**Versuchsreihe bei 82°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 30 g übersättigte Lösung, enthaltend 18 % Cd	3	15.82	—
	4	15.59	21.27
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	15.98	21.28
Im Mittel:		15.80	21.28

**Versuchsreihe bei 89°.**

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 30 g übersättigte Lösung, enthaltend 18.5 % Cd	4	17.30	22.92
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	17.60	22.74
Im Mittel:		17.45	22.83

<sup>1</sup> Die Konzentration der Lösung bei dieser Temperatur entspricht derjenigen des Amalgams Cd<sub>2</sub>Hg<sub>7</sub>, in Übereinstimmung mit der Schmelztemperatur desselben, welche, wie mitgeteilt, zwischen 70—75° liegt.

Versuchsreihe bei 99°.

Angewandtes Amalgam	Dauer des Versuches in Stunden	Proz. Cd, gefunden im	
		flüssigen Amalgam	festen Amalgam
Je 25 g übersättigte Lösung, enthaltend 21.2 % Cd	2 1/2	19.66	23.10
	6	19.60	22.95
Im Mittel:		19.63	23.03

Anscheinend liegt oberhalb 44° bei jedem der untersuchten Temperaturpunkte ein neuer Bodenkörper vor. Dieselben besitzen zwar krystallinische Struktur; jedoch lassen sich bei keinem derselben einzelne Krystalle mehr unterscheiden, und ihre Zusammensetzung entspricht keinem einfachen rationalen Verhältnis. Es scheint sich somit aus den in Betracht kommenden Zahlen, wie auch nach dem Verlaufe der Löslichkeitslinie zu ergeben, daß beim Cadmiumamalgam von etwa 44° ab die Zusammensetzung nicht nur der flüssigen, sondern auch der festen Phase eine stetig veränderliche ist. Nach diesem Befunde ist eine Notiz von HULETT<sup>1</sup> von besonderem Interesse, wonach Cadmium mit Quecksilber bei 210° in allen Verhältnissen mischbar ist. Mit der Feststellung der Verbindung Cd<sub>2</sub>Hg<sub>7</sub>, andererseits lassen sich auch die Ergebnisse von JÄGGER<sup>2</sup> in Einklang bringen.

Schließlich sind nachstehend noch die Werte für die Konzentration der flüssigen Cadmiumamalgame und für die Löslichkeit des Cadmiums in Quecksilber zusammengestellt worden.

Temperatur	Konzentration der flüssigen Amalgame Proz. Cd	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Cd
0°	3.17	3.27
18°	4.80	5.04
25°	5.58	5.91
30°	6.26	6.68
35°	6.99	7.52
38°	7.48	8.08
40.5°	7.78	8.44
44°	8.39	9.16

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 33, 618.

<sup>2</sup> *Wied. Ann.* 65, 110.

Temperatur	Konzentration der flüssigen Amalgame Proz. Cd	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Cd
56.8°	10.34	11.53
65°	11.39	12.85
73°	13.71	15.89
82°	15.80	18.76
89°	17.45	21.14
99°	19.63	24.42

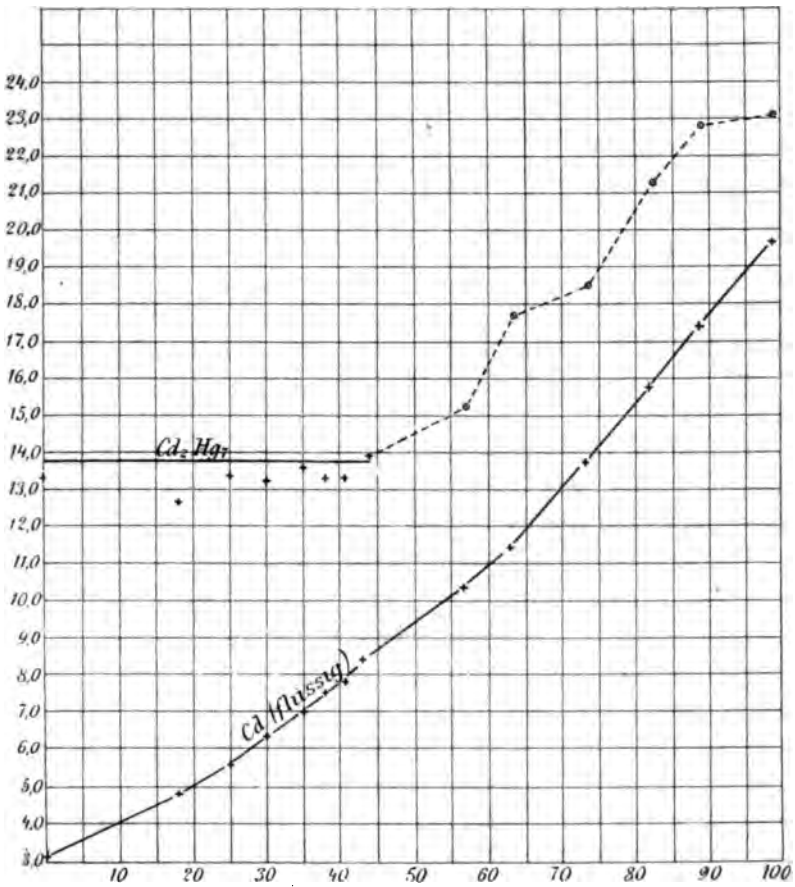


Fig. 5. Cadmiumamalgam.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse, welche sich der vorstehenden Untersuchung entnehmen lassen, sind, nochmals kurz zusammengestellt, folgende:

**Natrium.** Mit flüssigen Natriumamalgamen von entsprechender Konzentration ist im Gebiete von  $0^\circ$  bis etwa  $40.5^\circ$   $\text{NaHg}_6$ , von dieser Grenze bis etwa  $150^\circ$   $\text{NaHg}_6$  im Gleichgewicht.

**Lithium.** Beim Lithium wurde bis  $100^\circ$  nur das Amalgam  $\text{LiHg}_5$  beobachtet.

**Kalium.** Vom Kaliumamalgam  $\text{KHg}_{14}$  liegt die obere Existenzgrenze bei ungefähr  $0^\circ$ . Von da bis  $71$  resp.  $73^\circ$  ist  $\text{KHg}_{13}$  beständig; an dieses reiht sich  $\text{KHg}_{10}$  an. Oberhalb  $75^\circ$  scheint auch die feste Phase ihre Zusammensetzung stetig zu ändern.

**Rubidium.** In Berührung mit der Lösung in Quecksilber existiert  $\text{RbHg}_{13}$  unterhalb  $0^\circ$ . Es bleibt noch näher festzustellen, ob die Amalgame  $\text{RbHg}_{11}$  und  $\text{RbHg}_{10}$  existieren, oder ob die Zusammensetzung des festen Amalgams sich oberhalb  $0^\circ$  kontinuierlich ändert.

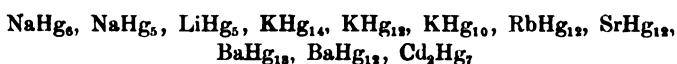
**Strontium.** An  $\text{SrHg}_{12}$  schließt sich oberhalb  $30^\circ$  eine ihre Zusammensetzung stetig ändernde feste Phase an.

**Baryum.** Im Gleichgewicht mit flüssigem Amalgam existiert bis zu  $30^\circ$   $\text{BaHg}_{13}$ , von diesem Punkte bis  $100^\circ$   $\text{BaHg}_{12}$ .

**Zink.** Die erhaltenen Zahlen lassen eine bestimmte Deutung noch nicht zu.

**Cadmium.** Auf das im Bereiche von  $0^\circ$  bis etwa  $44^\circ$  bestehende Amalgam  $\text{Cd}_2\text{Hg}_7$  folgt ein Gleichgewichtsgebiet zwischen zwei kontinuierlich veränderlichen Phasen.

Die aufgefundenen krystallisierten Amalgame:



besitzen alle Eigenschaften, welche eine chemische Verbindung charakterisieren: Unveränderliche Zusammensetzung, welche vom Wege der Darstellung unabhängig ist, und unveränderliche Eigenschaften, welche von denen der Komponenten verschieden sind. Hier ist namentlich zu betonen, daß unter im übrigen gleichen Bedingungen stets dasselbe Amalgam erhalten wird, gleichgültig, ob es sich aus übersättigter oder aus ungesättigter Lösung bildet. Auch sei daran erinnert, daß bei der Einwirkung von  $\text{NaHg}_6$  auf Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur  $\text{KHg}_{12}$  entsteht. Ferner können die genannten Amalgame ohne Zersetzung aus Quecksilber umkrystallisiert werden,



sofern dabei die Bedingungen der Temperatur nicht überschritten werden, innerhalb deren sie beständig sind. Allen diesen Verbindungen ist eine charakteristische Krystallform eigentümlich. In ihrem chemischen Verhalten weisen die Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle gegenüber dem chemischen Charakter dieser Elemente beträchtliche Unterschiede auf, welche sich besonders in der größeren Beständigkeit jener Verbindungen gegen den Einfluss der Luft und namentlich des Wassers äußern. Auf den mutmaßlichen Zusammenhang, in welchem die krystallisierten Amalgame ein und desselben Metalles stehen, ist in der Einleitung bereits hingewiesen worden. Die Frage, welche Zusammensetzung in jedem einzelnen Falle das den verschiedenen quecksilberreicheren Amalgamen eines Metalles zu Grunde liegende Amalgam besitzt, ist auf Grund der mitgeteilten Versuche nicht zu entscheiden. Ihre Beantwortung muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Schließlich sind noch einige interessante Arbeiten zu erwähnen, welche in letzter Zeit erschienen sind und gleichfalls die Erforschung der Konstitution der Amalgame zum Gegenstande der Untersuchung gemacht haben.

So wurde von A. OGG<sup>1</sup> durch Übertragung einer von MÜLLER-ERZBACH für Hydrate angegebenen Methode die Bestimmung der Beständigkeitsgebiete der einzelnen Silberamalgame versucht und auf diesem Wege die Existenz von  $\text{Ag}_3\text{Hg}_4$  und  $\text{AgHg}$  nachgewiesen.

E. MAEY<sup>2</sup> hat die Dichte von Amalgamen bestimmt, welche durch Zusammenschmelzen von wechselnden Mengen der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium mit Quecksilber erhalten wurden. Aus der Veränderlichkeit des Molekularvolumens mit der Zusammensetzung wurde berechnet, an welchen Stellen die Volumkurve eine plötzliche Richtungsänderung erfährt.

Aus der Zusammensetzung der diesen Knicken entsprechenden Amalgammischungen ergab sich, welche krystallisierten Verbindungen der Alkalimetalle mit Quecksilber sich bilden. So wurden folgende Verbindungen aufgefunden:

	$\text{LiHg}_5$	$\text{LiHg}_3$		$\text{LiHg}$	$\text{Li}_2\text{Hg}$
	$\text{NaHg}_5$		$\text{NaHg}_3$	$\text{NaHg}$	$\text{Na}_2\text{Hg}$
$\text{KHg}_{11}$	$\text{KHg}_5$	$\text{KHg}_3$	$\text{KHg}_1$	$\text{KHg}$	

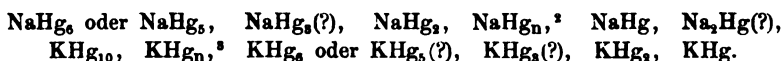
MAEY hat sich auf die Untersuchung von Amalgamen beschränkt, welche reich an Alkalimetall sind; die quecksilberreicheren, wie  $\text{NaHg}_6$ ,

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 285.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 119.

$\text{KHg}_{14}$ ,  $\text{KHg}_{12}$ ,  $\text{KHg}_{10}$ , sind von ihm nicht beobachtet worden. Das Amalgam  $\text{KHg}_{11}$  haben wir dagegen nicht angetroffen. Die Resultate von МАЕХ sind daher besonders bezüglich der Zusammensetzung der hoch konzentrierten Amalgame interessant und werden bei der Fortführung der Löslichkeitsversuche oberhalb  $100^{\circ}$  als Anhaltspunkte sehr wertvoll sein. In der Auffassung der Konstitution der kristallisierten Amalgame schließt er sich unserer Ansicht an und vergleicht diese Verbindungen daher ebenfalls mit den krystallwasserhaltigen Hydraten der Salze.

In der Arbeit von N. S. KURNAKOW „Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle“<sup>1</sup> werden unter anderem die Erstarrungspunkte von geschmolzenen Natrium- und Kaliumamalgame bei steigendem Quecksilbergehalt bestimmt. Aus den gefundenen Erstarrungspunkten einerseits, den Zusammensetzungen der verschiedenen Amalgame andererseits wird eine Löslichkeitskurve konstruiert und aus den auftretenden Knicken derselben auf das Vorhandensein von Verbindungen geschlossen. So wurden folgende Verbindungen, von welchen bei einzelnen die Zusammensetzung noch nicht sicher feststeht, erhalten:



Auch hier sind die quecksilberreicheren Amalgame  $\text{KHg}_{14}$  und  $\text{KHg}_{12}$  nicht beobachtet worden.

Vielmehr leitet KURNAKOW aus der von ihm erhaltenen Löslichkeitskurve für die Zusammensetzung der festen Phase, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Lösungen des Kaliumamalgams das Gleichgewicht hält, die Formel  $\text{KHg}_{10}$  oder  $\text{KHg}_9$  ab. Er stützt sich hierbei auch auf die Versuche von МАЕХ, nach welchen dieser Phase die Zusammensetzung  $\text{KHg}_n$  zukommt, worin  $n$  gleich oder kleiner als 11 ist.

Dem gegenüber brauchen wir nur auf unsere zahlreichen Analysen zu verweisen, wonach es uns unzweifelhaft erscheint, daß die von  $0$  bis etwa  $73^{\circ}$  beständige feste Phase des Kaliumamalgams die Zusammensetzung  $\text{KHg}_{12}$  besitzt, und erst das zwischen  $73$ — $75^{\circ}$  bestehende kristallisierte Amalgam der Formel  $\text{KHg}_{10}$  entspricht.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **23** (1900) 439.

<sup>2</sup>  $2 > n > 1$ .

<sup>3</sup>  $10.5 > n > 6.3$ .

Beide Methoden, sowohl die von MAEY wie die von KURNAKOW, erweisen sich daher in Bezug auf die Auffindung und die Bestimmung der Zusammensetzung der krystallisierten Amalgame nicht in demselben Grade sicher und brauchbar, wie die von uns befolgte Methode, welche gerade auch in Bezug auf die Feststellung der bei niederen Temperaturen beständigen Amalgame so gute Dienste geleistet und dazu beigetragen hat, die Beziehungen aufzuklären, in welchen die verschiedenen Amalgame ein und desselben Metalles zu einander stehen.

Die vorstehende Untersuchung ist während der Jahre 1898/99 im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen ausgeführt worden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Berlin  
Leipzig, im Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1900.

---

## Die unterschwefligsauren und schwefligsauren Alkalidoppelsalze des Silbers und Kupfers.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER.

Die Metallalkalidoppelverbindungen schwacher Säuren haben in den letzten Jahren im Hinblick auf die vielfach studierten Ionisationsvorgänge der Mischsalze<sup>1</sup> ein großes Interesse gewonnen. Während für eine ganze Reihe derartiger Verbindungen die Bildungsverhältnisse und die stöchiometrische Zusammensetzung als endgültig festgelegt durch teilweise experimentell glänzende Untersuchungen gelten können — es seien hier nur die Arbeiten über Platonitrite von LANG<sup>2</sup> und NILSON,<sup>3</sup> die über Platosulfite von LANG und BIRNBAUM,<sup>4</sup> über Kobaltisulfite von BERGLUND<sup>5</sup> und über Quecksilbersulfite von BARTH<sup>6</sup> hervorgehoben —, sind zahlreiche nicht minder interessante Körperklassen bald nicht genügend untersucht, bald mit vielfach widerspruchsvollen Angaben belastet. Das erstere gilt für die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze des Silbers, das letztere für die entsprechenden Verbindungen des Kupfers; die in folgendem beschriebenen Versuche wollten mit experimenteller Kritik Klarheit zunächst in Bezug auf die stöchiometrischen Verhältnisse in diese Gebiete bringen.

---

<sup>1</sup> Vgl. A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 20, 317.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 83, 415.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 16, 241.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* 139, 168; 152, 145.

<sup>5</sup> *Lunds Univ. Åskrift.* 1873.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 176.

### I. Alkalisilberthiosulfate.

Die Doppelthiosulfate des Silbers hat zuerst **HERSCHEL**<sup>1</sup> dargestellt. Durch Absättigung konzentrierter Thiosulfatlösungen mit Silberchlorid erhielt er eine Reihe krystallinischer Salze, und zwar schieden sich zuerst wasserlösliche Krystalle ab, die auch durch Behandlung der Lösungen mit Alkohol dargestellt werden konnten; dann krystallisierten in späteren Anschüssen wasserunlösliche Schuppen aus. **HERSCHEL** teilt diesen Verbindungen, ohne analytische Belege anzuführen, die folgenden Formeln zu. Die unlöslichen Verbindungen sollen der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die löslichen der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsprechen.

**LENZ**<sup>2</sup> bestätigte später diese Angaben wenigstens für die Natriumsalze, indem er durch Zusatz von neutraler Silbernitratlösung zu Natriumthiosulfat unter Fällung mit Alkohol das wasserlösliche Salz  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bei freiwilligem Eindunsten dagegen die unlösliche Verbindung  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  erhalten haben will.

**JOCHUM**<sup>3</sup> erhielt aus einer mit Chlorsilber abgesättigten Natriumthiosulfatlösung durch Fällung mit Alkohol einen Körper der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 21$  und  $14\text{H}_2\text{O}$ . **COHEN**<sup>4</sup> kochte einen Teil Silbernitrat mit zwei Teilen Kaliumthiosulfat und hielt die Lösung durch Zusatz von Kaliumkarbonat schwach alkalisch. Aus der filtrierten Lauge schieden sich farblose Prismen aus, denen nach allerdings wenig befriedigenden Analysen die Formel  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zuerteilt wird.

Zur Kritik dieses bisher vorliegenden Materiales möge das folgende bemerkt werden. Da Silber- und Natriumsalze einer isomorphen Reihe angehören, so können die durch Alkoholfällung aus gemischten Salzlösungen erhaltenen Produkte (**JOCHUM**) kaum als chemische Verbindungen angesprochen werden. Die Resultate **HERSCHEL**'s, der Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium-, Strontium- und Bleisalze ohne Analysenangaben beschreibt, bedürfen aufer den Natriumsalzen, für die **LENZ** die Belege brachte, der Nachprüfung. Die Formel des Kaliumsilberthiosulfats  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (**COHEN**) ist durch die angegebenen Analysenresultate nicht hinlänglich gestützt.

<sup>1</sup> *Edinb. Philos. Journ.* 1, 26 u. 398; 2, 154.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 40, 95.

<sup>3</sup> Inauguraldissertation, Berlin 1885.

<sup>4</sup> *Journ. chem. soc.* 51, 38.

### 1. Natriumverbindungen.

In eine mäßig konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat wurde in kleinen Portionen frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberchlorid eingetragen, bis ein geringer Überschuss sich beim anhaltenden Schütteln in der Kälte nicht mehr löste. Das ungelöste Chlorsilber verwandelte sich nach ungefähr einstündigem Stehen in der Lauge in ein in stark glänzenden, weissen Blättchen krystallisierendes Salz, von dem sich alsbald noch gröfsere Mengen aus der Lösung abgeschieden. Die Analyse des Salzes<sup>1</sup> führte zu der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
Ag = 44.44 %	44.08 %
Na = 9.47 „	9.75 9.36 %
S = 26.34 „	26.29 %

Das Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der schon von HERSCHEL und LENZ beschriebenen Verbindung. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem zersetzlich; in Ammoniak und Natriumthiosulfatlösung leicht löslich, jedoch nicht umkrystallisierbar aus diesen Lösungen. Durch verdünnte Salzsäure wird in der Kälte kein Chlorsilber, in der Wärme Schwefelsilber aus der Verbindung abgeschieden.

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich nach einigem Stehen im Exsiccator dünne, wasserklare, prismatische Blättchen ab. Die Analyse dieses Anschusses führte zu der Formel



Berechnet:	Gefunden:
Ag = 31.76 %	33.46 33.10 %
Na = 13.53 „	13.83 13.71 „
S = 28.24 „	27.18 27.29 „

Die gefundenen Werte stimmen mit der Berechnung hier nicht gut überein, da von dem Salze offenbar noch geringe Mengen der ersten Verbindung eingeschlossen sind. Eine Reinigung durch Um-

<sup>1</sup> Das Salz wurde im Einschlussrohr mit konz. Salpetersäure bei 180° aufgeschlossen und die einzelnen Bestandteile in aliquoten Teilen der Lösung in üblicher Weise bestimmt.

krystallisieren war nicht angängig, da hierbei eine Zersetzung der Lösung eintrat. Die Verbindung — dieselbe, die schon **HERSCHEL** und **LENZ** beschrieben haben — ist leicht löslich in kaltem Wasser und zeigt dieselbe Reaktionen wie das unlösliche Salz.

Durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf Natriumthiosulfatlösung konnten dieselben Verbindungen nicht erhalten werden. Wurde bis zu einer bleibenden Trübung Silbernitrat zu Thiosulfat hinzugesetzt, so trat bald unter Abscheidung von Schwefelsilber vollständige Zersetzung ein. Wurde jedoch nicht bis zur bleibenden Trübung versetzt und dann nach der Vorschrift von **HERSCHEL** und von **JOCHUM** mit Alkohol gefällt, so schieden sich Öle ab, die schnell zu Krystallmassen erstarrten. Diese jedoch waren unzweifelhaft Gemenge — auf die Anführung der Analysenresultate kann naturgemäß verzichtet werden — obiger Salze mit Natriumthiosulfat und ergaben teilweise Formeln, die der des von **JOCHUM** beschriebenen Salzes sehr nahe kamen. Es wurden solche Gemenge — alle wohlkrystallisiert — der folgenden Zusammensetzung erhalten:  $4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ; denen sich nach fallendem Silbergehalt geordnet das von **JOCHUM** beschriebene  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  anschließen würde.

Alle diese Gemenge, deren Zahl sich unzweifelhaft je nach den gewählten Konzentrationsverhältnissen noch stark vermehren läßt, sind keine charakterisierten chemischen Individuen, während die beiden Salze



und



als wohlcharakterisierte Mischsalze, wahrscheinlich als komplexe Salze anzusprechen sind.

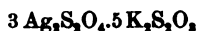
## 2. Kaliumverbindungen.

Es wurden nach den Vorschriften von **COHEN**<sup>1</sup> 20 g Kaliumthiosulfat in mäßig konzentrierter wässriger Lösung mit 10 g Silbernitrat versetzt, ungefähr eine Viertelstunde lang gekocht und die Lösung dabei durch Zusatz geringer Mengen Kaliumkarbonat schwach alkalisch gehalten. Aus der vom ausgeschiedenen Silberoxyd abfiltrierten Lauge krystallisierten in guter Ausbeute glänzende, durchsichtige, prismatische Nadeln. Das schwer lösliche Salz zeigt im wesentlichen dieselben Reaktionen wie die Natriumsalze und entspricht

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

ganz der von COHEN gemachten Beschreibung. Salzsäure fällt in der Kälte kein Chlorsilber aus; in der Hitze scheidet sich unter Zersetzung der Thioschwefelsäure Silbersulfid aus.

Die Analyse bestätigte die angegebene einfache Formel von COHEN:  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  keineswegs. Vielmehr zeigten wiederholte Darstellungen des Körpers, der stets absolut analysenrein erhalten wurde, daß die Zusammensetzung eine wesentlich kompliziertere ist und der Formel



entspricht. Thatsächlich stimmen die erhaltenen Analysenwerte mit den von COHEN angegebenen ausgezeichnet überein, und auch diese entsprechen (bis auf einen Wert für Kalium, der aber wohl auf einem Versehen beruhen mag) nur der hier angeführten, komplizierteren Formel, wie die folgende Tabelle zeigt. COHEN hielt offenbar die komplizierte Formel für unwahrscheinlich; doch erhält diese ihre volle Bestätigung dadurch, daß die sehr beständigen Quecksilberoxyddoppelthiosulfate die ganz analoge Zusammensetzung  $3\text{HgS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zeigen.<sup>1</sup>

Berechnet für $3 \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Gefunden			Gefunden VON COHEN		Berechnet für $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$
K = 20.17 %	20.54	20.51	20.44	22.19		22.03 %
Ag = 33.51 „	33.39	33.41	32.84	33.14	33.12	30.51 „
S = 26.47 „	27.35	27.40	27.48	26.62	26.58	27.12 „

Ein geringer Überschufs von Silberchlorid wurde in der Kälte in eine konzentrierte Lösung von Kaliumthiosulfat eingetragen. Nach einigem Stehen im Exsiccator schieden sich wasserhelle, derbe Krystalle eines Salzes ab, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist und im übrigen dieselben Reaktionen wie die anderen Thiosulfate zeigt. Die Analyse führt zu der Formel:



Berechnet:	Gefunden:			
Ag = 23.13 %	22.77	22.94	23.06	22.76 %
K = 25.05 „	25.09		25.06	25.14 %
S = 27.41 „	27.58		27.61	%

<sup>1</sup> RAMMELSBURG stellte das Kalisalz dar; ein analoges Strontium- und Baryumsalz werden später beschrieben werden.



Versucht man diese Verbindung aus einer verdünnten Kaliumthiosulfatlösung umzukristallisieren, so erhält man weisse, dünne Blättchen, die etwas leichter löslich sind als die ersten derben Krystalle, aber fast dieselbe Zusammensetzung haben.

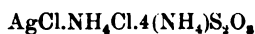
Auch hier erhält man ebenso wie beim Natriumthiosulfat durch Füllung mit Alkohol krystallinische Gemische von Silberthiosulfat und Alkalithiosulfat, die als chemische Individuen nicht zu bezeichnen sind. Die von HERSCHEL beschriebene Verbindung  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte nicht erhalten werden.

### 3. Ammoniumverbindungen.

Wesentlich anders als Natrium- und Kaliumthiosulfat verhält sich das Ammoniumthiosulfat gegenüber den Silbersalzen. Es gelang nicht, trotz zahlreicher Versuche, das von HERSCHEL beschriebene Doppelsalz  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch Fällen einer Lösung von Chlorsilber in Ammonthiosulfat durch Alkohol zu erhalten. Stets bildeten sich hierbei zersetzliche Gemische inkonstanter Zusammensetzung, und da auch hier bei HERSCHEL Analysenangaben vollständig fehlen, so kann die Existenz eines derartigen Salzes wohl mit Fug und Recht bezweifelt werden.

Allerdings besitzen Lösungen von Ammonthiosulfat ein ungeheures Lösungsvermögen nicht nur für Silberchlorid, sondern auch für andere unlösliche Silbersalze, ebenso aber auch für Verbindungen des einwertigen Kupfers und, wie es scheint, auch für solche des Quecksilbers. Läßt man derartige Lösungen langsam verdunsten, so erhält man Verbindungen von aufsergewöhnlichem Krystallisationsvermögen und sehr merkwürdigen chemischen Eigenschaften.

Diese Verbindungen mögen in der folgenden Mitteilung zusammen beschrieben werden, um so mehr, als sie auch ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach nicht den einfachen Doppelthiosulfaten zugerechnet werden können. Angeführt soll hier nur werden, dafs die aus Chlorsilber und Ammonthiosulfat erhaltene Verbindung die Zusammensetzung



hat.

---

## II. Alkalisilbersulfite.

Die Alkalisilbersulfite sind bisher lediglich von SVENSSON<sup>1</sup> bearbeitet worden. Aus einer mit Silbersulfid abgesättigten Lösung von neutralem Natriumsulfid erhielt er kleine, glänzende Krystallnadeln der Zusammensetzung



Aus einer Lösung von Silberchlorid in Natriumsulfid krystallisierten groÙe, weiÙe Prismen aus, denen, ohne daÙ analytische Belege gegeben werden, die Formel zuerteilt wird:

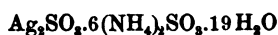


Aus einer Lösung von Silbersulfid in neutralem Ammonsulfid wurde ein in Prismen krystallisierendes Salz der Zusammensetzung

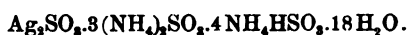


erhalten.

Eine mit Chlorsilber abgesättigte Lösung von neutralem Ammonsulfid lieferte die beiden Verbindungen



und



Diese Resultate SVENSSON's konnten trotz oft wiederholter Versuche im wesentlichen nicht bestätigt werden.

Die sauren Alkalisulfite lösten zwar schon in der Kälte bedeutende Mengen von Silberchlorid oder Silbersulfid auf; beim Stehen jedoch schied sich alsbald die ganze Silbermenge metallisch wieder ab.

Neutrales Natriumsulfid wurde durch anhaltendes Schütteln in der Kälte mit Silbersulfid abgesättigt; aus der Lösung schieden sich nicht sofort, wie SVENSSON angiebt, sondern erst nach mehrtäglichem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure glänzende, kleine Krystalle ab, deren Analysen nur auf die folgende rationale Formel passen:



Berechnet:	Gefunden:	
Ag = 47.16 %	43.65	43.88 %
Na = 10.05 „		9.84 %
S = 13.97 „		15.11 „

<sup>1</sup> *Lunds Univ. Arskrift* 1859. — *Ber. deutsch. chem. Ges.* 4, 713.

Die erhaltenen Werte stimmen nur sehr angenähert auf die Formel, und auch bei mehrfacher Wiederholung wurden bessere Resultate nicht erhalten. Es scheint daher mehr als wahrscheinlich, daß hier kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch vorliegt.

Die mit Silberchlorid abgesättigte neutrale Natriumsulfitlösung lieferte nach langem Stehen über Schwefelsäure kleine, sternförmig gruppierte, glänzende Nadeln. Die Analysen ergaben für dieses Salz eine außerordentlich komplizierte Formel; doch wurde dieselbe Verbindung bei mehrfacher Darstellung stets gleich zusammengesetzt erhalten und seien deshalb die Resultate angeführt.



Berechnet:	Gefunden:	
Ag = 6.92 %	6.72	6.93 %
Na = 17.69 „	17.51	17.39 „
S = 13.32 „	13.62	13.67 „

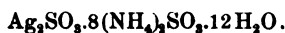
Die Formel ist außerordentlich ähnlich der von SVENSSON einem auf dieselbe Weise erhaltenen, aber äußerlich ganz verschiedenen Körper zugeteilten  $\text{AgCl} \cdot 6\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (berechnet Ag: 6.52%, Cl: 2.14%, Na: 16.67, S: 11.60). Doch enthält die vorliegende Verbindung, wie scharf nachgewiesen wurde, kein Chlorsilber.

Das Salz ist leicht in Wasser löslich; Salzsäure fällt erst beim Erhitzen Silberchlorid mit.

Ob dieser Körper als eine ausgesprochene chemische Verbindung oder als ein isomorphes Gemisch zu betrachten ist, mag dahingestellt bleiben.

Doppelverbindungen von Kaliumsulfit mit Silbersulfit konnten auf keine Weise erhalten werden; dagegen zeigten die Doppelverbindungen des Ammoniumsulfits außerordentliches Krystallisationsvermögen.

Aus einer Lösung von neutralem Ammonsulfit, die durch starkes Schütteln in der Kälte mit Silbersulfit abgesättigt war, schieden sich über Schwefelsäure grofse, durchsichtige, prismatische Nadeln ab. Das Salz giebt an der Luft unter Schwarzfärbung schnell schweflige Säure ab. Die Analyse des Körpers ergab die Formel:

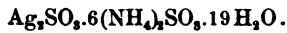


Berechnet:	Gefunden:		
Ag = 15.00 %	15.06	15.01	15.39 %
NH <sub>4</sub> = 20.00 „	19.60	19.68	19.68 %
S = 20.00 „	20.16	19.92	„

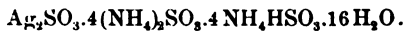
Das Salz ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber schnell dabei. Aus der Lösung fällt Salzsäure erst allmählich Silberchlorid aus.

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation wurden noch andere wohlausgebildete Krystalle, doch in einer zur Analyse nicht genügenden Menge isoliert.

Aus einer Lösung von neutralem Ammonsulfit, die mit frisch gefälltem Silberchlorid in der Kälte abgesättigt war, schieden sich zuerst beim Stehen über Schwefelsäure glasglänzende längliche Prismen ab. Trotz wiederholter Darstellungen wurden jedoch nicht ausreichende Mengen zur quantitativen Untersuchung gewonnen. SVENSSON giebt dieser Verbindung die Formel:



Aus den Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich nach längerer Zeit reichliche Mengen großer quadratischer, negativ doppelbrechender Krystalle aus, die nach Art von Kochsalzkrystallen sich in Schichten aufbauten. Das Salz ist leicht wasserlöslich, an der Luft hygroskopisch und unter Schwarzfärbung zersetzlich. Die wässrige Lösung läßt bei Salzsäurezusatz erst nach einiger Zeit Chlorsilber ausfallen. Die Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:		
Ag = 15.00 %	15.11	15.36	15.05 %
NH <sub>4</sub> = 15.00 „	15.38	15.16	15.20 „
S = 20.00 „	20.08	20.32	20.14 „

SVENSSON hat dieselbe Verbindung in Händen gehabt und findet auf Grund seiner Analysen die Formel  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{HSO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Die Abweichung von der obigen Formel ist darauf zurückzuführen, daß SVENSSON'S Analysenmaterial offenbar etwas zersetzt war. Die hier bei verschiedener Darstellung stets gleichmäÙig gefundene Zusammensetzung entspricht sicherlich den wahren Verhältnissen.

### III. Alkalikupferthiosulfate.

Die Doppelthiosulfate des Kupfers sind im Vergleich mit den Silbersalzen schon sehr eingehend untersucht. Man hat bei der Einwirkung von Alkalithiosulfaten auf Kupferoxydsalze bisher stets Kupferoxydulsalze erhalten, so daß hierbei infolge der Reduktion des Kupfers eine Oxydation der Thioschwefelsäure eingetreten sein muß. Bestätigt wurde dieses Resultat dadurch, daß man dieselben oder wenigstens sehr ähnliche Verbindungen erhielt, wenn man Thiosulfate auf Salze des Kupferoxyduls einwirken liefs. Eine einzige Ausnahme bildet das neuerdings von MUTHMANN und STÜTZEL<sup>1</sup> beschriebene Salz  $\text{CuS}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; jedoch sei hier vorweggenommen, daß diese Beobachtungen nicht bestätigt werden konnten.<sup>2</sup>

Da nun bei der Reduktion des Kupferoxyds die Thioschwefelsäure oxydiert wird, so kann diese Oxydation entweder bis zur Tetrathionsäure oder bis zur schwefligen Säure oder endlich bis zur Schwefelsäure gehen. RAMMELBERG<sup>3</sup> und SIEWERT<sup>4</sup> glauben Tetrathionsäure dabei nachgewiesen zu haben. Welche Säure nun auch gebildet werden mag, in jedem Falle liegt die Gefahr vor, daß in den gebildeten komplexen Kupferthiosulfaten eine dieser Säuren die Thioschwefelsäure teilweise substituiert.

Thatsächlich lassen die im folgenden angegebenen Analysen diese Möglichkeit offen; denn die Werte für Schwefel und Kupfer, bei denen Analysenfehler für ausgeschlossen gelten können, stimmen mit den auf reine Thiosulfate berechneten Zahlen nicht immer befriedigend überein. Bei der großen Schwierigkeit der analytischen Bestimmung der verschiedenen Thioschwefelsäuren neben einander und bei der Unmöglichkeit, die erhaltenen Kupferverbindungen umzukristallisieren, lassen sich diese Annahmen jedoch vorläufig in keiner Weise beweisen, und es sei hier nur auf diese Möglichkeit hingewiesen.

Eine zweite Schwierigkeit liegt auch hier wiederum in dem Bestehen der Isomorphie zwischen den Salzen des einwertigen Kupfers und denen des Natriums, was thatsächlich auch zu wesentlichen Komplikationen führte.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1732.

<sup>2</sup> Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn MUTHMANN hat sich das Salz bei erneuter Untersuchung als ein Oxydulsalz erwiesen; die ersten Angaben beruhen auf einem Analysenfehler.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* 56, 321.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1677.

1. Natriumverbindungen.

Die Litteratur über die Natriumkupferthiosulfate ist außerordentlich groß; es sind nicht weniger als 25 angeblich verschiedene derartige Salze dargestellt worden. In folgender Tabelle seien die bisher beschriebenen Verbindungen kurz zusammengestellt:

Autor	Formel	Darstellungsweise
1. LENZ <sup>1</sup>	$3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	Aus Kupfersulfat und Natriumthiosulfat; gelb.
2. RAMELSBERG <sup>2</sup>	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Aus dem vorigen durch Natriumthiosulfat und Alkohol; farblos.
3. v. HAUER <sup>3</sup>	$\text{Cu}_2\text{O} \cdot 3\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Aus einem Mol. Kupfersulfat u. zwei Mol. Natriumthiosulfat; gelb.
4. SIEWERT <sup>4</sup>	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$	Wie Nr. 3; gelb.
5. SIEWERT <sup>4</sup>	$3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$	Aus Kupferchlorür, - Chlorid, Kochsalz u. Natriumthiosulfat; weifs.
6.	$5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	Aus Kupfersulfat u. Natriumthiosulfat bis zur Grünfärbung; gelb.
7.	$5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ebenso bis z. Gelbfärbung; gelb.
8.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	Ebenso bis zur Entfärbung; Alkohol; weifs.
9. JOCHUM <sup>5</sup>	$\text{Cu}_4\text{Na}_6\text{S}_6\text{O}_{22}$	Aus Kupferchlorid und Natriumthiosulfat; weifs.
10.	$5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	Aus Nr. 9 u. Natriumthiosulfat; gelb.
11.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Aus Nr. 9 durch grossen Überschufs v. Natriumthiosulfat und Alkohol; weifs.
12.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Aus Kupferchlorür u. Natriumthiosulfat; weifs.

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 40, 29.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 56, 321.

<sup>3</sup> *Wiener Akad. Ber. math.-naturw. Kl.* 13, 443.

<sup>4</sup> *J. B.* 1866, 257.

<sup>5</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1885.

Autor	Formel	Darstellungsweise
13. JOCHUM	$2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$	} Aus Nr. 12, Natriumthio- sulfat u. Alkohol; weifs.
14. JOCHUM	$2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
15.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	Aus einem Mol. Kupfersulfat u. zwei Mol. Natriumthiosulfat bei Zimmertemperatur; grün.
16. VORTMANN <sup>1</sup>	$3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	Wie Nr. 15 bei 40°; gelb.
17.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	} Aus Nr. 16, den berechneten Mengen Natriumthiosulfat und Alkohol; farblos.
18.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
19.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
20.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	
21.	$2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$	
22.	$7\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$	} Aus Kupfersulfat und Natriumthiosulfat; gelb.
23.	$4\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	
24.	$9\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8\text{NaCl} + 12\text{H}_2\text{O}$	Aus Kupferchloridlösung in Essigsäure u. Natriumthiosulfat; weifs.
BHADURI <sup>2</sup>		
25.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Aus einem Mol. Kupferacetat, zwei Mol. Natriumthiosulfat u. Essigsäure.

Bei Durchsicht dieser Tabelle fällt es sofort in die Augen, daß diejenigen Verbindungen, die mehr als 1 Mol. Kupferoxydulthiosulfat auf 1 Mol. Natriumthiosulfat enthalten, als gelbe, teils amorphe, teils krystallisierende Substanzen beschrieben sind, während diejenigen, die mehr Alkalithiosulfat enthalten, weisse Krystalle bilden. Diese Erwägung machte es schon sehr wahrscheinlich, daß alle diese Körper nur Gemische von Kupferthiosulfat und Natriumthiosulfat sind. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Ergebnisse der folgenden Versuche.

Bei Zusatz von Natriumthiosulfatlösungen zu den Lösungen neutraler Kupfersalze treten verschiedene Farbenercheinungen auf. Zuerst nimmt die Lösung eine hellgrüne Farbe an, die bei weiterem Zusatz von Alkalithiosulfat in Gelb übergeht. Wird ein großer Überschufs von unterschwefligsaurem Natrium angewendet, so wird die Lösung farblos. Es wurde zunächst versucht, die verschiedenen Verbindungen zu isolieren, auf deren Existenz, wie wohl anzunehmen

<sup>1</sup> *Monatsh. f. Chem.* 9, 156.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 17, 1.

war, die angeführten Färbungen zurückzuführen sein müßten. Hierbei wurden nun bei zahlreichen Versuchen stets wechselnde Resultate erhalten, von denen als Beispiele nur einige angeführt sein mögen.

Bei Zusatz von Natriumthiosulfatlösung zu einer konzentrierten Kupfersulfatlösung bis zur intensiven Gelbfärbung und gelindem Erwärmen des Gemisches scheidet sich ein gelbes, krystallinisches Salz aus, das abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Die Analysenwerte stimmen am besten auf die Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 33.04 %	33.28	33.49 %
Na = 8.98 „	9.22	8.65 „
S = 29.14 „	28.23	29.07 „

Wurde derselbe Versuch so ausgeführt, daß Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung zum Kupfersulfat hinzugegeben wurde und dann Kupfersulfat bis zur Gelbfärbung dem Gemisch zugesetzt wurde, so krystallisierte ein äußerlich vollständig gleiches, tiefgelbes Salz aus, dessen Analyse die Zusammensetzung ergab:



Berechnet:	Gefunden:		
Cu = 30.22 %	30.37	30.46	30.06 %
Na = 10.63 „	10.10	10.33 %	
S = 29.57 „	28.82	28.89 „	

Bei denselben Versuchen haben frühere Autoren, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, Salze von ganz gleichen Eigenschaften, aber stets etwas abweichender Zusammensetzung erhalten. Diese Verbindungen bestehen aus tiefeigelben, prismatischen Krystallen, sind in Wasser und Alkohol unlöslich und werden durch verdünnte Säuren und beim Stehen an der Luft zersetzt.

Wurde die Kupfersulfatlösung bis zur Entfärbung mit Thiosulfat versetzt, so trat beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure stets Zersetzung ein; es schied sich Kupfersulfid aus, und es bildeten sich Krystalle von Natriumsulfat.

Aus derartigen Lösungen haben frühere Autoren durch Fällung mit Alkohol farblose, krystallinische Niederschläge der verschieden-



sten Zusammensetzung erhalten; es ist jedoch klar, daß hierbei in keiner Weise Garantie vorhanden ist, daß man homogene chemische Individuen und nicht Krystallgemische erhält.

Es wurden nun einige Versuche mit molekularen Mengen der anzuwendenden Reagentien ausgeführt. Eine Lösung einer gewogenen Menge Kupfersulfat wurde mit der für zwei Moleküle berechneten Menge Natriumthiosulfat in konzentrierter Lösung versetzt. Es fiel nach einiger Zeit ein prächtig goldgelbes, krystallinisches Salz aus, das mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge wurde in geringer Menge ein ebenso krystallisiertes, etwas weniger intensiv gefärbtes Salz erhalten, das dieselbe Zusammensetzung hatte.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 32.04 %	32.98	32.59 %
Na = 9.30 „	9.42	9.31 „
S = 29.11 „	28.56	28.34 „

Die Reaktionen der Verbindung glichen vollständig denen der oben beschriebenen gelben Salze.

Wurden auf ein Molekül Kupfersulfat drei oder vier Moleküle Natriumthiosulfat angewendet, so resultierten farblose Lösungen, die beim Einengen in der Kälte oder Wärme sich wie oben angegeben zersetzten.

Aus diesen Versuchen kann gefolgert werden, daß bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupfersalzlösungen Gemische des in freiem Zustande unbeständigen Kupferoxydulthiosulfats mit Natriumthiosulfat sich bilden. Die zahlreichen in der Litteratur angegebenen Körper sind keine chemischen Verbindungen, sondern Gemische.

Um festzustellen, ob die erhaltenen Verbindungen ausschließlich Kupferoxydul und kein Oxyd enthielten, wurden dieselben folgendermaßen untersucht.

In einem großen Rundkolben, in dessen aufgeschliffene Kappe vier mit Hähnen versehene Glasröhren eingeschmolzen sind, die das Einführen von Gasen, sowie das An- und Abheben von Flüssigkeiten gestatten, wurde eine Probe des zu untersuchenden Salzes unter Luftabschluß in einer Atmosphäre reinen Wasserstoffes mit

ausgekochtem Wasser aufgeschlämmt. Dann wurde reine, ausgekochte Kalilauge hinzugefügt, der Niederschlag durch Dekantieren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen, nunmehr in konzentrierter, ausgekochter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Jodkaliumlösung und Schwefelkohlenstoff versetzt. Ist nur Oxydul vorhanden, so bildet sich Kupferjodür, ist hingegen Oxyd auch nur spurenweise zugegen, so bildet sich Jodür und freies Jod, dessen Gegenwart sofort durch die violette Färbung des Schwefelkohlenstoffes nachgewiesen wird.

Der mehrfach mit aller Sorgfalt wiederholte Versuch zeigte klar, daß in den Salzen kein Kupferoxyd vorhanden war.

Auch durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf andere Salze des Kupferoxyds, wie das Chlorid und Acetat, sowie durch Behandlung von Kupferchlorür mit molekularen Mengen von Thiosulfat konnten keine Verbindungen konstanter Zusammensetzung erhalten werden.<sup>1</sup>

## 2. Kaliumverbindungen.

Die bisher dargestellten Kupferoxydalkaliumthiosulfate seien in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(Siehe Tabelle auf S. 87.)

Die Verhältnisse liegen, wie aus dieser Übersicht hervorgeht, wesentlich einfacher, als bei den Natriumverbindungen, offenbar, weil Isomorphie hier ausgeschlossen ist; die erhaltenen Salze sind demnach auch mit großer Wahrscheinlichkeit als echte chemische Verbindungen zu betrachten. Die obige Tabelle vereinfacht sich noch dadurch, daß Salz Nr. 3 identisch mit Nr. 6 und Nr. 4 identisch mit Nr. 5 ist. Salz Nr. 2, das durch Alkoholfällung aus einer Mischung zweier alkoholunlöslicher Komponenten erhalten war, ist wahrscheinlich als ein Gemisch anzusehen.

<sup>1</sup> Durch Einwirkung einer konzentrierten wässerigen Lösung von zwei Molekülen Natriumthiosulfat auf ein Molekül Kupferchlorür wurde eine weißer kristallinische Substanz erhalten, deren Analyse zu der Formel führte:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 33.70 %	32.68	33.00 %
S = 25.51 „	25.76	26.04 „
Na = 12.21 „	12.44	12.21 „
Cl = 9.43 „	—	—

Autor	Formel	Darstellungsweise
1.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Aus Kupfersulfat u. Kaliumthiosulfat bis zur Grünfärbung; gelb.
2. RAMMELSBURG <sup>1</sup>	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Aus d. vorigen durch Auflösen in Kaliumthiosulfat und Alkohol; farblos.
3.	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Aus einem Tl. Kupfersulfat u. zwei Tl. Kaliumthiosulfat; orangerote Prismen.
4. COHEN <sup>2</sup>	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Aus einem Tl. Kupfersulfat und vier Tl. Kaliumthiosulfat; weiße Nadeln.
5.	$\text{CuS}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Aus 20 g Kupfersulfat, 80 g Kaliumthiosulfat u. Verdünnen auf 1 l; weiße Nadeln.
6. MUTHMANN u. STÜTZEL <sup>3</sup>	$\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Aus 10 g Kupfersulfat u. 15 bis 20 g Kaliumthiosulfat; gelbe Prismen.

Zunächst wurden, wie bei den Natriumverbindungen, einige Versuche angestellt, die Salze zu isolieren, deren Bildung sich durch Farbenänderungen gemischter Kupfersalz- und Thiosulfatlösungen anzeigen.

Nach RAMMELSBURG bildet sich ein gelbes Krystallmehl der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wenn eine konzentrierte Kupfersulfat- oder Kupferacetatlösung bis zur Grünfärbung mit Kaliumthiosulfat versetzt wird. Dieser Versuch wurde unter Anwendung käuflichen, „chemisch reinen“ Kaliumthiosulfats wiederholt angestellt, doch mit negativem Resultate, da, wie sich zeigte, das stark alkalisch reagierende Thiosulfat teilweise zersetzt war.<sup>4</sup> Das Salz wurde daher durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt und hatte nunmehr die Zusammensetzung  $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 56, 321.

<sup>2</sup> Journ. chem. soc. 51, 38.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1732.

<sup>4</sup> Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, daß weder COHEN noch MUTHMANN u. STÜTZEL die Verbindung erhalten konnten.

Berechnet:	38.85 K,	31.87 S,	5.38 H <sub>2</sub> O.
Gefunden:	38.69 K,	32.07 S,	5.26 H <sub>2</sub> O.

Eine konzentrierte Lösung dieses Salzes ergab, zu einer konzentrierten Kupfersulfatlösung hinzugesetzt, einen grünlichgelben, mikrokristallinen Niederschlag der Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 27.27 %	28.51	28.81 %
K = 16.77 „	16.32	16.61 „
S = 27.53 „	27.33	27.47 „

Die Angaben RAMMELSBURG's wurden also vollständig bestätigt. Das erhaltene Salz ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Thiosulfat farblos auf. Aus dieser Lösung wird ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper erhalten, der sich jedoch hier nicht ganz rein ausscheidet und auf andere Weise rationeller darzustellen ist.

Weitere Versuche wurden angestellt, indem konzentrierte Lösungen molekularer Mengen von Kupfersulfat und reinem Kaliumthiosulfat auf einander einwirkten; sie führten zu den folgenden Ergebnissen:

Aus einer gemischten Lösung von einem Molekül Kupfersulfat und zwei Molekülen Kaliumthiosulfat schied sich das oben beschriebene grünlichgelbe, mikrokristallinische, unlösliche Salz in großen Mengen aus.



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 27.27 %	29.29	29.27 % <sup>1</sup>
K = 16.77 „	16.74	16.65 „
S = 27.53 „	27.25	27.41 „

Aus einer Lösung von einem Molekül Kupfersulfat und drei Molekülen Kaliumthiosulfat krystallisiert ein tiefgelbes, wasserlösliches Salz in wohlausgebildeten Prismen aus. Im Gegensatze zu der obigen Verbindung, die auch in trockenem Zustande unter Abscheidung von Kupfersulfid sich zersetzt, ist dieser Körper

<sup>1</sup> Die zu hohen Kupferwerte erklären sich aus einer geringen Beimengung von Cu(OH)<sub>2</sub>. Das unlösliche Salz konnte nicht gereinigt werden.

recht beständig und läßt sich auch aus kaltem Wasser umkrystallisieren. Seine Analyse führte zu der Formel:



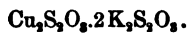
Berechnet:	Gefunden:			
Cu = 19.39 %	20.00	20.05	19.62 %	
K = 23.86 „	24.34	23.97 %		
S = 29.97 „	29.25	29.22	29.58	30.06 %

Dieses Resultat stimmt mit den Angaben von MUTHMANN und STÜTZEL vollständig überein, während COHEN dem Salze einen Gehalt von drei Molekülen Krystallwasser zuerteilt; doch stimmen auch seine Analysenwerte besser auf obige Formel.

Ein Molekül Kupfersulfat wurde unter Umrühren allmählich mit vier Molekülen Kaliumthiosulfat versetzt. Ein Gemisch eines grünen und gelben Salzes fiel aus; nach längerem Stehen und öfterem Umrühren verwandelte sich das Gemisch in einen dicken Brei weisser, seidenglänzender, verfilzter Krystallnadeln, die abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurden.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man das vorige Salz längere Zeit in einer verdünnten Kaliumthiosulfatlösung stehen läßt. Versetzt man umgekehrt eine wässrige Lösung des wasserlöslichen weissen Salzes mit Alkohol, so scheidet sich das gelbe, prismatische Salz aus.

Die weissen Krystallnadeln schliessen, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, stets geringe Mengen von Schwefel ein und sind auch durch Umkrystallisieren nicht ganz davon zu befreien. Die Analyse des Körpers führt zu der Formel:



Berechnet:	Gefunden: <sup>1</sup>	
Cu = 20.49 %	19.32	19.35 %
K = 25.21 „	24.35	24.25 „
S = 31.03 „	32.34	32.71 „

Der Übergang des gelben Salzes  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in das weisse Salz  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und umgekehrt ist ebenso merkwürdig, wie die äufsere Verschiedenheit dieser beiden, analytisch nur um zwei Moleküle Wasser differierenden Körper. Es ist bisher noch nicht

<sup>1</sup> Die schlecht stimmenden Resultate erklären sich aus der Schwefelbeimengung.

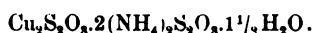
gelingen, diese Erscheinungen aus Konstitutionsverschiedenheiten abzuleiten.

MUTHMANN und STÜTZEL<sup>1</sup> wollen durch Einwirkung von Kaliumthiosulfat auf Kupfersulfat eine Verbindung  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erhalten haben, deren Eigenschaften jedoch nach ihrer Beschreibung vollständig mit dem obigen Salze  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  übereinstimmen. Zahlreiche Darstellungen, genau nach der Vorschrift von MUTHMANN und STÜTZEL ergaben stets nur das Kupferoxydulsalz, und dürfte mithin auch nach der Angabe von MUTHMANN selbst (vergl. S. 81) das angebliche Cuprikaliumthiosulfat wieder aus der Litteratur zu streichen sein.

### 3. Ammoniumverbindungen.

Einfache Kupferoxydulammoniumthiosulfate sind bisher noch nicht dargestellt worden. BRUN<sup>2</sup> beschreibt einige komplizierte Doppelverbindungen von Kupferjodür mit Ammonthiosulfat, auf die in der nächsten Mitteilung zurückzukommen ist.

Eine konzentrierte Kupfersulfatlösung wurde in der Kälte bis zur Gelbfärbung mit konzentrierter Ammonthiosulfatlösung versetzt. Nach einigem Umrühren erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, die abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Thon getrocknet wurden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, zersetzt sich beim Stehen an der Luft, sowie beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefelkupfer und giebt auch trocken beim Liegen leicht Ammoniak ab. Die Analyse ergab die Formel:



Berechnet:	Gefunden:		
Cu = 22.57 %	22.22	21.92 %	
NH <sub>4</sub> = 12.82 „	13.40	12.89	13.27 %
S = 34.89 „	34.54	34.29	34.64 „

Dieselbe Verbindung entstand, wenn Kupfersulfatlösung bis zur Entfärbung mit Ammonthiosulfatlösung versetzt wurde.

Versuche mit molekularen Mengen von Kupfersulfat und Ammonthiosulfat hatten die folgenden Ergebnisse:

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

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 114, 667.

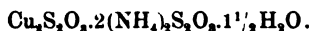
Ein Molekül Kupfersulfat mit zwei Molekülen Ammonthiosulfat gemischt ergab eine grüne Lösung, aus der im Exsiccator derbe, gelbe Prismen, gemengt mit den weissen Nadeln des vorigen Salzes, sich ausschieden. Durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Wasser konnte das unlösliche gelbe Salz von den löslichen weissen Nadeln befreit werden. Die Analyse führte zu der Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 29.99 %	31.49	31.79 %
NH <sub>4</sub> = 8.52 „	8.29	7.96 „
S = 30.27 „	29.90	29.58 „

Die Gewinnung dieses Salzes gelingt bisweilen aus unaufgeklärten Gründen nicht nach obiger Vorschrift. Den gelben Kristallen sind Zersetzungsprodukte beigemischt, von denen sie nicht zu trennen sind. Stets erhält man jedoch die Verbindung, wenn man das weisse, wasserlösliche Ammonsalz  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in eine konzentrierte Lösung der auf ein halbes Molekül berechneten Menge Kupfersulfat in der Kälte einträgt.

Eine konzentrierte Lösung eines Moleküls Kupfersulfat in der Kälte unter Umrühren mit drei Molekülen Ammoniumthiosulfat in konzentrierter Lösung vermischt, erstarrt plötzlich zu einem Brei von weissen, verfilzten Nadeln. Dieselben erwiesen sich als das vorhin beschriebene Salz



Dieselbe Verbindung entsteht bei Anwendung von vier Molekülen Ammonthiosulfat. Größere Mengen von Thiosulfat ergeben wasserklare Lösungen, die sich jedoch beim Eindunsten im Exsiccator unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzen.

---

VORTMANN<sup>1</sup> erhielt aus dem Salze  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  durch Umsetzung mit Barytsalzen einen weissen Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaS}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . COHEN<sup>2</sup> hatte schon früher die beiden von ihm dargestellten Kalisalze  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  mit Baryumchlorid umzusetzen ver-

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

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

sucht und dabei weisse, amorphe Niederschläge erhalten, die jedoch keine konstante Zusammensetzung zeigten.

Wurden kaltgesättigte Lösungen des Salzes  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  mit konzentrierten Lösungen von Calcium-, Strontium- und Baryumchlorid versetzt, so zersetzten sich die ersteren beiden beim Stehen im Exsiccator, ohne dafs ein Krystallisationsprodukt sich ausschied. Baryumchlorid jedoch ergab sofort einen weissen, amorphen Niederschlag, der, an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung zeigte:



Berechnet:	Gefunden:		
Cu = 15.68 %	16.09	15.85 %	
Ba = 33.88 „	33.94	33.79	33.72 %
S = 23.74 „		23.80 %	

#### IV. Alkalikupfersulfite.

Die Litteratur über Doppelverbindungen von Alkalisulfiten und Kupfersulfit ist eine recht umfangreiche, aber zugleich sehr wenig übersichtliche. Die einfache Verbindung von schwefliger Säure mit Kupfer hat schon allein zu zahlreichen Experimentaluntersuchungen Veranlassung gegeben, bis schliesslich RAMMELSBURG<sup>1</sup> exakt nachwies, dafs einfaches Kupferoxydulsulfit oder Kupferoxydsulfit nicht existenzfähig sei, dafs vielmehr stets eine Doppelverbindung  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Kupfersalze sich bilde. Dieses Verhalten kompliziert naturgemäfs die Zusammensetzung der Doppelverbindungen von Kupfer, Alkali und schwefliger Säure noch mehr.

Wie bei den entsprechenden Thiosulfaten, sind auch hier zahlreiche Körper als chemische Verbindungen in die Litteratur aufgenommen worden, die sicherlich nur als isomorphe Mischungen betrachtet werden können.

##### 1. Natriumverbindungen.

Es sind bisher die folgenden Verbindungen in der Litteratur beschrieben.<sup>2</sup>

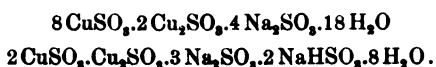
<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 67, 397.

<sup>2</sup> Für ausführlichere Litteraturangaben sei auf die Inaugural-Dissertation von S. STEINHÄUSER, Berlin 1899, verwiesen.



Autor	Formel	Darstellungsweise
1. MUSPRATT <sup>1</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 5 \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	Gelbe Nadeln aus einem Gemisch von $\text{CuSO}_4$ u. $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , durch Alkohol gefärbt.
2. COMMAILLE <sup>2</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{ u. } 11 \text{H}_2\text{O}$	Farblose Krystalle, durch Eintragen einer gesättigten Kupferacetatlösung in neutrales Natriumsulfit.
3.	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Gelbe Nadeln, durch Behandlung von $\text{CuCO}_3$ mit konz. $\text{NaHSO}_3$ -Lösung.
4.	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	Weisse Krystalle, durch Lösen von $\text{Cu}_2\text{SO}_3$ , $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .
5. SVENSSON <sup>3</sup>	$2 \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$	Durch Sättigung der Mutterlauge von Nr. 4 mit $\text{SO}_2$ . Weisse zersetzliche Nadeln.
6.	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$	Aus der Mutterlauge von Nr. 4 durch Alkohol. Weisse wasserlösliche Krystalle.

Außerdem beschreibt ÉTARD<sup>4</sup> noch zwei sehr komplizierte Doppelverbindungen des Cuprocuprisulfits:



Bei der experimentellen Kritik dieser Angaben konnte die Verbindung Nr. 1 außer acht gelassen werden; denn SVENSSON hat schon nachgewiesen, daß diese von MUSPRATT beschriebene Verbindung einfaches Cupricuprosulfit ist. Die von COMMAILLE beschriebenen Salze sind identisch mit den Verbindungen Nr. 3 und 4 von SVENSSON.

Wie bei den Thiosulfaten, wurden auch hier zunächst einige Versuche angestellt, die von früheren Autoren erhaltenen Körper zu isolieren und dann die Einwirkung molekularer Mengen von Alkalisulfiten auf Kupfersalzlösungen untersucht.

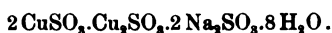
<sup>1</sup> Lieb. Ann. 64, 243.

<sup>2</sup> Journ. Pharm. [4] 6, 107.

<sup>3</sup> Lunds Univ. Arskrift 1870.

<sup>4</sup> Compt. rend. 94 u. 95.

Um das von SVENSSON beschriebene gelbe Salz  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, wurde frisch gefälltes Kupferkarbonat mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung unter starker Eiskühlung behandelt. Aus einer gelben Lösung krystallisierte ein gelbes Salz aus, das jedoch im Gegensatz zu den Angaben SVENSSON's wesentliche Mengen von Kupferoxyd enthielt. Die Analyse des mehrfach dargestellten Körpers ergab die Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 28.50 %	28.29	27.94 %
Na = 10.34 „	11.00	11.55 „
S = 17.99 „	17.83	17.94 „

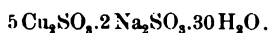
Das Salz zersetzt sich in Wasser, suspendiert unter Abgabe von schwefliger Säure und verwandelt sich beim Erwärmen in das rotbraune Cupricuprosulfit.

Zahlreiche Versuche, die von SVENSSON ebenfalls beschriebenen weisen Krystalle der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von Cupricuprosulfit in neutralem Natriumsulfit zu erhalten, verliefen resultatlos. Die hierbei erhaltenen, weisen Salze erwiesen sich als Natriumsulfit, das wechselnde, aber meist geringe Mengen von Kupfer enthielt.

Wurde in ein Gemisch einer konzentrierten Kupfersulfat- und Natriumkarbonatlösung unter starker Eiskühlung schweflige Säure eingeleitet, so schied sich aus der gesättigten, farblosen Lösung ein gut krystallisierendes weißes Salz aus. Dasselbe konnte jedoch nicht analysiert werden, da es sich sehr schnell in das rote Cupricuprosulfit verwandelte. Möglicherweise liegt hier die von SVENSSON erhaltene Verbindung  $2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  vor.

Die Versuche mit molekularen Mengen von Kupferkarbonat und Natriumbisulfitlösung hatten die folgenden Ergebnisse:

Aus einer gelben Lösung, erhalten durch Einwirkung von zwei Molekülen gesättigter Natriumbisulfitlösung auf ein Molekül frisch gefälltes Kupferkarbonat, schied sich beim Abkühlen in Eis ein gelbes, mikrokristallinisches Salz ab. Die Analyse ergab die Formel:

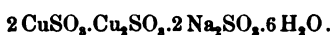


Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 34.72 %	34.42	35.22 %
Na = 5.04 „	4.82	4.77 „
S = 12.27 „	12.42	12.39 „

Die Verbindung ist außerordentlich unbeständig und geht schnell in das rote Oxydoxydulsulfit über. Eine Umkrystallisation des Körpers ist daher ausgeschlossen.

Ein Molekül Kupferkarbonat giebt in der Kälte mit vier Molekülen Natriumbisulfitlösung sofort einen amorphen Niederschlag von grügelber Färbung, in dem sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge große, weiße Krystalle bilden, die sich jedoch weder durch Schlämmen noch durch Auslesen von der amorphen Massen trennen lassen. Die Umsetzung geht, sobald sich eine geringe Menge des weißen Körpers gebildet hat, nicht weiter, und schliesslich verwandelt sich der ganze Niederschlag in das rote Oxydoxydulsulfit.

Bei Anwendung von sechs oder acht Molekülen Bisulfit auf ein Molekül Kupferkarbonat verläuft die Reaktion ebenso. Dagegen entsteht, sowie zehn bis zwanzig Moleküle Bisulfit auf ein Molekül Kupferkarbonat reagieren, stets ein schön krystallinischer, tiefgelber Körper, dessen Analyse zu der Formel führte:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 29.71 %	29.80	30.04 %
Na = 10.78 „	10.32	10.53 „
S = 18.74 „	18.79	18.94 „

Diese Verbindung, bis auf den Wassergehalt identisch mit der oben beschriebenen, ist in trockenem Zustande recht beständig und in Wasser fast unlöslich, zersetzt sich, in Wasser erhitzt, in das rote Oxydoxydulsulfit.

## 2. Kaliumverbindungen.

Von Kupferkaliumsulfiten sind bisher die folgenden in der Litteratur beschrieben.

(Siehe Tabelle auf S. 96.)

Die erste von RAMMELSBURG beschriebene Verbindung kann ohne weiteres ihrer Darstellungsweise nach als ein Gemisch bezeichnet werden, da durch Alkohol naturgemäfs sämtliches in der Lösung enthaltenes Alkalisulfit ausgefällt werden mufs.

Zahlreiche wiederholte Versuche, die beiden von SVENSSON beschriebenen Salze, sowie die Verbindung Nr. 4 und 5 zu erhalten, die alle genau nach den Vorschriften der betreffenden Autoren ausge-

Autor	Formel	Darstellungsweise
1. RAMMELSBERG <sup>1</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 8\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Farbloser Körper, durch Digestion von Cu-Salzen mit Überschufs von $\text{K}_2\text{SO}_3$ und Fällen mit Alkohol.
2. SVENSSON <sup>2</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{KHSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gelbe Nadeln, durch Einwirkung von $\text{KHSO}_3$ auf $\text{CuCO}_3$ unter Eiskühlung.
3.	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{KHSO}_3$	Weisse Krystalle, durch Einleiten von $\text{SO}_2$ unter Kühlung in ein Gemisch von $\text{CuSO}_4$ und $\text{K}_2\text{CO}_3$ .
4. ROGOJSKI <sup>3</sup>	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$	Rotbraune Krystalle, durch Kochen von $\text{CuSO}_4$ mit $\text{K}_2\text{SO}_3$ .
5. PÉAN DE SAINT-GILLES <sup>4</sup>	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Grüne prismatische Tafeln, durch gemischen einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit $\text{KHSO}_3$ .

führt wurden, verliefen resultatlos. In allen Fällen wurde das rote Cupricuprosulfit  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

Wurde in ein Gemisch einer konzentrierten Kupfersulfatlösung und eines Überschusses von Kaliumkarbonatlösung unter starker Einkühlung bis zur Übersättigung Schwefeldioxyd eingeleitet, so schied sich alsbald ein weifsgelber Krystallbrei aus. Das luftbeständige Salz war infolge beigemengten Cupricuprosulfits schwach rötlich gefärbt, wenn der Überschufs von Kaliumkarbonat zu gering war. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 34.76 %	35.08	35.44 %
K = 21.38 „	22.24	22.25 „
S = 17.54 „	17.70	17.58 „ 17.38 %

Das Salz ist wasserlöslich, zersetzt sich jedoch dabei schnell unter Bildung von Cupricuprosulfit.

Die Versuche, molekulare Mengen von Kaliumbisulfit auf Kupfersalzlösungen einwirken zu lassen, ergaben die folgenden Resultate:

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 57, 391.

<sup>2</sup> Lunds Univ. Arskrift 1870.

<sup>3</sup> Journ. prakt. Chem. 53, 403.

<sup>4</sup> Ann. chim. [3] 42, 31.

Aus Lösungen von vier, sechs oder acht Molekülen Kaliumbisulfit auf ein Molekül Kupfersalz schied sich ein gelbes, schön krystallinisches Salz ab, dessen Analyse die folgende Formel ergab:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 31.02 %	32.18	32.17 %
K = 6.86 „	6.28	6.20 „
S = 15.66 „	15.75	15.45 „

Die Verbindung ist sehr luftbeständig, geht aber in Wasser in die rote Oxydoxydulverbindung über.

Mit zehn oder mehr Mol. Kaliumbisulfit auf ein Mol. Kupfer wurde das oben beschriebene weisse Salz  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$  erhalten. Liefs man das gelbe Salz in seiner Mutterlauge stehen, so bildete sich bald ein weisses Salz in sehr grossen Krystallen, das aber von einer starken Beimengung des roten Oxydoxydulsalzes nicht zu trennen war und schliesslich sich ganz in dieses verwandelte.

### 3. Ammoniumverbindungen.

Die Ammoniumkupfersulfite sind verhältnismässig eingehend studiert worden. Es sind bisher die folgenden Verbindungen dargestellt:

Autor	Formel	Darstellungsweise
1. BÜTINGER <sup>1</sup>	$2 \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Weisse Blättchen, durch Erhitzen von $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und $\text{SO}_2$ auf 60°.
2. ROGOJSKI <sup>2</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Weisse Krystalle, durch Auflösen von Cuprocuprisulfit in Ammonsulfit. Von zahlreichen anderen Autoren auf verschiedene Weisen dargestellt.
3. COMMAILLE <sup>3</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Weisse Krystalle, beim Durchleiten von $\text{SO}_2$ durch ammoniak. $\text{CuSO}_4$ -Lösung.
4. SVENSSON <sup>4</sup>	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 5 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Gelbe Nadeln, durch Lösen von Salz Nr. 5 in Ammoniak und Durchleiten von $\text{SO}_2$ .

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 51, 410. — MUSPRATT, *Lieb. Ann.* 64, 243.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 53, 400.

<sup>3</sup> *Journ. Pharm.* [4] 6, 107.

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

Autor	Formel	Darstellungsweise
5. SVENSSON	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Durch Lösen von Cuprocuprisulfit in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Weiße feine Nadeln.
6. PÉAN DE SAINT-GILLES <sup>1</sup>	$2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Hellgrüne Blättchen, durch Mischen einer mit $\text{SO}_2$ gesättigten $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit Ammoniumbisulfidlösung.

Zur Kontrolle dieser Angaben wurden die folgenden Versuche angeführt.

Eine konzentrierte Kupfersulfatlösung wurde bis zur Bildung eines Niederschlages mit Ammoniak versetzt; dann wurde so lange schweflige Säure eingeleitet, bis der anfangs entstehende, gelbe, flockige Niederschlag wieder verschwand. Bei starker Kühlung fiel nunmehr ein grünlichweißes Salz in undeutlichen Krystallen aus.

Die Analyse ergab die Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 32.61 %	31.92	31.61 %
NH <sub>4</sub> = 6.18 „	6.30	6.50 „
S = 16.46 „	16.46	16.65 „

PÉAN DE SAINT-GILLES erhielt auf dieselbe Methode das Salz  $2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Nach SVENSSON sollte durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Kupferoxydammoniaklösung ein weißes, in Nadeln krystallisierendes Salz  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  entstehen. Es konnte auf diese Weise nicht erhalten werden. Dagegen wurde es, allerdings mit einem Gehalt von nur 4 Mol. Wasser, in beträchtlicher Menge gewonnen, wenn man auch nach den Angaben SVENSSON's das rote Oxydoxydulsulfit mit neutralem Ammonsulfit kochte. Aus der fast farblosen Lösung setzten sich schnell eine Menge sehr feiner, weißer Nadeln zu Boden.



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 11.62 %	11.74	11.89 %
NH <sub>4</sub> = 23.10 „	22.10	—
S = 23.47 „	23.84	23.82 „

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

Das Salz ist sehr unbeständig und muß deswegen sofort analysiert werden. An der Luft giebt es erst Ammoniak und dann schweflige Säure ab. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wird aber dabei bald zersetzt.

Läßt man die Verbindung in ihrer Mutterlauge stehen und versetzt diese mit so viel Ammoniak, daß sich das Salz mit hellblauer Farbe wieder auflöst, so nimmt die Flüssigkeit beim Erhitzen noch eine größere Menge des roten Cuprocuprisulfits auf. Aus der nun tiefdunkelblau gewordenen Lösung scheiden sich beim Abkühlen eine große Menge schwach gelber Nadeln aus, die beim Trocknen etwas dunkler werden.

Die Analyse ergibt hier die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 13.03 %	13.31	13.25 %
NH <sub>4</sub> = 22.16 „	21.92 %	
S = 22.96 „	23.28 „	

SVENSSON findet für dieselbe Verbindung die Formel  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , doch stimmen auch die meisten seiner Analysenwerte besser auf die obige Fassung.

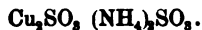
Das Salz ist sehr leicht zersetzlich und giebt an der Luft schnell Ammoniak ab. Immerhin ist es etwas beständiger als die vorige Verbindung.

Versuche, molekulare Mengen von Ammoniumbisulfitlösung auf frisch gefälltes Kupferkarbonat einwirken zu lassen, führten zu den folgenden Ergebnissen.

Ein Molekül Kupferkarbonat setzte sich mit zwei und mit vier Molekülen Ammoniumbisulfit nicht völlig um.

Wandte man sechs oder acht Moleküle Ammonsalz auf die gleiche Menge Kupfer an, so erhielt man ein grob krystallinisches, weißes Salz, das infolge einer geringen Beimengung von rotem Cuprocuprisulfid schwach rosarot schimmerte.

Die Verbindung hatte die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 39.28 %	39.38	40.03 %
NH <sub>4</sub> = 11.15 „	11.78	11.60 „
S = 19.83 „	20.52	20.51 „

Diese Verbindung ist von ROGOJSKI und anderen Autoren schon mehrfach erhalten worden. Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Analysenwerten ist auf das beigemengte Cupro-cuprisulfid zurückzuführen. Das Salz ist luftbeständig, verwandelt sich aber beim Erwärmen mit Wasser, in dem es unlöslich ist, in die rote Oxydoxydulverbindung; Säuren lösen es unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Ein Molekül Kupfercarbonat gab mit zehn Molekülen Ammonbisulfid zuerst eine dunkelbraune Lösung, aus der in der Kälte grobe, bräunlichgelbe Nadeln ausfielen. Sie erwiesen sich jedoch unter dem Mikroskope nicht als homogen, sondern bestanden aus einem Gemisch des vorigen Salzes mit gelben Nadeln.

Der Versuch wurde nun mit fünfzehn Molekülen Ammonbisulfid angestellt. In der Kälte schieden sich aus der braunen Lösung die gelben Nadeln allein ab. Im Filtrate bildeten sich nochmals Krystalle, die dem obigen Gemisch entsprachen, und wenn dieser zweite Anschutz entfernt war, wurden schliesslich nur Krystalle des Salzes  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  erhalten,

Das gelbe Salz hat die Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 25.73 %	25.24	25.00 %
NH <sub>4</sub> = 14.61 „	13.89	14.12 „
S = 19.48 „	20.49	20.08 „

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, zersetzt sich aber bei längerem Stehen in der Lösung, sowie an der Luft unter Ammoniakabgabe. Mit Säuren entwickelt auch diese Verbindung schweflige Säure.

## V. Zusammenfassung der Resultate.

Die Alkalithiosulfate und Alkalisulfite vereinigen sich mit dem Thiosulfate resp. Sulfite des Silbers und einwertigen Kupfers zu einer grossen Anzahl von Doppelverbindungen. Ob dieselben als Doppelsalze oder als komplexe Verbindungen anzusprechen sind, läßt sich mit Bestimmtheit nicht beweisen, da die meisten Verbindungen schwer löslich und in der Lösung zersetzlich sind.



Die kalium- und ammoniumhaltigen Doppelverbindungen dieser Art sind nach verhältnismäßig einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und sind, wie es scheint, als die Grundformen dieser Verbindungen zu betrachten. Die Natriumdoppelsalze dagegen sind bei äußerlich ganz gleicher Form und chemisch ganz gleichen Reaktionen stöchiometrisch fast stets verschieden und meist sehr kompliziert zusammengesetzt. Sie sind als chemische Verbindungen jedenfalls nicht anzusprechen und wohl am besten als „feste Lösungen“ von Cupro- resp. Silberthiosulfat resp. -sulfid anzusehen. Als isomorphe Gemische können sie nach der bestehenden Terminologie deswegen nicht bezeichnet werden, weil dieser Begriff die Existenz der beiden Endglieder isomorpher Reihen voraussetzt und hier Cuprothiosulfat und Cuprosulfid sicher nicht, und einfaches Silberthiosulfat wahrscheinlich nicht existenzfähig ist.

In der folgenden Zusammenstellung der erhaltenen Verbindungen seien deshalb die Kalium- und Ammoniumsalze, die sicherlich als chemische Individuen zu betrachten sind, gesondert angeführt.

Es wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

#### I. Kaliumdoppelverbindungen.

1.  $3 \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
2.  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,
3.  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,
4.  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
5.  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,
6.  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$ ,
7.  $4 \text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ .

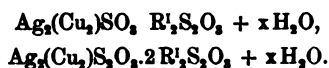
#### II. Ammoniumdoppelverbindungen.

1.  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,
2.  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,
3.  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot 8 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,
4.  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot 4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 4 \text{NH}_4\text{HSO}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ ,
5.  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 7 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,
6.  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 6 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,
7.  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,
8.  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,
9.  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 6 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Über die Konstitution aller dieser Verbindungen läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes sagen; ebensowenig lassen sich irgend welche Beziehungen zwischen den Thiosulfaten und den Sulfiten

herstellen. Hervorzuheben ist die bei aller Kompliziertheit doch scheinbare Gesetzmäßigkeit der Silber- und Kupferammoniumsulfite, die stöchiometrisch an die Metallammoniake erinnern.

Die einfachsten, stets wiederkehrenden Verbindungen entsprechen der Zusammensetzung:



Analog sind die einfachsten Sulfite zusammengesetzt.

### III. Natriumdoppelverbindungen.

1.  $\text{Ag}_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
2.  $\text{Ag}_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
3.  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
4.  $4\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
5.  $5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,
6.  $\text{Ag}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
7.  $\text{Ag}_3\text{SO}_3 \cdot 12\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 84\text{H}_2\text{O}$ ,
8.  $5\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ,
9.  $2\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $6\text{H}_2\text{O}$ .

Von diesen Salzen sind die einfachsten, Nr. 1, 2, 3 und 6, wohl als richtige Doppelsalze zu betrachten, während die übrigen Lösungen von Cupro-, resp. Silbersulfid oder Thiosulfat in diesen einfachsten Verbindungen vorstellen.

*Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 20. Juni 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1900.

## Über Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren.

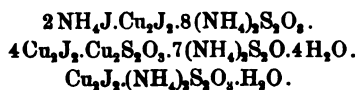
Von

ARTHUR ROSENHEIM und S. STEINHÄUSER.

Mit 5 Figuren im Text.

Bei der Darstellung der Silberalkalithiosulfate wurde die Beobachtung gemacht, dass, während Natrium und Kaliumthiosulfatlösungen Chlorsilber unter doppelter Umsetzung lösen, indem dabei Doppelverbindungen von Silberthiosulfat mit den Alkalithiosulfaten entstehen, Ammoniumthiosulfat eine wesentlich komplizierter zusammengesetzte chlorhaltige Verbindung von ausserordentlichem Krystallisationsvermögen bildet. Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaktion zeigte es sich nun, dass das Ammonthiosulfat in ganz derselben Weise auf die anderen Halogenverbindungen des Silbers und des einwertigen Kupfers einwirkt.

Eine ältere Beobachtung hierüber liegt in einer kurzen Mitteilung von E. BRUN<sup>1</sup> vor, der durch Einwirkung von Ammonthiosulfat auf Kupferjodür, das in Ammoniumjodid gelöst war, je nach den angewandten Mengenverhältnissen die folgenden drei Salze erhalten hat:



Eine kalt gesättigte Ammonthiosulfatlösung wurde mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberchlorid versetzt. Es lösten sich unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit grosse Mengen des Silbersalzes auf; die Lösung wurde nunmehr mit einem Überschusse

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 114, 667.

des Chlorsilbers in einer Schüttelmaschine ungefähr eine Stunde lang stark durchgeschüttelt. Dabei verwandelte sich das Chlorsilber in ein fein krystallinisches Pulver, das keine konstante Zusammensetzung zeigte und deswegen in etwas Ammonthiosulfat gelöst wurde. Aus der filtrierten Lauge schieden sich beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure große, oktaëdrische, glänzende Krystalle aus. Dieselben waren stellenweise durch sehr geringe Mengen ausgeschiedenen Silbersulfids etwas schwarz gefärbt.

Die erhaltene Verbindung ist außerordentlich beständig, löst sich leicht und unzersetzt in kaltem Wasser und scheidet aus der Lösung beim Kochen geringe Mengen Schwefelsilber ab. Durch verdünnte Säuren wird die Verbindung unter Abscheidung von Chlorsilber, Schwefelsilber und Schwefel und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zersetzt. Ätzalkalien zersetzen unter Abscheidung von Silberoxyd und Entwicklung von Ammoniak; Ammoniak löst die Verbindung unzersetzt.

Zur Analyse wurde ein Teil des Salzes mit rauchender Salpetersäure oxydiert und Silber als Chlorsilber bestimmt. Ein zweiter Teil wurde mit Alkali und Brom oxydiert und in der vom Bromsilber abfiltrierten Lösung Schwefelsäure bestimmt. Eine dritte Portion wurde zur Chlorbestimmung nach CARIUS aufgeschlossen und in weiteren Teilen wurde das Ammoniak titrimetrisch bestimmt.

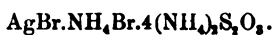
Die Analysen ergaben die Formel:



Berechnet:	Gefunden:		
Ag = 13.69 %	14.27	14.05 %	
Cl = 9.00 „	8.92	8.85 „	
NH <sub>4</sub> = 20.53 „	20.68	20.75 „	
S = 32.45 „	32.70	32.31	32.61 %

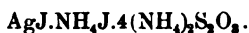
Die entsprechende Bromsilberverbindung zeichnete sich durch noch größere Krystallisationsfähigkeit aus wie die Chlorverbindung. Sie wurde auf ganz analogem Wege gewonnen. Beim Schütteln verwandelte sich das überschüssige Silberbromid in einen schneeweissen krystallinischen Niederschlag, der geringe Mengen unveränderten Silberbromids einschloß und deswegen in Ammonthiosulfat gelöst wurde.

Diese Verbindung hatte die der vorigen analoge Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:	
Ag = 12.30 %	11.89	11.85 %
Br = 18.22 „	17.52	17.76 „
NH <sub>4</sub> = 18.45 „	18.56	18.50 „
S = 29.79 „	29.69	29.79 29.82 %

Wurde Jodsilber mit einer gesättigten Ammoniumthiosulfatlösung anhaltend geschüttelt, so bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich mit Wasser sofort unter Abscheidung von Silberjodid zersetzte. Liefs man den Niederschlag längere Zeit — ungefähr 1—2 Wochen lang — mit der Mutterlauge stehen, so lagerte er sich unter teilweiser Schwärzung in einen feinkörnigen Krystallbrei um, der ebenfalls, mit Wasser in Berührung gebracht, Jodsilber abschied, und in grössere Krystalle, die sich unzersetzt in Wasser lösten. Der erstere Niederschlag wurde mehrfach untersucht, ergab aber bisher keine konstanten Werte; seine Natur soll noch durch weitere Versuche festgestellt werden. Die unzersetzt löslichen Krystalle, die alle Reaktionen der oben beschriebenen Chlor- und Bromsilberverbindungen zeigten, waren das diesen entsprechende Jodid:



Berechnet:	Gefunden:	
Ag = 11.11 %	11.01	11.28 %
J = 26.13 „	24.73	24.23 „
NH <sub>4</sub> = 16.67 „	16.46	16.46 „
S = 26.34 „	26.49	26.47 26.61 %

Silbercyanid löst sich ebenso wie die Silberhalogenverbindungen in Ammonthiosulfatlösung in grossen Mengen. Ebenso wie dort erhält man bei langsamem Verdunsten der Lösung gut ausgebildete, glänzende, wasserlösliche Krystalle, die jedoch krystallographisch von den oben beschriebenen Körpern verschieden sind. Die Untersuchung des stark silber- und cyanhaltigen Körpers ergab Analysenwerte, die nicht auf eine rationale Formel stimmten; die erhaltenen Resultate differierten zudem ausserordentlich stark. Sechs verschiedene Darstellungen des Salzes, das äusserlich stets ganz gleich aussah, wurden untersucht und in den verschiedenen Präparaten schwankten die Werte innerhalb der folgenden Grenzen:

Ag = 11.95 %	bis	31.59 %
NH <sub>4</sub> = 13.25 „	„	23.03 „
S = 28.03 „	„	36.73 „

Was für eine Erscheinung hier vorliegt, läßt sich schwer sagen. Man könnte nach der bestehenden Terminologie diese Körper wohl am besten als „feste Lösungen“ von Silbercyanid in Ammonthiosulfat bezeichnen. Merkwürdig ist dieses Verhalten wohl besonders deswegen, weil sonst Silbercyanid in fast allen Reaktionen den Silberhalogeniden sich anschließt.

Dagegen verhält sich Silberrhodanid wieder ganz analog, wie die Silberhalogenverbindungen. Bei analoger Arbeitsweise erhält man schön ausgebildete, flächenreiche Krystalle einer wasserlöslichen Verbindung, die Ammonthiosulfat, Silberrhodanid und Rhodanammonium enthält.

Zur Analyse wurde eine Gesamtschwefelbestimmung nach CARIUS ausgeführt, Ammoniak titriert und eine Gesamtstickstoffbestimmung nach DUMAS gemacht. Aus der Differenz des Ammoniakstickstoffes vom Gesamtstickstoffe liefs sich der Rhodanschwefel leicht berechnen. Es wurden die folgenden Werte erhalten:



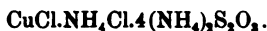
Berechnet:		Gefunden:	
Ag	= 12.95 %	12.59	12.57 %
NH <sub>4</sub>	= 19.42 „	19.73	19.58 „
N (Gesamt-N)	= 18.46 „	18.54	18.46 „
S (Gesamt-S)	= 38.37 „	38.06	37.70 „
CNS	= 13.91 „		13.51 %

In den Reaktionen verhält sich diese Verbindung ganz sowohl, wie die entsprechenden Halogenverbindungen; die Krystallform dagegen scheint wesentlich von der der anderen Körper abzuweichen.

Die Halogenverbindungen des einwertigen Kupfers bilden ganz analoge, außerordentlich schön krystallisierende Salze, die sich in trockenem Zustande durch unbegrenzte Haltbarkeit auszeichnen und demgemäß an der Luft keine Oxydation erleiden.

Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Kupferchlorür giebt in Ammonthiosulfat eine farblose Lösung, aus der man bei langsamem Verdunsten wasserklare, große Krystalle erhält. Dieselben zeigen alle Reaktionen des einwertigen Kupfers und des Thiosulfats und lösen sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe.

Die Analyse wurde wie bei den Silbersalzen ausgeführt; das Kupfer wurde nach Oxydation des Körpers mit Salpetersäure elektrolitisch gefällt.



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 8.52 %	8.54	8.31 %
Cl = 9.54 „	9.64	9.88 „
NH <sub>4</sub> = 21.76 „	21.51	21.60 „
S = 34.39 „	34.25	34.21 „

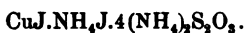
Die Analysenwerte stimmen hier und bei den anderen Kupferverbindungen besser mit den berechneten Zahlen, als bei den Silbersalzen, da dort etwas beigemengtes Schwefelsilber die Resultate beeinflusste, während die Kupferverbindungen ganz rein auskristallisierten.

Die Kupferbromürverbindung, die wohl der bestkristallisierende Körper dieser Klasse ist, ergab die folgenden Werte:



Berechnet:	Gefunden:		
Cu = 7.61 %	7.47	8.02	8.02 %
Br = 19.19 „	19.41		19.29 „
NH <sub>4</sub> = 19.44 „	19.18		19.27 „
S = 30.72 „	30.77		30.67 „

Auch die Kupferjodürdoppelverbindung kristallisierte noch besser, als das entsprechende Silbersalz. Es wurden hier die folgenden Resultate erhalten:



Berechnet:	Gefunden:	
Cu = 6.84 %	6.80	7.16 %
J = 27.39 „	27.20	27.10 „
NH <sub>4</sub> = 17.47 „	17.85	17.85 „
S = 27.60 „	27.99	26.29 „

Diese Verbindung ist das eine der von BRUN<sup>1</sup> beschriebenen Salze. Versuche, nach seinen Angaben die beiden anderen Verbindungen zu erhalten, waren bisher erfolglos.

Ganz ebenso wie bei den Silberverbindungen gab auch das Kupfercyanür schöne Krystalle von vollständig inkonstanter Zu-

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

sammensetzung. Es wurden auch hier sechs verschiedene Präparate analysiert und die Werte schwankten innerhalb der folgenden Grenzen:

$$\begin{aligned} \text{Cu} &= 2.09 \% \text{ bis } 25.69 \% \\ \text{S} &= 28.38 \text{ ,, ,, } 41.97 \text{ ,,} \end{aligned}$$

Dagegen gab Kupferrhodanür ein schön krystallisierendes Salz, das der Silberverbindung in der Krystallform gleicht.



Berechnet:		Gefunden:	
Cu	= 8.03 %	7.88	8.17 %
NH <sub>4</sub>	= 20.52 „	20.43	20.29 „
Gesamt-N	= 19.51 „	—	19.71 „
Gesamt-S	= 40.54 „	41.29	40.79 „
CNS	= 14.69 „		

Es wurden einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob andere Metallhalogenide ähnliche Verbindungen mit Ammonthiosulfat bilden. Diese Versuche verliefen bisher ergebnislos; vor allem geben die Halogenide des einwertigen Quecksilbers und des Thalliums, bei denen diese Möglichkeit am nächsten zu liegen schien, solche Salze nicht. Es scheinen mithin nur die Halogenide der ersten Gruppe des periodischen Systems diese Verbindungen einzugehen und es wären demnach dieselben noch beim einwertigen Golde zu suchen. Ob sich diese Erwartung bestätigt, wird demnächst im Zusammenhange mit anderen Versuchen über Goldverbindungen zu erörtern sein.

Theoretische Spekulationen über die Konstitution dieser merkwürdigen Salze anzustellen, erscheint verfehlt. Ob dieselben als „Doppelsalze“, „Tripelsalze“ oder komplexe Verbindungen aufzufassen sind, darüber konnten physikalische Messungen bei der Kompliziertheit der Systeme noch keinen Aufschluss geben. Auch Betrachtungen darüber, ob dieselben den Metallammoniaken nahe stehen, wären vorläufig rein spekulativ. Es sei nur auf die entfernte Ähnlichkeit hingewiesen, die zwischen diesen Verbindungen und den sogenannten STRECKER'schen Salzen<sup>1</sup> besteht. Es sind dies außerordentlich beständige Doppelsalze von Jodkali und Äthylsulfonat der Zusammensetzung



<sup>1</sup> ROSENHEIM und LIEBKNECHT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 413.



die man durch Einwirkung von Jodalkyl auf Alkalisulfite erhält. Es existieren auch entsprechende Verbindungen der Alkylsulfonate mit Alkalichloriden und wahrscheinlich auch mit Alkalibromiden.

Die krystallographischen Eigenschaften der beschriebenen Salze sind von wesentlichem Interesse, da die Verbindungen der Silber- und Kupferhalogenüre teils wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit, teils wegen ihrer Unbeständigkeit der vergleichenden Untersuchung schwer zugänglich sind. Herr Dr. O. TIETZE, Assistent am Mineralogischen Institut der Universität Berlin, hat mit gütiger Erlaubnis des Hrn. Geheimrat Prof. Dr. KLEIN die Verbindungen gemessen, und zwar hat er die krystallographischen Konstanten für die Silberchlorid-, Silberbromid- und die drei Kupferhalogenürverbindungen festgestellt. Die Silberjodidverbindung lag nicht in hinlänglich reinen Krystallen zur Messung vor.

Die Krystalle dieser fünf Verbindungen sind isomorph, während die Rhodanidverbindungen, wie stets, nicht mit den Halogeniden isomorph sind. Für diese letzteren Verbindungen wird Dr. TIETZE sämtliche Messungen, für die fünf anderen Körper die ausführlicheren krystallographischen Daten später an anderer Stelle veröffentlichen.

Über die Ergebnisse der Messungen ist das folgende mitzuteilen:

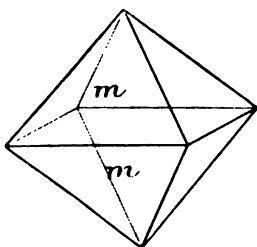


Fig. I.

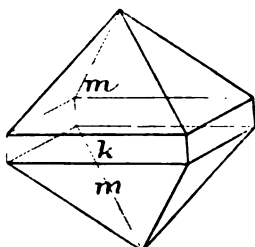


Fig. II.

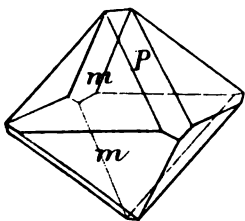


Fig. III.

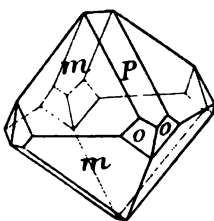


Fig. IV.

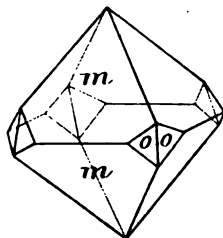


Fig. V.

$\text{AgCl.NHCl.4(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (Fig. I.)

System: Quadratisch sphenoidisch.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0.635596$ .

Formen:  $2P^\infty$  (201).

Polkantenwinkel der Pyramide:  $2P^\infty : 112^\circ 28' 28''$ .

Ein Schliff nach der Basis zeigt im konvergenten, polarisierten Lichte bei gekreuzten Nichols die Interferenzerscheinung einaxiger Krystalle mit dem schwarzen Kreuz; Doppelbrechung negativ.

$\text{AgBr.NH}_4\text{Br.4(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (Fig. II.)

System: Quadratisch sphenoidisch.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0.62948$ .

Formen:  $2P^\infty$  (201);  $\infty P^\infty$  (100).

Optisch einaxig. Brechungsexponent für den *o*-Strahl 1.6769, für den *e*-Strahl 1.6294, beide im Na-Licht gemessen; Doppelbrechung negativ.

$\text{CuClNH}_4\text{Cl.4(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (Fig. III.)

System: Quadratisch sphenoidisch.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0.631327$ .

Formen:  $2P^\infty$  (201);  $\frac{P}{2P} \times$  (111).

Polkantenwinkel:  $112^\circ 40' 20''$ .

Eine Platte nach der Basis geschliffen zeigt im konvergenten polarisierten Lichte die Interferenzfigur einaxiger Krystalle mit verschiedenen Defigurationen, die an die Verhältnisse optisch zweiaxiger Krystalle erinnern; Doppelbrechung negativ.

$\text{CuBr.NH}_4\text{Br.4(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (Fig. IV.)

System: Quadratisch sphenoidisch.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0.63828$ .

Formen:  $\frac{P}{2P} \times$  (111);  $2P^\infty$  (201);  $4P_2 \times$  (421).

Polkantenwinkel:  $\frac{P}{2} : \frac{P}{2} : 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 95^\circ 51' 40''$ .

Bei der Untersuchung im Drehapparate unter Olivenöl läßt sich mit dem NÖRREMBERG'schen Apparate das Interferenzbild einaxiger Krystalle beobachten, sobald die optische Axe des Krystalles mit der Instrumentenaxe zusammenfällt; Doppelbrechung negativ.

$\text{CuJ.NH}_4\text{J.4(NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (Fig. V.)

System: Quadratisch sphenoidisch.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0.634146$ .

Formen:  $2 P_{\infty}^m$  (201);  $4 P_2^o \times$  (421).

Polkantenwinkel der Pyramide:  $2 P_{\infty} = 112^{\circ} 32' 30''$ .

Optische Verhältnisse: Wie beim vorigen Salze.

Die Verfasser sind Herrn Dr. O. TRETZE für die vorstehenden Messungen zum besten Danke verpflichtet.

*Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 20. Juni 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1900.

Berichtigung zu meiner Arbeit:  
„Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch  
wichtiger Kupferniederschläge“.

VON CL. IMMERWAHR.

Bezüglich der in Bd. 24, Heft 3 dieser Zeitschrift von mir veröffentlichten Arbeit: „Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge“ sind nachträglich noch folgende Bemerkungen zu machen:

Die Werte für die Leitfähigkeiten von  $\text{CuSO}_4$  und für  $\mu_\infty$  von  $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$  aus KOHLRAUSCH-HOLBORN gelten für eine Temperatur von  $18^\circ$ , während die von mir ausgeführten Potentialmessungen bei  $25^\circ$  beobachtet wurden. Aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten der  $\text{CuSO}_4$ -Leitfähigkeiten von ARRHENIUS<sup>1</sup> geht jedoch hervor, daß in dem Intervall  $18-25^\circ$  sich die Werte  $\mu_v/\mu_\infty$  für die verdünntesten Lösungen gar nicht, für die konzentrierteren in nicht in Betracht kommendem Maße ändern.

Ferner wurde noch nachträglich festgestellt, daß NEUMANN in äquivalent-normalen  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen das Potential  $-0.585$  Volt gefunden hat. Da meine Messung in einer molekular-normalen Lösung ausgeführt wurde, so verhalten sich die Konzentrationen dieser beiden Lösungen wie 1:2. Das von mir gefundene Potential müßte das NEUMANN'sche daher um das Potential einer Konzentrationskette  $\pi \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln 2 = 0.0089$  Volt übertreffen. Es müßte somit  $= -0.5939$  Volt sein; gefunden wurden  $-0.5922$  Volt.

Drittens sind durch ein Versehen in der der Tabelle III angeordneten Tabelle S. 277 für die  $\text{Cu}$ -Ionenkonzentrationen in den drei  $\text{NH}_3$ - und den beiden letzten  $\text{KCN}$ -Komplexlösungen in der Kolumne „Anfangswerte“ Zahlen berechnet worden. Die wirklichen Anfangswerte der  $\text{Cu}$ -Ionenkonzentrationen sind aber ohne Kenntnis des Gleichgewichtes  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$  überhaupt nicht berechenbar; ebenso sind auch die entsprechenden  $\text{Cu}^+$ -Konzentrationen nicht als exakte Größen, sondern nur zur Orientierung über die Konzentrationsänderung berechnet worden.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 4, 99. 1889.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1900.

## Über die Legierungen von Antimon und Zinn.

Von

W. REINDERS.

Mit 1 Figur im Text.

Die Legierungen verschiedener Metalle sind in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen.

Einerseits wurde dabei die Erstarrungskurve bestimmt, gebildet durch die verschiedenen Kombinationen zweier Metalle, wovon die Société d'Encouragement in Frankreich eine große Zahl publiziert hat und worüber später von ROBERTS-AUSTEN und HEYCOCK und NEVILLE genaue Bestimmungen gemacht worden sind. Andererseits hat man wiederholt die Mikrostruktur der Legierungen untersucht und damit ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften zu erklären versucht (OSMOND, STEAD, CHARPY, BEHRENS u. s. w.).

Eine Kombination dieser zwei Methoden wurde mit wenigen schönen Ausnahmen (HEYCOCK und NEVILLE, Au-Al,<sup>1</sup> ROBERTS-AUSTEN u. a., Fe—C) nicht gemacht. Nun glaube ich, daß gerade diese Kombination eine bessere Einsicht in die Vorgänge gewährt, welche bei der Erstarrung stattfinden, und daß also die komplizierten Eigenschaften der Legierungen einige Erklärung finden können.

Aus diesem Grunde wurde diese Arbeit unternommen. Das benutzte Material war das reinste Zinn und Antimon des Handels, „grain-tin“ und „star-antimony“. Das letztere wurde aber später ersetzt durch chemisch reines Antimon, durch Reduktion aus Brechweinstein erhalten.

---

<sup>1</sup> *Trans. Roy. Soc.* 194, 201.  
*Z. anorg. Chem.* XXV.

### A. Die Erstarrungskurve.

Von den Legierungen von Antimon und Zinn ist schon eine Schmelzkurve bestimmt von ROLAND-GOSSELIN.<sup>1</sup> Sie besteht aus 3 Zweigen, welche sich nach oben unter einem Winkel, gröfser als 180°, schneiden.

Der erste Teil dieser Kurve, bei kleinem Sb-Gehalt, ist genauer untersucht worden von HEYCOCK und NEVILLE,<sup>2</sup> welche fanden, dafs Zufügung von Antimon, auch in den kleinsten Mengen, den Schmelzpunkt des Zinns erhöht. VAN BIJLERT<sup>3</sup> bestimmte die Zusammensetzung der Krystalle, welche sich aus einer Schmelze mit 4.65% Sb absetzen, und fand, dafs diese einen höheren Gehalt an Sb besitzen, als die Schmelze selbst, nämlich 6.3%.

KÜSTER<sup>4</sup> hat diese Bestimmung verworfen, da er sie nicht in Einklang bringen konnte mit seiner Berechnung aus der von HEYCOCK und NEVILLE beobachteten Gefrierpunkterhöhung des Zinns durch Antimon und der normalen Erniedrigung, welche andere Metalle verursachen. Er nimmt dabei an, dafs der Dampfdruck des festen Zinns durch Lösung von 1 g Antimon ebensoviel erniedrigt wird, wie der des flüssigen Zinns, wenn darin 1 g Antimon gelöst ist. Dem stellt er gegenüber seine Ansicht über die isomorphen Mischungen, wobei er gleiche Zusammensetzung der Schmelze und der Krystalle annimmt, und eine gerade Schmelzkurve, welche die beiden Schmelzpunkte der reinen Komponenten verbindet. Diese Ansicht, und damit seine Erklärung von der Erstarrungskurve Sn—Sb, ist aber durch die Theorie, welche Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM<sup>5</sup> vor einiger Zeit über die Mischkrystalle gegeben hat, und ihre Bestätigung durch verschiedene Experimentalarbeiten<sup>6</sup> völlig widerlegt worden. Seine Berechnungen stimmen auch gar nicht, wenn man für den Schmelzpunkt des Antimons statt 400° den richtigen Wert 625° substituiert. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Be-

<sup>1</sup> Nach einer Angabe von CHARPY (*The Metallgraphist* 1, 197). Die Originalabhandlung habe ich vergebens gesucht.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* 330 (1890), 387.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 357.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 512.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 403.

<sup>6</sup> C. VAN EYE, KNO<sub>3</sub> + TiNO<sub>3</sub>. *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 403.

W. REINDERS, HgBr<sub>2</sub> + HgJ<sub>2</sub>. *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 492.

D. J. HISSINK, NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> + AgNO<sub>3</sub>. *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 537.

stimmung von VAN BIJLEET und der Formel von KÜSTER findet aber Erklärung, wenn man bedenkt, daß in dieser Formel angenommen ist, daß Antimon in der flüssigen und festen Lösung das gleiche Molekulargewicht hat. Wenn dies nicht der Fall ist, so erleidet sie eine Änderung, wodurch sie noch mit dem Experiment in Einklang gebracht werden könnte.

Abgesehen aber von diesen quantitativen Berechnungen, fordert die Theorie von BAKHUIS ROOZEBOOM einen größeren Gehalt an Antimon in den Krystallen als in der Schmelze, und das ist durch die Analyse bewiesen worden, mag denn auch die Berechnung des wirklichen Wertes mit einem größeren oder kleineren Fehler behaftet sein.

Theoretisch unmöglich ist aber der Verlauf der Schmelzkurve, wie ROLAND-GOSSELIN sie angiebt, nach welcher eine Verbindung *B*, welche bei höherer Temperatur neben der Schmelze stabil ist, bei niedriger Temperatur eine geringere Löslichkeit in Sn haben würde, als die Krystalle *A* (Sb-ärmer als *B*), welche alsdann auftreten. Wäre dies so, dann würde die Schmelze bei solch einer Temperatur, im Gleichgewichte mit den Krystallen *A*, übersättigt sein in Bezug auf die Verbindung *B*. Diese würde sich ausscheiden, *A* würde aufs neue in Lösung gehen und also gänzlich in *B* umgewandelt werden, was der vorausgesetzten Stabilität von *A* bei dieser Temperatur widerspricht.

Es war deshalb erwünscht, diese Kurve noch einmal zu untersuchen.

Die Bestimmung der Erstarrungspunkte geschah nach der automatischen Methode von Prof. ROBERTS-AUSTEN.<sup>1</sup> Diese Methode sei hier in Kürze angegeben.

Ein großer Tiegel wurde mit Thon gefüllt und in dessen Mitte ein kleinerer Tiegel gestellt, so daß also das Ganze einen kleinen Tiegel mit sehr dicker Wand bildete. Dieser wurde in einem Ofen bis zur Rotglühhitze erwärmt, alsdann zuerst die abgewogene Menge Antimon und später das Zinn eingetragen und die zwei Metalle, vor Oxydation geschützt durch eine Schicht feiner Holzkohle, noch einen Augenblick erhitzt, um sie vollständig homogen zusammenzuschmelzen.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Proc. Roy. Soc.* 49 (1891), 347.

<sup>2</sup> Durch Zurückwägen der Metallmenge habe ich mich überzeugt, daß der Verlust an Metall durch Sublimation gering ist und innerhalb des Versuchsfehlers fällt.

Dann wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen, auf eine Thonplatte gestellt und, zugedeckt mit einem durchlöcherten Deckel und Asbestkarton, sich selber überlassen, wobei er langsam abkühlte.

Zur Bestimmung der Temperatur ging durch die Öffnung in dem Deckel, in einem Thonrohre, ein Thermoelement, dessen Drähte (Pt und Pt mit 10% Ir) durch einen Streifen Mica isoliert wurden. Die anderen Enden der Drähte waren, gelötet an eine Kupferleitung, in welcher das Galvanometer und ein Widerstand aufgenommen waren, neben einander in ein Bad von konstanter Temperatur gestellt.

Die Abweichung des Galvanometers wurde durch das zurückgeworfene Bild eines Lichtpunktes auf eine mit konstanter Geschwindigkeit vertikal sich bewegende photographische Platte gezeichnet, wodurch jede Änderung in der Abkühlungsgeschwindigkeit wiederzufinden war durch eine Richtungsänderung der Kurve, welche so auf der Platte beschrieben wurde.

Die Temperatur, welche korrespondiert mit einer bestimmten Abweichung, wird abgelesen an einer Skala, welche durch eine Anzahl bekannter konstanter Temperaturen empirisch geaicht wurde. Hierzu dienten: Siedepunkt von Wasser 100°, Schmelzpunkt von Zinn 232°, Blei 326°, Zink 419°, Siedepunkt von Schwefel 444.5°, Schmelzpunkt von Aluminium 654°. Diese Skala wurde dann und wann durch wiederholte Aichung kontrolliert.

Die Abkühlung geschah dermaßen, daß die Temperatur nach etwa einer Stunde von 450° bis auf 150° gesunken war.

Die verwendete Menge Legierung war dabei 70—80 g.

Die Temperaturen, bei denen eine Richtungsänderung in der Kühlungskurve auftrat und die Abkühlung deshalb verzögert ist durch eine Krystallisation oder eine Umwandlung in der Schmelze, sind in Tab. 1 vereinigt.

(Siehe Tabelle S. 117.)

Fig. 1 stellt diese Resultate in Zeichnung dar. Betrachten wir die ersten Verzögerungspunkte, welche die Temperatur angeben, bei der Krystallisation eintritt, dann finden wir die Kurve *ACDEB*, welche aus vier Zweigen besteht.

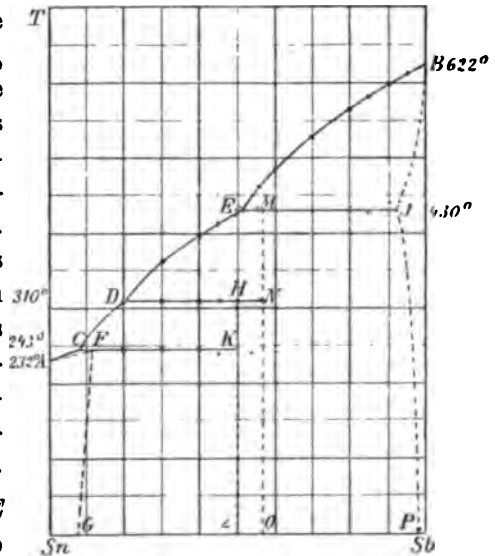
Der erste, *AC*, fängt an bei reinem Zinn und endet bei 8% Sb; er geht von 232 bis zu 243°.



Mol.-Proz. Antimon		Temperatur ° C.		
100 ✓	622 ✓	— ✓	— ✓	— ✓
95	612	—	—	—
90	600	439	—	—
85	583	428	—	—
80	564	428	—	—
80	566	433	—	—
70	527	427	—	—
60	484	425	309	237
55	457	428	308	230
52	430	—	—	238
51	435	—	—	246
50	427	—	312	240
50	433	—	307	239
50	425	—	309	240
45	415	—	315	242
40	395	—	306	240
30	358	—	305	243
20	311	—	—	242
10	256	—	—	242
0	232	—	—	—

Dann kommt der zweite Zweig  $CD$ , welcher bis 20% Sb und 310° geht. Der Übergangspunkt  $D$  ist in allen Kühlungskurven nur sehr schwach zu sehen und von der Erstarrungskurve sind in der Nähe von 20% leider sehr wenige Punkte bestimmt worden, so daß daraus nicht auf eine Diskontinuität der Kurve geschlossen werden konnte. Die richtige Lage des Punktes  $D$  ist deshalb nicht genau bestimmt. Das Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen des Übergangspunktes ist 310°, was korrespondiert mit 20% der Kurve  $CE$ .

Der dritte Zweig  $DE$  endet in  $E$ , bei 51% Sb



und 430°. Die richtige Lage von *E* ist von den verschiedenen Bestimmungen aus der Zeichnung abgeleitet.

Der vierte Zweig schließt sich hier an und endet beim Schmelzpunkte des reinen Antimons, 622°.

Die Kurve *AC* steigt sofort, was schon aus den Untersuchungen von HEYCOCK und NEVILLE bekannt war. Ein eutektischer Punkt unterhalb des Schmelzpunktes von Zinn tritt nicht auf. Wie schon betont (siehe S. 115), folgt aus diesem Gange der Kurve, daß die Krystalle, welche sich aus der Schmelze absetzen, Mischkrystalle von Sn und Sb sind, welche mehr Sb enthalten als die Schmelze. Nehmen wir die Richtigkeit der Bestimmung von VAN BIJLERT an, und weiter, daß die Differenz in der Zusammensetzung proportional der Konzentration ist, dann läßt sich die Zusammensetzung der Mischkrystalle *F*, welche mit der Schmelze *C* im Gleichgewichte sind, auf 11% Sb berechnen.

Vom Zweige *CD* kann man erwarten, daß er das Gleichgewicht der Schmelze mit einer Verbindung von Sb mit Zn angiebt.

STEAD<sup>1</sup> hat diese Verbindung isoliert durch Lösung einer Legierung mit 10—30% Sb in verdünnter Salzsäure. Die Mischkrystalle von Sn mit Sb lösen sich alsdann und die Verbindung bleibt als ein unlösliches Pulver, bestehend aus kleinen Würfeln, zurück. Die Analyse gab 51.44% Sb, deshalb die Formel SbSn (berechnet 50.5% Sb).

BEHRENS<sup>2</sup> hat dieselben Krystalle analysiert, nachdem er sie durch Pressen zwischen heißen Platten und Behandeln mit Salzsäure aus einer Legierung mit 10% Sb isoliert hatte. Die Analyse gab 33.7% Sb, was mit der Formel SbSn<sub>2</sub> stimmt.

Es ist schwer zu entscheiden, welche von diesen Bestimmungen die richtige ist. Aus der Beschreibung von STEAD geht nicht deutlich hervor, was die Zusammensetzung der Legierung ist, aus welcher er diese Krystalle isoliert hat. Wenn diese mehr als 20% Sb enthält, so ist es möglich, daß auch einige der Krystalle, welche sich auf dem Zweige *DE* absetzen, mit den Würfeln gemischt waren. Hierdurch wäre dann der höhere Wert von STEAD zu erklären. Auch das Behandeln mit Salzsäure in beiden Untersuchungen dünkt mir nicht einwurfsfrei.

---

<sup>1</sup> *The Metallgraphist* 2, Nr. 4; *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1898.

<sup>2</sup> Versl. Kon. Academie van Wetenschappen te Amsterdam, 25. Juni 1898, S. 58.

Von den Krystallen, welche sich auf der Kurve *DE* absetzen, besteht eine Angabe von BEHRENS. Er hat nämlich in einer Legierung von 42% Sb samt den Würfeln eine andere Art Krystalle gefunden und diese durch Pressen und Behandeln mit Salzsäure isoliert. Die Zusammensetzung war 50.35% Sb, was der Formel  $\text{SbSn}$  entspricht.

Die Erstarrungskurve zeigt aber kein Maximum bei 50% Sb. Kühlt man eine Schmelze dieser Zusammensetzung langsam ab, dann erleidet die Temperatur eine große Verzögerung bei 428°, bleibt aber nicht konstant, wie es bei einer reinen Verbindung der Fall sein würde; sie sinkt allmählich und giebt durch eine zweite (kleine) Verzögerung bei 243° den Übergang auf den ersten Zweig an. Auch bei einer Legierung von 51 und 52% Sb ist das der Fall. Sie liegen deshalb auch noch zur linken Seite eines eventuellen Maximums in der Kurve *DE*, sonst hätte der Übergang bei *C* nicht stattfinden können.

Bei einer Konzentration von 55% Sb zeigt die Kühlungskurve vier Verzögerungen in der Temperatur. Eine erste bei 457°, wo die Kurve *EB* erreicht wird; eine zweite bei 428° (der Umwandlungspunkt *E*); eine dritte, sehr schwach, bei 310°, und am Ende eine vierte bei 230°, den Übergang bei *C* andeutend.

Die Kurve *EB* schneidet *ED* deshalb auch noch in einem Punkte zur linken Seite ihres Maximums, sonst wären diese Verzögerungen bei 310 und 230° nicht zu erklären. Hieraus folgt, daß die Krystalle, welche aus einer Schmelze von 50% Sb abgeschieden werden, nicht die Zusammensetzung  $\text{SbSn}$  haben können, aber mehr Sb enthalten, z. B. 55 oder 60%.

Es ist wahrscheinlich, daß beim Isolieren die Krystalle nicht ganz befreit worden sind von der Mutterlauge und BEHRENS deshalb bei der Analyse zu wenig Sb gefunden hat.<sup>1</sup>

Der vierte Zweig *EB* geht von 51% Sb und 430° bis zu reinem Antimon und 622°. Das reine Antimon besitzt die Eigenschaft, stark unterkühlt zu werden, wodurch der Schmelzpunkt leicht zu niedrig gefunden werden kann. Auch bleibt die Temperatur während der Erstarrung nicht schön konstant, aber sie sinkt all-

<sup>1</sup> Eine zweite Möglichkeit wäre die, daß die Zusammensetzung der Krystalle eine veränderliche ist; daß sich eine zweite Art Mischkrystalle von Sn mit Sb ausschieden, welche bei *E* mehr Sb enthalten als bei *D* und bei 42% Sb in der Schmelze gerade die Zusammensetzung 50.4% Sb haben. Diese Auffassung dünkt mir aber nicht wahrscheinlich.

mählich. Die Temperatur 622° dünkt mir der richtige Schmelzpunkt.

Die Krystalle, welche sich auf diesem Zweige absetzen, sind vom Typus des reinen Antimons, aber isomorph gemischt mit Zinn. Denn wenn die Zinnkrystalle isomorph gemischt sein können mit Sb, so müssen auch die Antimonkrystalle isomorphe Mischungen mit Zinn bilden. Bis wie weit diese Mischbarkeit möglich ist, konnte nicht bestimmt werden wegen der Schwierigkeiten einer guten Trennung von der Mutterlauge.

### B. Mikroskopische Struktur der erstarrten Legierungen.

Die Untersuchung der Struktur dieser Legierungen ist schon früher geschehen durch CHARPY<sup>1</sup> und durch STEAD.<sup>2</sup>

CHARPY kam zu dem Resultate, dafs, ausgehend von reinem Zinn und steigend im Antimongehalte bis zu reinem Antimon, aus der Schmelze sich absetzen: zuerst reines Zinn, dann eine eutektische Mischung und nachher eine kubische Verbindung, wahrscheinlich SbSn, welche Mischkrystalle bilden kann mit Sb und dadurch graduell übergeht in reines Sb.

STEAD fand, dafs Legierungen bis zu 7.5% Sb eine homogene Masse von Mischkrystallen bilden, Zinn mit Antimon. Bei höherem Sb-Gehalt treten kubische Krystalle auf, deren Analyse auf SbSn deutet. Bei ungefähr 40% Sb ändert sich die Form der Krystalle; sie gehen von Kuben über in dicke Platten, wobei vielleicht auch die Zusammensetzung geändert wird. In der Gegend von 50% Sb ist STEAD sehr unbestimmt in seinen Ausdrücken. Bei 45% wäre der Kern dieser Platten härter als die Ränder; mit zunehmendem Gehalte an Sb würde diese Differenz gröfser und bei 57—80% Sb hätten diese Kerne sich ausgebildet zu symmetrischen Krystallen, welche den Krystallästen von Sb mehr und mehr ähnlich werden, um bei 90 und 100% damit identisch zu sein.

Es ist mir nicht möglich gewesen, die Resultate dieser zwei Untersuchungen zu fassen und mit der gefundenen Erstarrungskurve in Übereinstimmung zu bringen, so dafs ich mich entschlofs, diese Versuche zu wiederholen.

Die polierten Durchschnitte ziemlich langsam gekühlter Legierungen (von 500 bis auf 200° in 1 Stunde) habe ich, wie CHARPY, ge-

<sup>1</sup> *The Metallgraphist* 1 (1898), 197.

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

beizt durch elektrolytische Oxydation in verdünnter Salpetersäure (ungefähr 1%). Indem hierbei die Gasentwicklung an der anderen Elektrode stattfindet, ist diese Beizung regelmässiger, als diejenige ohne Strom.

Reines Zinn liefs keine prononzierten Krystallflächen sehen. Die Oberfläche wurde ein wenig schwarz durch die Beizung und zeigte Sechsecke, deren Ränder schwach erhöht schienen, ähnlich den Krystallnadeln von grain-tin im Durchschnitt.

In einer Legierung mit 10% Sb sind an der Oberfläche der erstarrten Schmelze kleine, glänzende Kuben zu sehen (= 0.2 mm im Durchmesser), welche in einer dunklen Hauptmasse liegen. Die Struktur und das Aussehen dieser Hauptmasse gleicht vollkommen denen des reinen Zinns. Es sind die Mischkrystalle von Sn mit Sb. Aus der Thatsache, dafs die kleinen Kuben an der Oberfläche der erstarrten Schmelze liegen, folgt, dafs ihr spez. Gewicht kleiner ist als das der Schmelze.

Bei 20% Sb ist das Aussehen vollkommen gleich demjenigen bei 10%. Die Quantität der Kuben an der Oberfläche der erstarrten Schmelze ist aber gröfser.

Bei 30% Sb ist das Aussehen ganz verändert. Die Krystalle sind über den ganzen Durchschnitt verbreitet. Sie sind gröfser und nicht so regelmässig gebildet, wie bei 10 und 20%. Neben den Würfeln sind viele Stücke, an denen gar keine Krystallform zu erkennen ist. In Glanz und Farbe ist kein Unterschied wahrzunehmen zwischen den verschiedenen Krystallen.

Bei 40% Sb ist alles ungefähr wie bei 30%. Gute Einzelformen sind seltener, die Krystalle sind mehr zusammengewachsen und zertrümmert. Es sind verschiedene dendritisch gebildete Äste zu sehen, welche einen schiefen Winkel mit einander bilden.

Bei 50% Sb ist das Metall sehr spröde geworden. Fast der ganze Durchschnitt ist gefüllt mit Krystallen. Sie sind massiver und besser gebildet als bei den niederen Prozenten. Eine Dendritenform ist nicht zu sehen. Es sind, wie STEAD sagt, dicke Platten. Ihre Form gleicht gar nicht mehr einem Würfel, denn die Kanten bilden immer einen schiefen Winkel. Gröfse 0.5—1.0 mm. Der Glanz und die Farbe sind aber ganz so, wie bei den Würfeln. Zwischen den einzelnen Krystallen ist die schwarzgebeizte Krystallmenge von Zinnmischkrystallen noch deutlich zu sehen.

Bei 60% Sb ist das Metall so spröde, dafs die Krystalle sehr leicht aus der polierten Oberfläche fallen. Nach der Beizung sind

sehr deutlich drei Arten von Krystallen zu entdecken: 1. Lange Nadeln ohne scharfe Ecken; sie sind schwach gebräunt von  $\text{HNO}_3$  und ragen etwas aus der Fläche hervor. 2. Ein Grundmosaik der Krystallplatten, wie bei 50% Sb und 3°; dazwischen noch die schwarzen Teilchen der Zinnmischkrystalle.

Bei höherem Sb-Gehalt ist es schwierig, eine unbeschädigte Oberfläche zu bekommen, da das Metall immer sehr spröde ist. Die langen Nadeln wachsen an zu besser gebildeten Zweigen und Bäumen vom Sb-Typus, indem in der Masse dazwischen eine Krystallform nicht mehr zu sehen ist. Die schwarzen Mischkrystalle vom Sn-Typus sind verschwunden.

---

Kehren wir jetzt zur Schmelzkurve zurück, um im Vergleiche damit zu betrachten, was bei der Erstarrung geschehen ist.

Bis 8% Sb treten Mischkrystalle von Sn mit Sb auf, von derselben Gestalt, wie die Zinnkrystalle. Das Aussehen des Durchschnittes bleibt in Übereinstimmung damit vollkommen dasselbe, wie das von reinem Zinn.

Oberhalb 8% Sn geraten wir zu einem anderen Zweige der Erstarrungskurve, und es müssen deshalb auch andere Krystalle aus der Schmelze sich abscheiden. Es sind das die schon öfters genannten charakteristischen Würfel.

Theoretisch dürften wir diese in einer erstarrten Legierung mit 10% Sb nicht mehr wiederfinden. Mit der Schmelze *C* sind nämlich auch die Mischkrystalle von 11% Sb im Gleichgewichte und bei Abkühlung würde in *C* die Umwandlung: kubische Krystalle + Schmelze  $\rightarrow$  Mischkrystalle so lange bei konstanter Temperatur stattfinden, bis alle kubischen Krystalle wieder gelöst wären und umgewandelt in Mischkrystalle. Erst dann wäre eine Temperaturerniedrigung möglich.<sup>1</sup> Diese hat offenbar nicht stattgefunden. Weder sind die kubischen Krystalle verschwunden, noch ist die Temperatur im Punkte *C* konstant geblieben. Wohl ist etwas von einer Abstumpfung an den Ecken der Würfel zu sehen, aber nicht viel, und die Kühlungskurve sagt, daß eine langsame Temperatur-

---

<sup>1</sup> Es sei denn, daß die Kurve *FG*, welche die Zusammensetzung der Mischkrystalle angiebt, welche mit der kubischen Verbindung in Gleichgewicht sind, bei niederen Temperaturen sich der Sn-Axe nähert, so daß die bei höherer Temperatur homogenen Krystalle unterhalb einer gewissen Temperatur instabil werden und sich entmischen in Mischkrystallen mit wenig Sb und Würfeln.

erniedrigung fast sofort nach *C* eingetreten ist. Der Endpunkt der Erstarrung liegt ungefähr bei  $230^{\circ}$ .

Die Abkühlung ist deshalb zu rasch gewesen. Die Wärmeentwicklung der Umwandlung vermochte die Temperatur nicht konstant zu halten und deshalb sind wahrscheinlich die Würfel bald umhüllt worden von einer festen Masse von Mischkrystallen, welche sie vor weiterer Einwirkung der Schmelze geschützt hat.

Bei  $20\%$  Sb sind wir noch gerade auf der Kurve *CD*. Während der Erstarrung haben sich nur die kubischen Krystalle oder Mischkrystalle absetzen können und bei Zimmertemperatur sind wir innerhalb des Gebietes *FKGL*, welches die möglichen Gleichgewichte der homogenen Mischkrystalle der Kurve *FG* mit der kubischen Verbindung, angegeben durch die Vertikale *KL*, darstellt. In Übereinstimmung hiermit waren in der erstarrten Schmelze dieser Zusammensetzung auch nur Kuben und Mischkrystalle anwesend.

Oberhalb  $20\%$  Sb sind wir auf dem dritten Zweige der Erstarrungskurve und es muß sich deshalb aus der Schmelze zuerst die dritte Art Krystalle absetzen. In den untersuchten Durchschnitten von Legierungen mit  $30$  und  $40\%$  Sb waren diese aber nicht deutlich zu sehen. Zwar ist hier das Aussehen des Durchschnittees ganz anders, wie bei  $10$  und  $20\%$ , und es sind neben gut gebildeten Würfeln viele Krystallstücke ohne bestimmte Form anwesend; in dem Glanze und der Farbe dieser Krystalle ist aber kein Unterschied wahrzunehmen. Erst in einer Legierung von  $50\%$  Sb waren deutlich andere Krystalle zu sehen, die sich aber in Glanz und Farbe nicht von den Würfeln unterscheiden ließen.

Es läßt sich aus diesen Beobachtungen nicht gut ableiten, in welchem Grade die Umwandlung in *D* vollzogen ist. Vielleicht sind die undefinierten Krystallstücke in Mischungen von  $30$  und  $40\%$  schlecht geformte Würfel, welche sich aus den erstgebildeten Krystallen bei *D* gebildet haben. Es ist aber auch möglich, daß die Reaktion in *D* sehr unvollständig war, und daß es noch die erstgebildeten Krystalle selbst sind. Der thermische Effekt der Umwandlung in *D* war immer sehr klein. Das deutet wahrscheinlich auf einen geringen Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Krystallarten.

Da bei  $50\%$  Sb der ganze Durchschnitt fast gefüllt ist von Krystallen, ist ihre Zusammensetzung vielleicht  $\text{Sb}_4\text{Sn}_3$  oder  $\text{Sb}_5\text{Sn}_4$  und die der Würfel  $\text{SbSn}$ .

Oberhalb 51% Sb treten die Krystalle vom Sb-Typus auf, gleich wie die Erstarrungskurve erwarten läßt. Sie sind in der erstarrten Schmelze von 60% noch zu sehen neben den Krystallen, welche sich bei *E* bilden. Aus der Thatsache, daß sie abgerundete Kanten und Spitzen zeigen, ist zu schliessen, daß sie durch den Anfang der Umwandlung im Übergangspunkt *E* teilweise wieder gelöst sind.

Die Umwandlung ist aber auch hier nicht vollständig gewesen. In der erstarrten Schmelze sind drei verschiedene Körper zu sehen. Weil nun Temperatur und Druck variabel sind, ist das System von den zwei Komponenten Sb und Sn divariant und es können nur zwei Phasen ein stabiles Gleichgewicht bilden. Die dritte Phase muß deshalb instabil sein.

In der Figur gesehen, sind wir, je nach der Totalzusammensetzung, entweder im Gebiete *FKGL*, wo die kubische Verbindung mit Zinnmischkrystallen der Kurve *FG* koëxtstiert, oder im Gebiete *HNOL*, wo die kubische Verbindung mit der zweiten Verbindung der Vertikale *NO* stabil ist, oder auch wohl im Gebiete *MJOP*, wo diese zweite Verbindung mit homogenen Mischkrystallen der Kurve *JP* in Gleichgewicht ist.

Daß doch noch, wenn die Legierung eine Zusammensetzung zur linken Seite von *MO* hat, Antimonmischkrystalle der Kurve *JP* anwesend sein können, ist dadurch zu erklären, daß diese Krystalle ganz umhüllt sind von den Platten der Verbindung *MO* und also getrennt von den Krystallen mit weniger Sb, mit welchen sie reagieren könnten unter Bildung von diesen Platten. Die Dampfspannung und Diffusionsgeschwindigkeit im Metalle ist zu gering, daß dadurch auch in großen Zeiten eine Ausgleichung dieser Instabilität wahrzunehmen ist.

Auch HEYCOCK und NEVILLE haben bei ihrer Untersuchung über Au-Al Legierungen gefunden, in denen drei Phasen anwesend waren. In einer Mischung mit 45% Al waren, auch wenn die Schmelze sehr langsam gekühlt wurde, noch die reinen Krystalle von  $\text{AuAl}_2$  zu sehen, obschon diese theoretisch in einem Übergangspunkte bei 625° und 43.3% Al verschwunden sein sollten.<sup>1</sup> Sie erklären dies auch durch Umhüllung von den zuerst gebildeten Krystallen durch die sich alsdann ausscheidenden Krystalle.

<sup>1</sup> l. c. S. 225.



Dies lehrt uns aber, daß in einer Legierung öfters nicht ein stabiles Gleichgewicht herrscht und daß dies Gleichgewicht doch längere Zeit bestehen bleibt. Die Abkühlung aus dem geschmolzenen Zustande ist gewöhnlich zu rasch und die Übergangspunkte werden einfach überschlagen. Sehr langsame Abkühlung würde vielleicht bewirken, daß sich bei niederen Temperaturen das stabile Gleichgewicht einstellt. Andererseits wird man durch sehr schnelle Kühlung die Krystalle, welche sich zuerst aus der Schmelze abscheiden, in fast unverändertem Zustande erhalten.

Durch langsame Abkühlung wäre es vielleicht in unserem Falle auch möglich, die Zusammensetzung der Krystalle vom Sb-Typus, welche sich der Kurve *BE* entlang ausscheiden und angegeben sind durch die Kurve *BJ*, als Endpunkt der Erstarrung zu bestimmen. Eine direkte Bestimmung ist wegen der Schwierigkeiten der Isolation mit großen Fehlern behaftet.

Da die Versuche abgebrochen werden mußten, war es leider nicht möglich, weitere Beobachtungen hierüber zu machen.

Von einer dritten Verbindung, welche BEHBENS als vermutlich  $\text{SnSb}_2$  vermeldet, ist weder in der Erstarrungskurve, noch in den erstarrten Schmelzen etwas beobachtet.

---

Diese Arbeit wurde im Laboratorium von Prof. Sir W. ROBERTS-AUSTEN in London ausgeführt, dem ich für die große Liebenswürdigkeit, mit der er mir sein Laboratorium geöffnet hat und für manchen guten Rat auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1900.

---

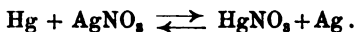
## Das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride.

Von

W. REINDERS.

Mit 5 Figuren im Text.

Bei den Gleichgewichtsstudien in heterogenen Systemen hat man bis jetzt wohl Systeme verschiedener Metallsalze mit oder ohne Lösungsmittel untersucht und auch wohl Systeme verschiedener Metalle, selten aber eine Kombination beider Systeme, wobei also eine Metallphase neben der Lösung oder der Schmelze von Metallsalzen anwesend ist. Das einzige, mir bekannte Beispiel wurde von OGG<sup>1</sup> untersucht. Es ist das System



Zweck dieser Arbeit war, einen zweiten Beitrag zu geben zur Kenntnis dieser Art von Systemen, und dabei, wenn möglich, das ganze Gebiet aller Konzentrationsverhältnisse beider Salze in Betracht zu ziehen.

Weiter war es wichtig, zu bestimmen, ob bei Elektrolyse der Mischungen zweier Salze das ausgeschiedene Metall die Zusammensetzung hat, welche dem Gleichgewichtszustand entspricht, oder ob sich bei dieser raschen Ausscheidung aus der Lösung ein anderes Verhältnis von beiden Elementen geltend macht. Denn wäre das erste der Fall, so würde man in der Elektrolyse ein schönes Mittel haben, die verschiedenen Krystallarten, welche neben einander in einer Legierung anwesend sein können, gesondert abzuscheiden und näher zu untersuchen.

Auf Rat von Prof. R. LORENZ wurde als Beispiel gewählt Blei und Zink mit ihren Chloriden. Die Eigenschaften und Hantierung

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 285.

dieser Salze im geschmolzenen Zustande sind durch die Arbeiten im Laboratorium von Prof. R. LORENZ völlig bekannt worden und ihre Schmelzpunkte sind leicht erreichbar.

Es wurde hier nur bei einer Temperatur von 515° gearbeitet. Pb und Zn sind bei dieser Temperatur geschmolzen, aber nicht in jedem Verhältnis mischbar. Sie bilden zwei Schichten, deren Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen durch die Untersuchung von SPRING und ROMANOFF<sup>1</sup> bekannt worden ist. Bei 515° enthält die Pb-Schicht 11% Zn, die Zn-Schicht 3% Pb.

### Theoretisches.

Ein System von zwei Metallen mit ihren Salzen derselben Säure ist aufzufassen als ein System dreier Komponenten: die zwei Metalle und der gemeinschaftliche Säurerest. Bestehen diese drei Komponenten in zwei Phasen (geschmolzenem Metall und geschmolzenem Salze), dann wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Zusammensetzung der Metallphase durch die Zusammensetzung der Salzschnmelze eindeutig bestimmt sein.

Ändert sich die Zusammensetzung der geschmolzenen Salzmischung, dann wird sich auch die Zusammensetzung des geschmolzenen Metalles ändern, und bleiben die beiden Phasen homogen, so wird sich, wenn man die Zusammensetzung der Schmelze kontinuierlich variiert von reinem  $M_1S$  bis zu reinem  $M_2S$ , die Zusammensetzung des Metalles auch kontinuierlich ändern von reinem  $M_1$  bis zu reinem  $M_2$ . Tritt aber eine dritte Phase auf, indem sich die Schmelze oder das Metall in zwei Schichten trennt oder ein Körper in festem Zustand ausfällt, dann ist, bei konstantem  $P$  und  $T$ , das Gleichgewicht nonvariant geworden und die drei Phasen haben nur eine unveränderliche Zusammensetzung.

Stellen wir deshalb, nach Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM,<sup>2</sup> den Zu-

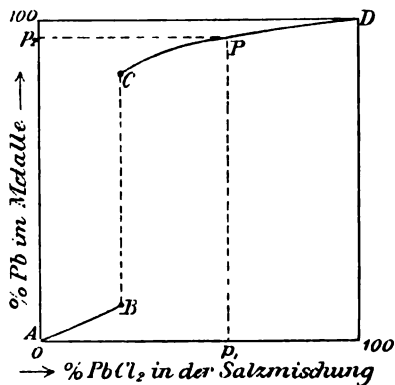


Fig. 1.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 13, 34.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 8, 521.

sammenhang der Zusammensetzungen beider Phasen dar in einem Rechteck, wo auf der horizontalen Axe der Gehalt an  $\text{PbCl}_2$  in der Schmelze auf der vertikalen Axe der Gehalt an Pb in dem Metalle aufgetragen wird, dann können wir Figur 1 erwarten. Ein Punkt  $P$  auf der Kurve  $CD$  sagt, daß neben einer Schmelze mit  $Ap_1$  %  $\text{PbCl}_2$ , das geschmolzene Metall mit  $Ap_2$  % Pb stabil ist. Ein Punkt auf der Kurve  $AB$  giebt den Bleigehalt an, welcher im geschmolzenen Zink unter einer Schmelze mit dem angegebenen  $\text{PbCl}_2$ -Gehalt beständig ist.

Die Punkte  $C$  und  $B$  stellen die Zusammensetzung der zwei Metallschichten dar, welche sich bei der Versuchstemperatur bilden, also bei  $515^\circ$   $B = \text{Zink mit } 3\% \text{ Pb}$ ,  $C = \text{Pb mit } 11\% \text{ Zn}$ ; während der noch unbekannte  $\text{PbCl}_2$ -Gehalt der Schmelze, welcher damit in Gleichgewicht ist, durch den Abscissenwert angegeben wird.

Die Elektrolyse einer Mischung von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$ .

Geleitet von dem Gedanken, daß bei der Elektrolyse sich diejenige Metallmischung ausscheiden könnte, welche im Gleichgewicht ist mit der Salzmischung, wurde zuerst dieser Weg beschritten, da die Elektrolyse die kleinsten experimentellen Schwierigkeiten mit sich bringt.

R. LORENZ hat schon früher<sup>1</sup> bei der Ausarbeitung seines Verfahrens, Zn und Pb gemeinsam aus ihren Erzen zu gewinnen, eine Mischung von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  der fraktionierten Elektrolyse unterworfen, und dabei gefunden, daß zuerst alles Blei, später nur reines Zink abgeschieden wird. Die Zusammensetzung des Elektrolyten wurde aber nicht untersucht und liefs sich auch nicht aus den Versuchsdaten berechnen. Wohl aber konnte man erwarten, daß der Elektrolyt, welcher sowohl Blei als Zink abscheidet, nur sehr wenig  $\text{PbCl}_2$  enthalten kann.

Wie R. LORENZ schon bemerkt hat und durch H. S. SCHULZE<sup>2</sup> später genauer untersucht ist, enthält das geschmolzene chemisch reine Chlorzink, eine wasserhelle, klare Flüssigkeit, immer noch etwas Wasser. Werden zwei Kohleelektroden eingetaucht und ein Strom durchgeschickt, dann entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff. Setzt man die Elektrolyse fort, dann wird erst nach einiger Zeit neben dem Wasserstoff auch Zink abgeschieden, während der

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 10, 94.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 20, 323.

Elektrolyt allmählich grau und schmutzig wird und am Ende blauschwarz gefärbt ist. Dieser Zersetzung kann man vorbeugen, wenn man, nach SCHULTZE, das Chlorzink mit Salzsäure, unter fortwährendem Rühren, zur Trockne eindampft und schmilzt. Gießt man diese Schmelze alsdann in ein V-Rohr aus schwer schmelzbarem Glas und elektrolysiert mit zwei ausgeglühten Kohlenstäben, dann entwickelt sich auch wohl erst Wasserstoff an der Kathode, neben dem Zink, die Schmelze bleibt aber klar. Nach einigen Stunden langem Elektrolysieren mit einer Stromstärke von 1 bis 2 Ampère ist alle anwesende Salzsäure zersetzt und wird nur noch Zink abgeschieden.

Bei meinen Versuchen wurde das Chlorzink auf oben beschriebene Weise behandelt, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Alsdann wurde, nach HELFENSTEIN,<sup>1</sup> etwas abgekühlt, bis der Zinkregulus erstarrt war und dieser mit einem Glasstab ausgefischt. Das V-Rohr wurde nun mit zwei Kautschukstopfen verschlossen, abgekühlt und gewogen. Es war zuvor leer gewogen; die Differenz giebt die Quantität  $ZnCl_2$ . Dann wurde eine gewogene Menge  $PbCl_2$  zugesetzt und wieder geschmolzen. Das Bleichlorid ist schwerer und bildete dabei immer eine untere Schicht, welche erst nach vielem Schütteln und Bewegen mit dem Zinkchlorid zu einer homogenen Lösung vereinigt werden konnte.

Jetzt war alles fertig zum Versuch. Das V-Rohr wurde in den für diese Rohre konstruierten Ofen gestellt,<sup>2</sup> und die ausgeglühten Kohleelektroden eingetaucht. Die Kathode im linken Schenkel reichte bis an die tiefste Stelle im V-Rohr herab, um in Kontakt zu sein mit dem gebildeten Zinkregulus; die Anode, durch den rechten Schenkel, war einige Centimeter davon entfernt. Um die Diffusion des Chlors zu vermeiden<sup>3</sup> und gute Stromausbeuten zu erhalten, war sie in einem Glasrohr mit kleiner Seitenöffnung eingekapselt. Die Temperatur wurde mittels eines Le Chatelier-Pyrometers von KEISER und SCHMIDT gemessen. Die Lötstelle des Thermoelementes, gebildet von einem Platin- und einem Platin-Rhodium- (10%) Draht, wurde dazu, vor der Einwirkung der geschmolzenen Salze durch eine Glasröhre geschützt, neben der Kathode in den Elektrolyten eingetaucht. Die Temperatur konnte bis auf 2° genau abgelesen werden.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 255.

<sup>2</sup> A. HELFENSTEIN, l. c.

<sup>3</sup> Siehe die Arbeit von HELFENSTEIN.

Nachdem die Temperatur auf  $515^{\circ}$  reguliert war (obschon das Rohr in der freien Flamme erhitzt wurde, konnten die Schwankungen der Temperatur innerhalb  $10^{\circ}$  beschränkt werden), wurde der Strom geschlossen.

Trotzdem die Elektroden vorher gut ausgeglüht und noch heiß in die Schmelze eingetaucht wurden, trat im Anfang oft wieder eine schwache Gasentwicklung an der Kathode ein, welche aber bald aufhörte.

Die Stromstärke wurde bei jedem Versuche mittelst eines regulierbaren Widerstandes konstant gehalten und an einem genauen Voltmeter, das über einen bekannten passenden Widerstand geschaltet war, abgelesen. Es wurden zwei Versuchsreihen gemacht, eine mit einer Stromstärke von 0.50 und eine mit einer Stromstärke von 1.00 Ampère. Der Strom wurde immer durch gleiche Zeiten hindurch geschlossen, bei 0.5 Ampère 20 Minuten, bei 1.00 Ampère 10 Minuten.

Es war auch ein Kupfervoltmeter in dem Stromkreis eingeschaltet, mit Hilfe dessen die Stromausbeute bei der Elektrolyse berechnet werden konnte.

Die Klemmenspannung wurde nicht gemessen. Da der Widerstand des geschmolzenen Chlorzinks sehr groß ist (in diesem Apparat etwa 35 Ohm) und die Stromstärke 0.5 und 1.0 Ampère beträgt, so ist die Klemmenspannung 15 oder 30 Volt, und deshalb die Zersetzungsspannung (ca.  $1.5 \text{ Volt}^1$  bei  $550^{\circ}$ ) bei weitem überschritten.

Die verwendete Menge Elektrolyt betrug immer ungefähr 40 bis 50 Gramm, die abgeschiedene Quantität Metall variierte je nach der Zusammensetzung von 0.3 bis zu 1.0 Gramm.

Nach der Elektrolyse wurde die Schmelze abgekühlt, das Salz in Wasser gelöst und der Regulus gereinigt und gewogen. Er wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, mit Alkohol wieder aufgenommen und filtriert. Das Pb wurde als  $\text{PbSO}_4$  gewogen. Bei kleinem Zn-Gehalt wurde dann noch im Filtrat das Zn als  $\text{ZnCO}_3$  gefällt und als ZnO gewogen.

Die Resultate sind in Tabelle I und II vereinigt. Unter Ausbeute ist angegeben das Verhältnis der abgeschiedenen Grammmoleküle Pb + Zn im V-Rohre zu dem der abgeschiedenen Grammmoleküle Kupfer im Voltmeter.

---

<sup>1</sup> V. CZEPINSKI, *Z. anorg. Chem.* **19**, 208.

Tabelle I.

Stromstärke 1 Amp. Dauer der Elektrolyse 10 Minuten.

Versuchsnummer	Gew.-Proz. PbCl <sub>2</sub> in der Schmelze		Gew.-Proz. Pb im Metall	Ausbeute
	Vor Elektrolyse	Nach Elektrolyse		
1	69	66	100	96.4
2	17	15	100	96.0
3	11.5	9.7	99.6	95.0
4	7.8	5.9	93	93.0
5	5.0	4.0	83.0	90.0
6	2.0	1.5	47.0	86.5
7	1.0	0.7	30.2	90.5

Tabelle II.

Stromstärke 0.5 Amp. Dauer der Elektrolyse 20 Minuten.

Versuchsnummer	Gew.-Proz. PbCl <sub>2</sub> in der Schmelze		Gew.-Proz. Pb im Metall	Ausbeute
	Vor Elektrolyse	Nach Elektrolyse		
8	12.5	11.0	99.6	95.2
9	8	6.5	93.1	95.8
10	5	3.9	77.2	93.4
11	3	2.15	67.8	90.5
12	2	1.5	60.0	86.2
13	1	0.8	42.7	83.2

Bei den Versuchen 5, 6, 7, 10, 11, 12 und 13, wo das Metall mehr als 10% Zn enthält, waren nicht homogene Reguli, sondern mehrere kleine Kugeln abgeschieden. Am Ende der Elektrolyse wurden sie durch Schütteln zu einer oder zwei größeren vereinigt. Eine Trennung in den beiden Schichten, welche das geschmolzene Metallgemisch von dieser Zusammensetzung und bei dieser Temperatur gebildet haben muß, war nicht möglich. Nur die Totalzusammensetzung wurde bestimmt.

Fig. 2 giebt eine bessere Übersicht der Resultate. Es ist hier auf der horizontalen Axe die Zusammensetzung der Salzmischung (das Mittel von derjenigen am Anfang und am Schluß der Elektrolyse) und auf der vertikalen Axe diejenige des abgeschiedenen Metalles aufgetragen.

Jeder Stromstärke entspricht eine Kurve, welche sich scheinbar asymptotisch den Axen nähert. Wenn nur noch 1%  $\text{PbCl}_2$  anwesend ist, enthält jedoch das abgeschiedene Metall bei einer Stromstärke von 0.5 Ampère schon 45% Pb und bei einem Gehalt von ungefähr 12%  $\text{PbCl}_2$  konnte in dem Metalle kein Zn mehr

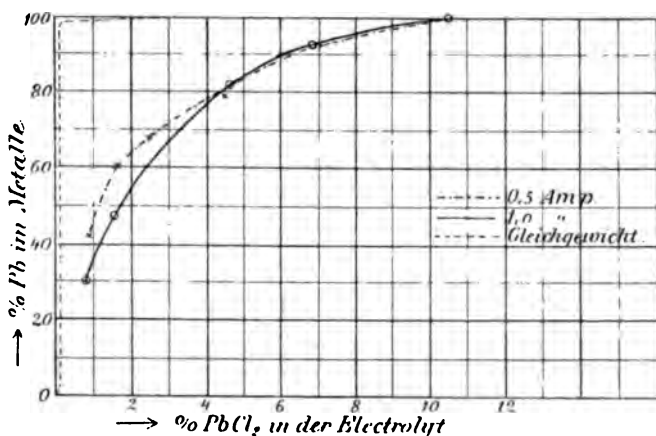


Fig. 2.

nachgewiesen werden. Der Unterschied in den beiden Kurven ist nicht groß, die Kurve von 0.5 Ampère ist nur ein wenig mehr in die Ecke gedrängt.

Aber beide Kurven sind kontinuierlich. Die Zusammensetzung der Salzmischung, aus der sich beide Metallphasen neben einander abscheiden, ist nicht eine unveränderliche, sondern eine variable, von fast 0 bis zu ungefähr 6%  $\text{PbCl}_2$ . Dieser Zustand kann deshalb nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Die Vermuthung liegt nahe, daß bei der Elektrolyse die Metalle in einem anderen Verhältnisse abgeschieden werden, als sie neben der Schmelze stabil sein können und als einfachsten Fall könnte man annehmen, daß sie in dem gleichen Verhältnisse, in dem sie in der Schmelze anwesend sind, ausfallen. Das Streben nach dem Gleichgewicht tritt dann als sekundäre Wirkung ein, nicht aber mit unendlicher Geschwindigkeit, so daß am Ende der Elektrolyse das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Wie weit es davon entfernt ist, wird bedingt werden durch die Reaktionsgeschwindigkeit, die Versuchsdauer und die Größe der Kontaktsoberfläche.

Die gewonnenen Resultate konnten deshalb einigermassen will-



kürlich sein; da aber bei allen Versuchen auf gleiche Weise gearbeitet wurde, sind sie dennoch unter einander vergleichbar. Auf Versuche bei größerer Stromstärke wurde aber verzichtet.

Gleichgewicht zwischen  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  bei  $515^\circ$ .

Das  $\text{ZnCl}_2$ -Präparat von MERCK wurde wieder mit  $\text{HCl}$  eingedampft, geschmolzen, und schliesslich im V-Rohre so lange elektrolysiert, bis keine Gasentwicklung an der Kathode mehr stattfand. Das also entwässerte  $\text{ZnCl}_2$  wurde jetzt in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von 20—25 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser gegossen und dieses sofort mit einem Kautschukstopfen geschlossen.

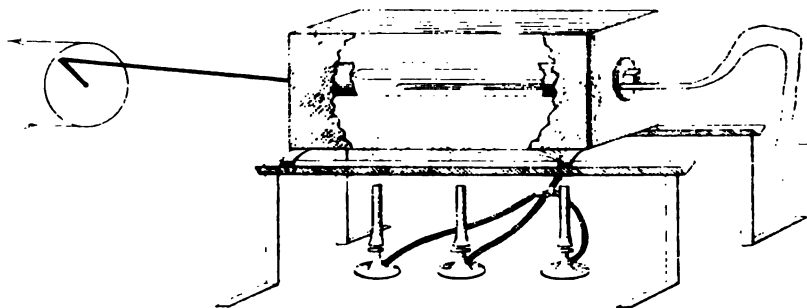


Fig. 3.

Das Rohr war zuvor leer gewogen worden, wurde jetzt mit dem  $\text{ZnCl}_2$  wieder gewogen und dann, als eine bekannte Quantität  $\text{PbCl}_2$  und Metall zugefügt war, zugeschmolzen.

Der Schüttelapparat, worin es jetzt auf  $515^\circ$  erhitzt werden sollte, war folgenderweise konstruiert (siehe Fig. 3). Ein eisernes Rohr von 2—3 mm Wandstärke, 3 cm Durchmesser und 25 cm Länge, an den Enden durch zwei Schrauben geschlossen, wurde an diesen Schrauben in die Mitte einer Büchse aus Eisenblech, 7—8 cm breit und hoch und 25 cm lang, gehängt. Diese Büchse ruhte mit vier Füßen in zwei Schlitten, in denen sie mittels eines Rotationsapparates mit Excentrik und Kurbelstange in der Richtung ihrer Längsachse hin und her bewegt werden konnte. Sie war an der Unterseite offen, und das Rohr wurde von da von der Flamme dreier

Bunsenbrenner erhitzt, welche wegen des geringen Zuges nach oben eine Art Flammenbad bildeten. Hierdurch waren auch die Luftströme rings um das Rohr ausgeschlossen, wodurch eine mehr gleichmäßige Temperatur desselben erreicht wurde.

Das Glasrohr mit der Salzmischung und dem Metalle wurde nun, umwickelt mit Asbestpapier, neben dem Pyrometerrohr in das eiserne Rohr des Schüttelapparates gebracht und die Erhitzung angefangen.

Durch Regulierung der Flammen konnte die Temperatur innerhalb  $5-8^{\circ}$  konstant gehalten werden.

Nachdem das Metall so mit der Salzmischung eine gewisse Zeit lang (bei den ersten Versuchen 5—6 Stunden, bei den späteren Versuchen 36 Stunden) geschüttelt und erhitzt worden war, wurden die Flammen gelöscht, das Rohr vertikal gestellt, damit sich das Metall in einer Spitze ansammelte, schnell geöffnet, das Glasrohr herausgenommen und an der Luft abgekühlt. In 3—4 Minuten war alles erstarrt.

Nach völliger Abkühlung wurde das Rohr zerschlagen, der Regulus gereinigt, gewogen und alsdann analysiert. Da die totale Quantität Pb, Zn und Cl bekannt war, konnte aus der Wägung des Regulus allein schon die Zusammensetzung von Metall und Salz berechnet werden. Die Analyse des Regulus giebt aber gröfsere Genauigkeit. Hieraus kann dann die Zusammensetzung der Schmelze berechnet werden.

Das Metall, das bei diesen Versuchen angewendet wurde, war vorher durch Elektrolyse aus reinem  $ZnCl_2$  und  $PbCl_2$  gewonnen. Tabelle III giebt die Resultate.

(Siehe Tabelle III, S. 135.)

Trägt man die Zahlen der letzten Kolumnen in Fig. 2 über, dann sieht man, wie die ganze Kurve fast in die Ecke gedrängt ist. Die Linie *CB* von Fig. 1 soll nach den Versuchen 1 und 4, wo zwei Reguli sich gebildet haben müssen, bei 0.2%  $PbCl_2$  liegen. Aus den Versuchen 6—8, welche später angestellt sind und wo anstatt von Zn von reinem Pb ausgegangen wurde, geht aber hervor, dafs diese Zahl noch etwas zu grofs ist. Wahrscheinlich ist der richtige Wert ungefähr 0.1%  $PbCl_2$ . Mit einer Salzmischung, welche mehr als 0.1%  $PbCl_2$  enthält, kann nur ein Regulus, der hauptsächlich aus Pb besteht, dauernd koexistieren und bei 4%  $PbCl_2$  ist der Gehalt an Zn bereits so gering, dafs es nicht mehr in dem

Tabelle III.

Nr. des Versuchs	Versuchsdauer	Total eingewogen	Gewicht des Regulus	%, Pb in dem Regulus		%, PbCl <sub>2</sub> in der Schmelze
				aus Gew. Reg. berechnet	aus Analyse gefunden	
1	5 Stdn.	$\left\{ \begin{array}{l} 29.57 \text{ g ZnCl}_2 \\ 0.880 \text{ g PbCl}_2 \\ 0.2776 \text{ g Zn} \end{array} \right\}$	0.6946	88.2	89.1	0.2
2	5 „	$\left\{ \begin{array}{l} 28.40 \text{ g ZnCl}_2 \\ 2.47 \text{ g PbCl}_2 \\ 0.3183 \text{ g Zn} \end{array} \right\}$	0.9958	99.5	100	3.9
3	6 „	$\left\{ \begin{array}{l} 33.08 \text{ g ZnCl}_2 \\ 1.563 \text{ g PbCl}_2 \\ 0.2591 \text{ g Zn} \end{array} \right\}$	0.8148	99.6	99.7	1.4
4	5 „	$\left\{ \begin{array}{l} 32.73 \text{ g ZnCl}_2 \\ 0.973 \text{ g PbCl}_2 \\ 0.4516 \text{ g Zn} \end{array} \right\}$	0.9085	73.6	74.3	0.20
5	5 „	$\left\{ \begin{array}{l} 28.68 \text{ g ZnCl}_2 \\ 5.981 \text{ g PbCl}_2 \\ 1.3951 \text{ g Zn} \end{array} \right\}$	4.350	99.3	99.1	0.65 <sup>1</sup>
6	6 „	$\left\{ \begin{array}{l} 30.01 \text{ g ZnCl}_2 \\ 7.6090 \text{ g Pb} \end{array} \right\}$	7.5632	99.7	99.8	0.30
7	36 „	$\left\{ \begin{array}{l} 28.96 \text{ g ZnCl}_2 \\ 2.3450 \text{ g Pb} \end{array} \right\}$	2.3271	99.7	99.6	0.15
8	36 „	$\left\{ \begin{array}{l} 45.67 \text{ g ZnCl}_2 \\ 5.0640 \text{ g Pb} \end{array} \right\}$	5.0340	99.73	99.7	0.13

Metalle nachgewiesen werden konnte. Die Kurve *CD* fällt hier praktisch mit der Achse zusammen.

Von der Kurve *AB* (Fig. 1), welche die Schmelzen andeutet, mit denen der Zinkregulus beständig ist, wurden keine Punkte bestimmt. Der Gehalt an PbCl<sub>2</sub> in dieser Schmelze ist zu klein, um ihn mit einiger Genauigkeit bestimmen zu können.

Der Grund für das Verschieben des Gleichgewichtes ganz nahe an den Axen, ist vielleicht zu finden in dem großen Unterschied zwischen den Lösungsdrücken beider Metalle.

Die Punkte der Kurve *CD*, in den Versuchen 1—5 bestimmt, fallen nicht ganz zusammen mit den Werten, welche die Versuche 6—8 gegeben haben. In jenen wurde ausgegangen von Zn und PbCl<sub>2</sub>, in diesen von Pb und ZnCl<sub>2</sub>. Die richtigen Werte sind aber

<sup>1</sup> Die Analyse der Schmelze gab 0.15%, PbCl<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> Die Analyse der Schmelze gab 0.50%, PbCl<sub>2</sub>.

durch diese Punkte begrenzt. Diese Abweichung lehrt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei diesen hohen Temperaturen und trotz des Umstandes, daß Metalle an der Reaktion teilnehmen, nicht unendlich groß ist.

Es wird deshalb die Vermutung auf Seite 132 bestätigt, daß bei der Elektrolyse einer Salzmischung der Strom primär die Metalle in einem anderen Verhältnisse als dem des Gleichgewichts ausfällt und daß nachher als sekundäre Reaktion das Streben, diesen Zustand zu erreichen, eintritt. Je länger deshalb das Metall mit dem Elektrolyten in Berührung ist, desto näher wird es dem Gleichgewichtszustand kommen, woraus folgt: Je größer die Stromstärke, mit der elektrolysiert wird, desto weiter ist das ausgeschiedene Metall vom Gleichgewicht entfernt.

Diese Resultate finden eine Bestätigung in den Untersuchungen von Herrn H. TÖPFFER.<sup>1</sup> Bei diesen wurde nämlich eine gemischte wässrige Lösung zweier Metallsalze der Elektrolyse bei verschiedenen Stromstärken unterworfen und die Zusammensetzung des abgeschiedenen Metalles bestimmt. Es wurden untersucht Fe + Ni, Fe + Zn, Ni + Co und Fe + Co und es zeigte sich, daß bei den ersten drei Paaren das Verhältnis, in dem die beiden Metalle abgeschieden wurden, sich bei großen Stromstärken dem Verhältnis, in dem sie sich in der gemeinsamen Lösung befanden, näherte, während bei kleinen Stromstärken vorzugsweise das unedlere Metall abgeschieden wird. Durch Extrapolation liefs sich sogar berechnen, daß bei einer unendlich kleinen Stromstärke nur das unedlere Metall in reinem Zustande abgeschieden werden würde.

Wir können dies auch wieder durch Annahme einer sekundären Wirkung, dem Streben nach dem Gleichgewichtszustand, erklären. Zwar ist hier ein vierter Komponent, das Wasser, zugetreten, das wird aber nicht die Notwendigkeit ändern, daß die Metallphase, welche neben einer bestimmten Lösung beständig ist, auch eine bestimmte Zusammensetzung haben muß. Nun scheint in den verschiedenen untersuchten Lösungen von Fe + Ni, Fe + Zn und Ni + Co die zugehörige Metallphase fast immer aus 100% des unedleren Metalles zu bestehen. Daher erklärt sich die Neigung des Vorganges bei kleinen Stromstärken, mehr und mehr dieses Metall abzuschneiden. Bei Fe mit Co wird auch bei kleinen

<sup>1</sup> Inaug.-Diss. Breslau 1899.

Stromstärken noch viel Co abgeschieden. Die koexistierende Metallphase enthält hier vielleicht auch noch viel Co.

Eine große Unsicherheit bei diesen Untersuchungen ist aber der Zustand, in dem die Metalle abgeschieden werden. Bilden sie wirklich eine homogene Phase, eine feste Lösung der beiden Metalle, oder sind sie in mehreren Phasen als ein Konglomerat von Kristallen der beiden reinen Substanzen oder von Verbindungen vorhanden? Die Möglichkeit dieser verschiedenen Fälle macht die Sache viel komplizierter wie bei den geschmolzenen Metallen.

#### Messungen der Einzelpotentiale Metall-Elektrolyt.

Nachdem durch die Schüttelversuche nachgewiesen worden war, daß thatsächlich neben jeder Salzmischung nur eine bestimmte Metallflüssigkeit bestehen kann und nachdem die Zusammensetzung dieser koexistierenden Phase bestimmt worden war, war es wichtig, die Ergebnisse mittels Messung des elektrischen Potentials zu bestätigen.

Wie der ganze Zustand beider koexistierender Phasen bei gegebener  $T$  und  $p$  durch die Zusammensetzung einer dieser Phasen endgültig bestimmt ist, so ist auch der Potentialsprung, welcher auf deren Trennungsebene auftritt, völlig bestimmt. Ändert sich die Zusammensetzung der Phasen, so wird auch dieser sich ändern. Wären nun beide Salze und beide Metalle in jedem Verhältnis mischbar, so würde, wenn man die Zusammensetzung des Elektrolytes kontinuierlich von 100%  $M_1Z$  bis zu 100%  $M_2Z$  ändert und dementsprechend die des Metalles von 100%  $M_1$  bis zu 100%  $M_2$ , dieser Potentialsprung sich auch kontinuierlich ändern von dem zwischen  $M_1$  und  $M_1Z$  bis zu dem zwischen  $M_2$  und  $M_2Z$ .

Ist aber die Mischbarkeit der beiden Salze oder die der beiden Metalle beschränkt, so wird die Änderung des Potentials nicht kontinuierlich sein. Zeigt, wie in unserem Fall, die Mischungsreihe der Metalle eine Lücke, so wird, wenn der Elektrolyt die Zusammensetzung erreicht, wobei er mit den beiden Metallreguli in Gleichgewicht ist, der Potentialsprung zwischen dem Elektrolyten und dem ersten Regulus gleich sein demjenigen zwischen dem Elektrolyten und dem zweiten Regulus. Wäre dies nicht der Fall, dann müßte die Kette: erster Regulus | Elektrolyt | zweiter Regulus einen in sich geschlossenen Strom bilden und der eine Regulus auf Kosten des anderen gelöst werden, was der Annahme des Gleichgewichtes wider-

spricht. Die Kurve, welche die Änderung des Potentialsprunges Elektrolyt | erster Regulus mit der Zusammensetzung des Elektrolytes darstellt, schneidet in diesem Punkte die Kurve, welche die Änderung des Potentialsprunges Elektrolyt | zweiter Regulus anzeigt.

Wir werden diese Kurven bei Zn und Pb mit  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  aussehen?

Wie gefunden, bleibt, wenn man zu dem Bleichlorid Zinkchlorid zufügt, bis zu 96%  $\text{ZnCl}_2$ , das koexistierende Metall analytisch reines Blei. In der Formel von NERNST,

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p},$$

welche die Abhängigkeit des Potentialsprunges  $\pi$  vom elektrolytischen Lösungsdruck  $P$  und dem osmotischen Druck  $p$  der Metallionen im Elektrolyten anzeigt, bleibt deshalb  $P$  konstant und wird  $p$  durch Beimischung von  $\text{ZnCl}_2$  kleiner. Die Potentialdifferenz  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2$  steigt deshalb durch Zufügung von  $\text{ZnCl}_2$ .

Ausgehend von reinem Zn und  $\text{ZnCl}_2$  wird aber durch eine kleine Beimischung von  $\text{PbCl}_2$  im Elektrolyten (0.1%  $\text{PbCl}_2$ ) die Konzentration des Bleies in dem Metalle schon ziemlich groß (3%);  $p$  wird deshalb weniger geändert sein als  $P$  und der Faktor  $\frac{P}{p}$  wird abnehmen. Das Potential  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2$  wird sinken durch Zumischung von  $\text{PbCl}_2$ .

Nun ist weiter das Potential  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2$  größer als dasjenige von  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2$ . Stellen wir es als Funktion der Zusammensetzung

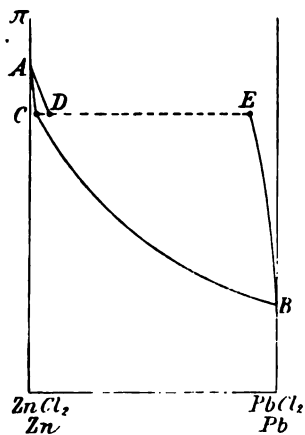


Fig. 4.

des Elektrolyten dar, indem wir auf einer vertikalen Achse die Potentiale, auf der horizontalen Achse die Zusammensetzung des Elektrolyts angeben, dann bekommen wir Fig. 4. Das Potential  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2$  ist angedeutet durch  $A$ , das Potential  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2$  durch  $B$ .

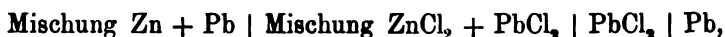
Ein Punkt der Kurve  $AC$  stellt die Zusammensetzung einer Schmelze dar, welche mit einer Metallphase der Kurve  $AD$  in Gleichgewicht ist. Die Zusammensetzung dieser Metallphase findet man, indem man aus dem Punkte von  $AC$  eine Horizontale zieht. Der Potential-

sprung, welcher an der Trennungsebene dieser zwei Phasen herrscht, wird angegeben durch die Ordinate dieser Punkte.

So giebt auch eine Horizontale zwischen den Kurven *CB* und *EB* die Zusammensetzung zweier anderer koexistierender Salz- und Metallmischungen und die zugehörige Ordinate den herrschenden Potentialsprung.

Auf der Kurve *AD* sind Metallreguli mit viel Zink, auf der Kurve *EB* Metallreguli mit vielem Blei. *C*, *D* und *E* geben die drei koexistierenden Phasen an: Elektrolyt, erster Regulus mit viel Zn, zweiter Regulus mit viel Pb.

Wir wollen jetzt diese verschiedenen Potentiale bestimmen. Der absolute Wert ist hier von weniger Interesse als die Differenz zwischen den unterschiedenen Kombinationen. Man kann also eines dieser Potentiale gleich Null setzen und immer die Differenz von diesem mit den anderen suchen. Wird hierzu das Potential  $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2$  gewählt, dann giebt die E.M.K. von Ketten der Form



wobei in die erste Hälfte stets zwei koexistierende Phasen gestellt werden, die gesuchten Werte.

Die Methode und Versuchsanordnung zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft war im großen und ganzen dieselbe, wie sie bei den früheren Arbeiten im Züricher Laboratorium angewendet sind.<sup>1</sup>

In einem 3 cm weiten und 25 cm hohen, unten rund geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (s. Fig. 5) befanden sich 2 Röhren, in denen die beiden Elektroden mit zugehörigem Elektrolyten gebracht waren, und ein Zwischenelektrolyt, welcher die beiden Elektrodenräume trennte. Diese Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, 26 cm lang und mit einem inneren Durchmesser von ungefähr 0.9 cm, waren unten geschlossen und 3—4 cm von diesem Ende war eine kleine Öffnung (1 mm im Durchmesser) eingeblasen. Unten befand sich das geschmolzene Metall, darüber die einige Centimeter hohe Schicht des geschmolzenen Elektrolyts, welcher durch die Seitenöffnung mit dem Zwischenelektrolyten in Verbindung stand.

Der Kontakt der Elektrode mit der Drahtleitung des Messapparates wurde durch einen dünnen Kohlenstab hergestellt, der in das Metall eintauchte und von dem Elektrolyten durch ein ihn

<sup>1</sup> O. H. WEBER, *Z. anorg. Chem.* 21, 305.

umschließendes Glasröhrchen getrennt war, das ebenfalls bis in das Metall eintauchte.

Bei der Füllung wurde, um Oxydation des Metalles und deshalb Verunreinigung des Elektrolyten vorzubeugen, zuerst der Elektrolyt geschmolzen und nachher das blanke Metall eingeworfen, so dafs es

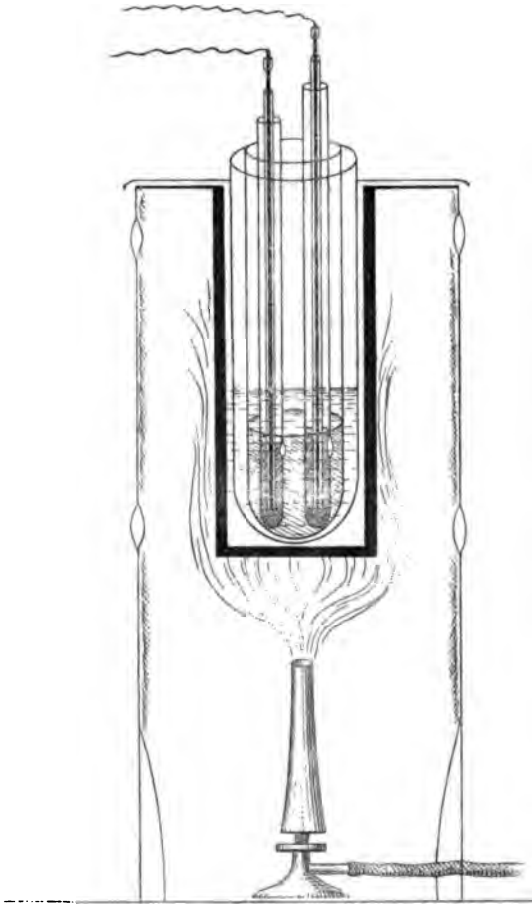


Fig. 5.

von der Luft abgeschlossen schmolz. Dann wurde das vorerhitzte Glasröhrchen und der ausgeglühte Kohlenstab eingetaucht und der also präparierte Elektrodenraum mit der Elektrode in das Zwischenbad gebracht. Man muß sehr darauf achten, dafs die Metallschicht, ungefähr 1 cm hoch, das Glasrohr gut umschließt, so dafs der Kohlenstab nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht; denn wenn das der Fall ist, wird die E.M.K. schwankend.



Die Füllung des einen Rohres mit Pb und  $\text{PbCl}_2$  konnte ohne weiteres durch Erhitzung über der freien Flamme geschehen. Bei dem anderen Rohre mußten aber wegen der großen Hygroskopizität des Chlorzinks und der Schwierigkeiten, eine homogene Mischung herzustellen, besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden.

Zuerst wurde eine größere Quantität der Mischung durch Zusammenschmelzen und Schütteln von abgewogenen Mengen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  in einem ca. 1.5 cm breiten Rohr hergestellt. Alsdann wurde das vorgewärmte Elektrodenrohr in diese Schmelze gebracht und mittels schwachem Ansaugen am offenen Ende die Füllung durch die Seitenöffnung bewerkstelligt. Dann wurden die abgewogenen Quantitäten Pb und Zn eingeschmolzen, die ausgeglühte Kohlelektrode und das Glasröhrchen hineingebracht und wenn alles in Ordnung war, das Ganze schnell aus der Schmelze genommen und in das Zwischenelektrolytenbad gestellt.

Das verwendete  $\text{ZnCl}_2$  war wie oben erwähnt dargestellt und wurde aus einem langen Rohr, in das er nach der Elektrolyse umgegossen worden war und aufbewahrt wurde, teilweise ausgeschmolzen und in das Mischungsrohr übergelassen. Bei verschiedenen Versuchen kam auf solche Weise dasselbe Präparat in Anwendung. Bedenkt man die Schwierigkeit, ein schönes  $\text{ZnCl}_2$ -Präparat herzustellen, so ist dieser Umstand ein großer Vorteil für die Vergleichbarkeit der Resultate.

Als Zwischenelektrolyt wurde  $\text{ZnCl}_2$  gewählt.  $\text{PbCl}_2$  ist unzweckmäßig, denn es würde wegen der größeren Schwere in das  $\text{ZnCl}_2$  einsinken und dadurch die Zusammensetzung des Elektrolyten im Elektrodenraum sehr ändern.

Der Heizapparat bestand aus einem cylinderförmigen, gußeisernen Tiegel von 1.3 cm Wandstärke, 20 cm Länge und 5.5 cm innerem Durchmesser. Er wurde durch die Flamme eines Teclubrenners erhitzt und hing mit 4 Stiften auf einem Cylinder aus Eisenblech, innerhalb mit Asbestkarton bekleidet. Dieser Cylinder, oben geschlossen und mit einigen Seitenöffnungen für den Luftzug versehen, war zugleich der äußere Mantel des Ofens und das Gerüst, auf dem er ruhte.

Der gußeiserne Tiegel dient wegen seiner großen Wärmekapazität als Reservoir, das die Schwankungen der Temperatur kompensiert. In seiner Mitte stand ein mit Asbestpapier umwickeltes, 5 cm weites Porzellanrohr mit geschmolzenem Bleichlorid, dessen Temperatur durch einen Rührer sehr gleichmäßig gemacht wurde.

In diesem Bade wurde die Zelle erhitzt. Die Temperatur, gemessen mittels des Le Chatelier-Pyrometers, dessen Lötstelle geschützt von einem Glasrohr neben den Elektroden in das Zinkchlorid tauchte, blieb in diesem Ofen sehr schön konstant und konnte mit der Flamme bequem reguliert werden.

Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Zelle wurde der Strom über einen großen Widerstand geschlossen und der Ausschlag eines Galvanometers, das in diesen Stromkreis geschaltet war, gemessen. Nachher wurde der Galvanometerausschlag geächt, indem anstatt der Zelle ein Normal-Clark in denselben Stromkreis eingeschaltet wurde und durch Vergleich dieser beiden Ausschläge die E.M.K. berechnet.

Da aber die E.M.K. der Zelle höchstens 0.282 Volt und die des Normal-Clark 1.434 Volt ist, so sind die beiden Ausschläge zu sehr von einander verschieden, um direkt vergleichbar zu sein. Es wurde deshalb  $\frac{1}{11}$  Teil vom Gebrauchselement, einem kleinen Akkumulator, abgenommen von einem Gefällsdraht von 100 + 1000 Ohm, und mit der zu untersuchenden Zelle verglichen.

Es waren also zwei Stromkreise vorhanden: in den einen, mit Grafitwiderstand  $W_1$ , konnte die Zelle und  $\frac{1}{11}$  Akkumulator, in den zweiten mit dem Widerstand  $W_2$  der ganze Akkumulator und das Normal-Clark eingeschaltet werden. Nach jeder Messung der Zelle wurde das Galvanometer mittels des  $\frac{1}{11}$  Akkumulators geächt und im Anfang und am Ende jeder Versuchsreihe die E.M.K. des ganzen Akkumulators mit dem Normal-Clark bestimmt. Bei allen Versuchen variierten diese beiden Bestimmungen nicht mehr als 2, höchstens 3 Millivolt, d. i. 0.1%.

Der Ausschlag des Galvanometers (d'Arsonval-Galvanometer von M. TH. EDELMANN für elektrochemische Zwecke nach den Angaben von Prof. LORENZ) wurde mit Fernrohr und Skala abgelesen. Er war sehr konstant und wurde durch mehrere Ablesungen links und rechts sicher gestellt. Gewöhnlich wurden die Versuche in der Weise angestellt: die Temperatur wurde zuerst bei ungefähr 515° einige Zeit (20 Minuten) konstant gehalten, dann gesteigert, dann auf dieser Höhe ebenfalls einige Zeit konstant gehalten, dann wurde sie wieder auf 515° vermindert und hier abermals konstant gehalten.

Die Resultate sind in der Tabelle 4 vereinigt.

Tabelle IV.

Nr.	Kette			beobachtete E.M.K.	E.M.K. bei 515°
1	Pb	89.7 ZnCl <sub>2</sub> 10.3 PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb	520°: 0.063	0.063
2	99.9 Pb 0.12 Zn	99.16 ZnCl <sub>2</sub> 0.84 PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb	520°: 0.110	0.110
3	99.7 Pb 0.30 Zn	99.41 ZnCl <sub>2</sub> 0.59 PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb	{ 518°: 0.185 } { 538°: 0.180 }	0.185
4	99.65 Pb 0.35 Zn	99.79 ZnCl <sub>2</sub> 0.21 PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb	{ 516°: 0.204 } { 540°: 0.198 }	0.204
5	89.36 Pb 10.64 Zn	99.9 ZnCl <sub>2</sub> 0.1 PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb	{ 514°: 0.277 } { 542°: 0.273 }	0.277
6	3.16 Pb 96.83 Zn	99.9 ZnCl <sub>2</sub> 0.1 PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb	{ 517°: 0.278 } { 549°: 0.274 }	0.278
7	Zn	ZnCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>   Pb <sup>1</sup>	{ 513°: 0.2826 } { 540°: 0.279 } { 583°: 0.2735 }	0.283

Der gemischte Elektrolyt in dem Versuche 6 war von derselben Schmelze genommen wie der im Versuche 5. Diese beiden Versuche sind deshalb nur darin unterschieden, daß der Metallregulus, welcher als Elektrode funktioniert, im Versuch 5 Blei, gesättigt mit Zink, war, im Versuch 6, Zink, gesättigt mit Blei. Die E.M.K. ist in beiden Versuchen vollkommen dieselbe. Die Notwendigkeit hiervon wurde schon auf Seite 137 argumentiert. Ihr Wert 0.277 giebt die Ordinate der Linie *CDE* (Fig. 4) *C* = ZnCl<sub>2</sub> mit 0.1% PbCl<sub>2</sub>, *D* = Zn mit 3.2% Pb, *E* = Pb mit 10.6% Zn.

Betrachtet man auch die anderen Zahlen, dann sieht man, wie, ausgehend von Pb und PbCl<sub>2</sub>, durch Zufügung von Zink die E.M.K. fortwährend steigt, bis der Regulus 11% Zn und der Elektrolyt 99.9% ZnCl<sub>2</sub> enthält. Weitere Zufügung von Zink würde nur die Bildung eines zweiten Regulus mit 97% Zink neben dem ersten zur Folge haben, aber weder die Znsammensetzung des Elektrolyten, noch die E.M.K. der Zelle, erleidet einige Änderung. Erst wenn so viel Zink zugefügt ist, daß der ganze erste Regulus im zweiten gelöst ist, kann die E.M.K. wieder steigen, bis man reines Zink und Zinkchlorid hat.

<sup>1</sup> Siehe auch die Bestimmungen dieser Kette von R. SUCHY in einer Arbeit, welche später publiziert werden soll.

Die Natur der Figur 3 wird deshalb durch diese Zahlen vollkommen bestätigt. Nach Mafz gezeichnet verläuft aber wieder ein grofser Teil der Kurven  $CB$  und  $BE$  sehr nahe den Achsen entlang.

Wenn wir jetzt das Element nicht arbeiten lassen, aber durch eine gegengestellte E.M.K. einen Strom in umgekehrter Richtung durchsenden, dann können wir aus diesen Kurven die Bedingungen für die gemischte Elektrolyse ableiten.

Wir sehen, dafs die Gegenspannung die Kurve  $ABC$  überschritten haben mufs, damit sich überhaupt etwas ausscheidet. Das Metall, welches sich bei unendlich kleiner Stromstärke ausscheidet, (wobei die Gegenspannung noch durch einen Punkt der Kurve  $ACB$  angegeben werden kann), ist angedeutet durch den korrespondierenden Punkt der Kurve  $AD$  oder  $BE$ . Aus Elektrolyten der Zusammensetzung  $C$  bis  $B$  wird dann Blei und Zink in dem Verhältnis ausgeschieden, wie die Punkte  $B$  bis  $E$  angeben; aus den Elektrolyten  $A$  bis  $C$  Zink und Blei im Verhältnis der Punkte  $A$  bis  $D$ . Während der Elektrolyse ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Klemmenspannung steigt der Kurve  $BCA$  entlang, bis alles Blei ausgefällt und der Punkt  $A$  erreicht ist.

Elektrolysiert man mit einem starken Strom, dann ist die Klemmenspannung immer gröfser als die E.M.K. des Gleichgewichtes. Folglich wird dann nicht nur das mit dem Elektrolyten korrespondierende Metall der Kurve  $BE$  oder  $AD$  existenzfähig, sondern auch Metalle mit anderer Zusammensetzung. Was dann ausgeschieden wird, kann nicht gesagt werden. Dabei kommen aufser den Gleichgewichtsbedingungen jedenfalls noch andere Faktoren, wie Ionengeschwindigkeit und Mengenverhältnis, in Betracht.<sup>1</sup>

Bleibt die Gegenspannung unterhalb der Linie  $DE$ , dann kann sich nur Blei mit höchstens 11% Zn ausscheiden; niemals aber die Zinklösung von Blei. Wird die Klemmenspannung gröfser und steigt sie oberhalb  $A$ , dann fällt allmählich der Unterschied in Zersetzungsspannung von  $ZnCl_2$  und  $PbCl_2$  weg und das Verhältnis, in

<sup>1</sup> Vielleicht wird im ersten Moment auch wohl das korrespondierende Metall ausgefällt, dadurch aber die Lösung in unmittelbarer Berührung mit der Elektrode so sehr an Blei erschöpft, dafs ihre Zusammensetzung entlang der Kurve  $BCA$  steigt und alsdann Metall mit vielem Zink ausgeschieden wird. Durch die Geschwindigkeit, mit der hierauf Pb- und Zn-Ionen angewandert kommen, wird dann die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Metalles bedingt werden.

dem die Metalle abgeschieden werden, wird sich mehr und mehr von dem Gleichgewichtszustand entfernen, wie das die Versuche auf Seite 131 gezeigt haben.

Wenn wir die Ergebnisse dieser Versuche auf andere Metallkombinationen übertragen, dann glaube ich hiermit einen Weg angedeutet zu haben, in dem man zu einem zweckmäßigen Verfahren zur technischen Gewinnung von Legierungen mittels Elektrolyse ihrer Salze kommen kann.

Man soll systematisch untersuchen, mit welchen Lösungen ein jedes Metall und die verschiedenen flüssigen oder festen Lösungen und Verbindungen mit einem zweiten Metalle existenzfähig sind und alsdann die E.M.K. zwischen diesen Lösungen und Metallen bestimmen. Dann kann man umgekehrt voraussagen, unter welchen Bedingungen eine jede Legierung rein zu bekommen ist. Besonders wenn es sich um feste Lösungen handelt, welche nicht rein aus der Schmelze zu gewinnen sind, ist ein solches Verfahren von sehr grossem Wert.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1900 im elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums ausgeführt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. RICHARD LORENZ meinen besten Dank zu sagen für das Interesse, das er meiner Arbeit gezeigt hat und für die vielen werten Ratschläge, die er dabei gegeben.

*Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, und  
Amsterdam, Winter und Frühjahr 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1900.

-----

## Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat.

Von

WILHELM EULER.

Schon vor einer längeren Reihe von Jahren hat VOLHARD<sup>1</sup> gezeigt, daß die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans in Form seines wasserfreien Oxydulsulfats eine ebenso bequeme wie genaue Methode darstellt, nachdem man dieses viele Jahre zuvor bereits geübte Verfahren auf die Autorität H. ROSE's<sup>2</sup> hin als unzuverlässig wieder hatte fallen lassen.

Wie dann späterhin F. A. GOOCH und M. AUSTIN<sup>3</sup> nachgewiesen haben, ist für die genaue Durchführung des von VOLHARD wieder empfohlenen Sulfatverfahrens keineswegs soviel Zeitaufwand erforderlich, wie VOLHARD es seinen diesbezüglichen Versuchen entsprechend angiebt, welchen Umstand die beiden genannten Forscher wohl ganz mit Recht als eine der Hauptursachen dafür ansehen, daß VOLHARD's Empfehlung dieser Methode nicht die Aufnahme verschafft habe, „welche sie nach ihrer Einfachheit und Exaktheit beanspruchen könnte“.

Es schien mir daher von Interesse, zu prüfen, ob das Sulfatverfahren, das für die Bestimmung des Mangans als in jeder Hinsicht bewährt befunden worden, nicht auch zur quantitativen Bestimmung des Zinks sich geeigneter erweisen möchte, als dies nach H. ROSE's<sup>4</sup> diesbezüglichen Angaben anzunehmen ist, oder richtiger gesagt, bisher wohl allgemein angenommen worden zu sein scheint;

<sup>1</sup> VOLHARD, *Ann.* 198 (1879), 329.

<sup>2</sup> H. ROSE, *Pogg. Ann.* 110 (1835), 125; H. ROSE, *Handbuch*, 6. Aufl., Ed. FINKENER (Leipzig 1871) II, 76.

<sup>3</sup> F. A. GOOCH und M. AUSTIN, *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 264.

<sup>4</sup> *Handbuch* II, 117.

wenigstens habe ich bei sorgfältigster Nachforschung eine die Bestimmung des Zinks in Form seines Sulfats empfehlende oder auch nur erwähnende Notiz nirgends weiter finden können. ROSE resp. FINKENER äußert sich an der letztzitierten Stelle über die „Bestimmung des Zinks als schwefelsaures Zinkoxyd“ folgendermaßen: „Es ist schwerer, das Zinkoxyd, wenn es mit Schwefelsäure oder mit solchen Säuren verbunden ist, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, als schwefelsaures Zinkoxyd zu bestimmen, als die Magnesia als schwefelsaure Magnesia. Man kann indessen durch vorsichtiges Erhitzen es dahin bringen, die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen.“ Jedenfalls ist diese Angabe über die Sulfatmethode beim Zink weit eher dazu angethan, meine oben ausgesprochenen Erwartungen gerechtfertigt erscheinen zu lassen, als dies nach ROSE's<sup>1</sup> Kritik über das gleiche Verfahren beim Mangan anzunehmen war, bezüglich dessen unter anderem ausdrücklich bemerkt wird: „Diese Bestimmung des Mangans ist indessen eine unsichere und ist nicht zu empfehlen.“

Durch eine Reihe von Versuchen, deren Resultate ich im einzelnen nachstehend angebe, gelangte ich zu der Überzeugung, daß auch bezüglich des Zinks das Sulfatverfahren als ebenso bequem und einfach, wie exakt und sicher gelten darf.

Wie ich gleich hinzufügen will und auch aus dem folgenden hervorgeht, hat diese an sich schon sehr zweckmäßige Methode noch den besonderen, nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß durch die verhältnismäßig leichte und glatte, einfach durch starkes Glühen bewirkte Überführung des Zinksulfats in das Oxyd eine Kontrollbestimmung sich bequem und rasch bewerkstelligen läßt.

Bei der Ausführung der Versuche bediente ich mich, in ähnlicher Weise wie früher VOLHARD, eines sogenannten Ringbrenners, den ich schon seit mehreren Jahren mit großem Vorteile bei quantitativen Arbeiten anwandte, wenn es sich darum handelte, eine Lösung zur völligen Trocknis einzudampfen, insbesondere einen Überschufs von Schwefelsäure ohne Spritzverluste abzurauchen, Operationen, wie sie häufig genug bei gewichtsanalytischen Bestimmungen geübt werden. Der von mir benutzte Ringbrenner<sup>2</sup> besteht

<sup>1</sup> Handbuch II, 76.

<sup>2</sup> Es existieren im Handel verschiedene, aber alle auf ein und denselben Prinzip beruhende Konstruktionen. Ringbrenner der oben beschriebenen Form liefert bei bester Ausführung sehr preiswert die Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig.

aus einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, auf dessen obere Öffnung ein ringförmiger Aufsatz horizontal aufgeschraubt ist, welcher letzterer auf der Innenseite des Ringes bei einem lichten Durchmesser von etwa  $5\frac{1}{2}$  cm zwölf Durchbohrungen als Gasausströmungsöffnungen in gleichen Abständen enthält. Die Größe der Gasflämmchen läßt sich bequem mittels einer Schraube regulieren. Innerhalb des Flammenringes läßt sich der auf einem vertikal verstellbaren Platindreieck sitzende Platintiegel nach Belieben verschieben, so daß eine lokale Erhitzung des Tiegels, sozusagen zonenweise, möglich ist.

Auf der hierdurch geschaffenen Möglichkeit, den mit der Substanz beschickten Tiegel von oben her mit der Heizquelle in Berührung zu bringen und den unterhalb der Flammenzone befindlichen Teil nur durch Wärmeleitung und Strahlung auf eine natürlich stets geringere Temperatur zu erhitzen, beruht die ganz außerordentlich einfache und dabei sehr exakte Durchführung des Sulfatverfahrens.

Wenn ich nunmehr die bei meinen Versuchen erhaltenen Ergebnisse im folgenden anführe, so möchte ich zuvor noch ausdrücklich darauf hinweisen, daß die betreffenden Resultate nicht etwa eine Auswahl der beststimmenden Werte unter einer größeren Anzahl von Versuchen darstellen, vielmehr sämtliche Daten ohne Ausnahme — es mißglückte nicht ein einziger Versuch — angegeben werden sollen. Um ferner dem etwaigen Einwande, wie er bei solchen „speziellen“ Methoden gern und oft mit Recht erhoben wird, die gute Übereinstimmung der Werte möchte vielleicht auf durch Zufälligkeit bedingte günstige Verhältnisse zurückzuführen sein, zu begegnen, habe ich die einzelnen Versuche unter möglichst verschiedenartigen Bedingungen ausgeführt, die ich daher gleichfalls mit angebe.

Aus einer Bürette wurden verschiedene Mengen einer ihrem Gehalte nach bekannten Zinksulfatlösung in einen tarierten Platintiegel abgelassen, und die Lösung zunächst auf dem Wasserbade zur Trocknis verdampft. Die weitere Behandlung des Verdampfungsrückstandes war bei den einzelnen Versuchen je nach dem beabsichtigten Sonderzweck eine etwas verschiedene; wie dieselbe sich im allgemeinen für die eigentliche quantitative Bestimmung des Zinks gestaltet, soll dann an der Hand der zunächst aufzuführenden Versuchsergebnisse angegeben werden.

Die für die einzelnen Versuche verwendete Lösung enthielt in 10 ccm 0.0983 g Zink, welche Menge sich als Mittelwert aus einer



größeren Reihe von Bestimmungen ergeben, die in der bekannten Weise durch Fällung als basisches Karbonat und nachherige Überführung in das Oxyd ausgeführt worden.

Versuch I. 10 ccm Zinksulfatlösung. a) Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbliebene Rückstand wurde im bedeckten Platintiegel auf das Dreieck des Ringbrenners in der Weise eingesetzt, daß unter allmählich gesteigerter Temperatur nach wenigen Minuten der obere Teil des Tiegels — etwa  $\frac{1}{3}$  der gesamten Tiegelhöhe — ringsum als rotglühendes Band erschien. Nach einstündigem<sup>1</sup> Erhitzen wog die erhaltene reinweiße Masse 0.2433 g und blieb bei abermaligem einstündigen Erhitzen unverändert. Als wasserfreies Zinksulfat angesehen, ergibt diese Menge auf Zink berechnet 0.09854 g Zn. b) Die bei a) erhaltene Sulfatmenge wurde nun auf einem guten Bunsenbrenner eine Viertelstunde lang bis zur beginnenden Weißglut erhitzt. Es hinterblieben 0.1226 g Glührückstand, der auch nach 5 Minuten langem Glühen auf dem Gebläse konstant blieb. Derselbe entspricht, als Zinkoxyd betrachtet, einem Zinkgehalt von 0.09850 g Zn. c) Der bei b) gewonnene Glührückstand wurde in etwa 5 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft, und schließlich die infolge überschüssiger Schwefelsäure flüssige Masse auf dem Ringbrenner in der bei a) angegebenen Weise erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen, was nach etwa 15 Minuten der Fall war. Das Gewicht des Rückstandes, das auch nach erneutem und zwar halbstündigem Erhitzen unverändert geblieben, betrug 0.2436 g  $\text{ZnSO}_4 = 0.09866$  g Zn. d) Die bei c) erhaltene Masse bildete mit einigen Tropfen Wasser versetzt eine klare Lösung, die nach dem Abdampfen und 10 Minuten langem Behandeln auf dem Ringbrenner 0.2433 g Sulfat, die 0.09854 g Zink entsprechen, hinterließ. e) Das unter d) gewonnene Sulfat wurde wiederum in etwas Wasser gelöst, das Lösungsmittel zunächst verdampft und das noch wasserhaltige Produkt nunmehr direkt stärker, bis zur beginnenden Weißglut, erhitzt. Nach 10 Minuten war das Gewicht bereits konstant und betrug diesmal 0.1226 g Zinkoxyd = 0.09850 g Zink. f) Nach abermaligem Lösen des bei e) erhaltenen Oxyds in verdünnter Schwefel-

---

<sup>1</sup> Die Zeitdauer wurde hier absichtlich so lange gewählt; wie sich späterhin zeigen wird, sind zur Erzielung der Gewichtskonstanz nur wenige Minuten erforderlich.

säure, Verdunsten des Wassers und völligem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure blieben  $0.2435 \text{ g ZnSO}_4 = 0.09862 \text{ g Zn}$ .

Versuch II. 21 ccm derselben Zinksulfatlösung hinterließen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Ringbrenner  $0.5108 \text{ g ZnSO}_4$ , die nach abermaligem und zwar 20 Minuten langem Erhitzen unverändert blieben und einem Zinkgehalt von  $0.20689 \text{ g Zn}$  entsprechen.

Nach 8 Minuten langem Erhitzen bis zur beginnenden Weisglut ergaben sich:  $0.2575 \text{ g Zinkoxyd} = 0.20688 \text{ g Zn}$ .

Dieser letzterhaltene Glührückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die gesamte Lösung zur Prüfung auf etwa noch vorhandenes Sulfat mit Chlorbaryumlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln und längerem Stehen entstand eine äußerst minimale Trübung. Demnach ist also immer noch eine wenn auch nur außerordentlich geringe Menge Sulfat, welche nicht zersetzt worden, vorhanden, die aber ihrer Geringfügigkeit wegen hier wenigstens zu vernachlässigen ist. Diese Beobachtung stimmt mit der vor einigen Jahren schon von TH. W. RICHARDS und E. F. ROGERS<sup>1</sup> gemachten überein, die durch besonders sorgfältige und peinlich genaue Versuche feststellten, daß im Durchschnitt für die Menge von 1 g Zinkoxyd, wenn dasselbe durch Glühen des Sulfats gewonnen wird, sich ein Mehr von  $0.00025 \text{ g}$  ergibt, welches durch die Anwesenheit von unzersetztem Sulfat bedingt wird. Dieser Fehler, der unstreitig bei exakten Untersuchungen, wie Atomgewichtsbestimmungen sie erfordern, ins Gewicht fällt, ist jedenfalls bei gewöhnlichen gewichtsanalytischen Bestimmungen ohne Bedenken zu vernachlässigen, hat doch seiner Zeit BAUBIGNY<sup>2</sup> auf eben dieses Verhalten des Zinksulfats, bei höherer Temperatur in Zinkoxyd überzugehen, eine Atomgewichtsbestimmung des Zinks gegründet, die zu einem dem heute gültigen äußerst nahe kommenden Werte führte.

Der Vollständigkeit halber seien auch noch die folgenden in derselben Weise wie Versuch II ausgeführten Bestimmungen angegeben:

Versuch III. 15 ccm Lösung ergaben:  $0.3643 \text{ g ZnSO}_4 = 0.14755 \text{ g Zn}$  und  $0.1833 \text{ g ZnO} = 0.14727 \text{ g Zn}$ .

Versuch IV. 25 ccm Lösung lieferten:  $0.6065 \text{ g ZnSO}_4 = 0.24565 \text{ g Zn}$  und  $0.3061 \text{ g ZnO} = 0.24593 \text{ g Zn}$ .

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 1.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **97** (1883), 906.

Auf ein und dieselbe und zwar auf die bei Versuch I angewandte Menge von 10 ccm der Versuchslösung berechnet, ergaben sich folgende Werte für den Zinkgehalt:

Versuch I (10 ccm).

Aus $\text{ZnSO}_4$ :	Aus $\text{ZnO}$ :
a) 0.09854 g	b) 0.09850 g
c) 0.09866 g	
d) 0.09854 g	e) 0.09850 g
f) 0.09862 g	

Versuch II (21 ccm).

0.20689:2.1 = 0.09852 g	
0.20688:2.1 =	0.09852 g

Versuch III (15 ccm).

0.14755:1.5 = 0.09837 g	
0.14727:1.5 =	0.09818 g

Versuch IV (25 ccm).

0.24565:2.5 = 0.09826 g	
0.24593:2.5 =	0.09837 g

Wie diese übersichtliche Zusammenstellung der gewonnenen Resultate zeigt, sind die durchweg nur Bruchteile von Milligrammen betragenden Differenzen durchschnittlich innerhalb einer und derselben Versuchsreihe geringer als die betreffenden Wertunterschiede zwischen den bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Daten, ein Umstand, der mir darauf hinzudeuten schien, daß der beim Abmessen der einzelnen Lösungsmengen mittels der Bürette nicht zu vermeidende Ablesungsfehler hier infolge der Exaktheit der Bestimmungsmethode einen merklichen Einfluß ausüben dürfte. Um diesen Fehler von vornherein auszuschließen, stellte ich noch zwei weitere Versuche an, bei denen ich von möglichst reinem, krystallinischem  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ausging.

Versuch V. 1.0281 g des wasserhaltigen Sulfats wurden auf dem Ringbrenner unter allmählichem Anwärmen schließlic in der bei Versuch I unter a) angegebenen Weise erhitzt. Das Gewicht des Rückstandes, das bereits nach 15 Minuten konstant blieb, betrug 0.5777 g, nach stärkerem Erhitzen auf dem Gebläse bis zur beginnenden Weißglut des ganzen bedeckt gehaltenen Tiegels, wobei schon nach 5 Minuten Gewichtskonstanz beobachtet wurde, 0.2913 g.

Auf Zink berechnet ergaben sich: 0.23398 g resp. 0.23404 g Zink, während der theoretische Wert des Zinkgehaltes der angewandten Menge von  $1.0281 \text{ g ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ : 0.23380 g beträgt.

Versuch VI. 1.0910 g Substanz, in derselben Weise behandelt, lieferten:  $0.6128 \text{ g ZnSO}_4 = 0.2482 \text{ g Zink}$ ,  $0.3091 \text{ g ZnO} = 0.2483 \text{ g Zink}$ ; theoretisch = 0.2481 g.

Die bei oben erwähnten Versuchen erhaltenen Resultate dürften zur Genüge beweisen, daß das Sulfatverfahren entschieden mit Vorteil als quantitative Bestimmungsmethode auch auf das Zink anwendbar ist, indem es neben größter Exaktheit und dabei äußerst bequemer und schneller Ausführung noch den besonderen Vorzug besitzt, daß sich im unmittelbaren Anschluß an dieselbe in wenigen Minuten eine Kontrollbestimmung bewerkstelligen läßt.

Die praktische Handhabung bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zinks nach dem Sulfatverfahren ergibt sich aus den obigen Darlegungen von selbst; immerhin möge dieselbe hier nochmals im Zusammenhange kurz angedeutet werden.

Man dunstet die zu bestimmende Zinksalzlösung,<sup>1</sup> die selbstverständlich außer Schwefelsäure nur solche Säuren enthalten darf, die durch Schwefelsäure ausgetrieben und verflüchtigt werden können, in einem mit Deckel tarierten Platintiegel unter eventuellem Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade ab. Hierbei ist darauf zu halten, daß das zur Ausscheidung gelangende Sulfat sich nicht an den oberen Teilen der Innenwände, sondern möglichst auf dem Boden des Tiegels absetzt, was in der Regel ohnedies der Fall ist; andernfalls spült man zeitweise mit der Spritzflasche die jeweilig ausgeschiedenen festen Anteile möglichst herunter bei stetigem Eindampfen. Nun setzt man den Tiegel bedeckt in solcher Höhe in die Mitte des Brennerringes, daß die einzelnen, zunächst kleiner gehaltenen Flämmchen eben den oberen Tiegelrand nebst dem Deckelrand auf beginnende Rotglut erwärmen, bis ein eventuell vorhandener Überschuss von Schwefelsäure verjagt ist. Erhitzt man nun noch etwa 5—10 Minuten lang in der Weise, daß ungefähr das oberste Drittel des Tiegels ringsum als ein in Rotglut erstrahlendes Band erscheint, so ist auch

---

<sup>1</sup> Bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Basen oder bei Gegenwart solcher Säuren, die durch Schwefelsäure nicht ausgetrieben werden können, fällt man das Zink in der bekannten Weise als Sulfid oder basisches Karbonat und führt es so in einen für das Sulfatverfahren geeigneten Zustand über.

bei reichlicheren Substanzmengen in der Regel das Gewicht konstant, und das Zink in Form seines wasserfreien Sulfats vorhanden, Zur Kontrolle kann man dann durch starkes Erhitzen des ganzen Tiegels bis zur beginnenden Weißglut auf einem guten Bunsenbrenner oder dem Gebläse, dessen Anwendung namentlich bei geringeren Substanzmengen nicht unbedingt erforderlich ist, das Sulfat noch in das Oxyd überführen.

Auch auf einem anderen, gewissermaßen in entgegengesetzter Richtung führenden Wege versuchte ich im Anschluß an das erwähnte Sulfatverfahren zu einer Kontrollbestimmung zu gelangen. Derselbe bestand einfach darin, das erhaltene wasserfreie Sulfat in das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende überzuführen. Zu dem Ende wurde das zunächst beim Sulfatverfahren gewonnene wasserfreie Sulfat in etwas Wasser gelöst, wobei deutlich wahrnehmbare Wärmeentwicklung auftrat, die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade wieder möglichst eingedunstet und der Rückstand schließlichs im Thermostaten längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz auf eine zwischen 100 und 200° liegende Temperatur<sup>1</sup> erhitzt.

Wenngleich die auf diesem Wege gewonnenen Resultate an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen, und bis zur Erzielung der Gewichtskonstanz ein größerer Zeitaufwand erforderlich ist — zwei Umstände, die diese Methode weniger zweckmäßig erscheinen lassen — so mögen dieselben immerhin zum Schlusse hier einen Platz finden.

Die bei Versuch I unter f) erhaltenen 0.2435 g ZnSO<sub>4</sub> wurden in wenig Wasser gelöst, der Überschufs des letzteren auf dem Wasserbade möglichst verdunstet, und der Verdampfungsrückstand im Thermostaten wie folgt behandelt:

1 Stunde	auf 135°	ergaben	0.2734 g	ZnSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
5 Stunden	„ 140°	„	0.2734 g	„
1½, Stunde	„ 185°	„	0.2728 g	„
3 Stunden	„ 195—200°	„	0.2726 g	„

Diese Mengen würden einem Zinkgehalt entsprechen von:

0.0996 g, resp. 0.0994 g, resp. 0.0993 g statt 0.0983 g Zn.

Bei einem zweiten in demselben Sinne angestellten Versuche wurden 15 ccm der bereits früher verwendeten Versuchslösung zunächst wieder auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand, im Thermostaten behandelt, ergab bei einer Erhitzungsdauer von:

<sup>1</sup> Nach GRAHAM beginnt bei 205° auch das „Halhydratwasser“ wegzugehen. GRAHAM-OTTO, Anorg. Chem. (4. Aufl.) III, 173.

$\frac{1}{2}$ Stunde auf $125^{\circ}$	ergaben 0.4073 g $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\frac{1}{2}$ " " $165^{\circ}$	" 0.4066 g "
$1\frac{1}{2}$ " " $180^{\circ}$	" 0.4065 g "
$1\frac{1}{2}$ " " $195^{\circ}$	" 0.4062 g "
1 " " $195-200^{\circ}$	" 0.4063 g "

Der letzte konstant gebliebene Wert ergibt auf Zink umgerechnet 0.1480 g statt 0.1474 g nach Maßgabe des Titers der Versuchslösung.

Auch bei zwei weiteren Versuchen, bei denen ich, von je etwa 1 g reinem  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ausgehend, mehrere Stunden auf zwischen  $150$  und  $200^{\circ}$  liegende Temperaturen im Thermostaten erhitze, bekam ich etwas zu hohe Werte, und zwar durchschnittlich ca.  $\frac{4}{10}\%$  zuviel.

Es scheint demnach außer dem einen Molekül „Halhydratwasser“ stets ein gewisser Anteil des „molekular gebundenen“ Kristallwassers oberhalb  $100^{\circ}$  hartnäckig zurückgehalten zu werden, der sich zwar mit steigender Temperatur mehr und mehr verringert, indessen erst bei Temperaturen zum Verschwinden gebracht werden dürfte, bei welchen das „Halhydratwasser“ bereits wegzugehen beginnt.

Jedenfalls bedürfen die letzterwähnten Untersuchungen, die ich noch nicht als abgeschlossen betrachten möchte, einer weiteren eingehenden Prüfung, und sollen daher die diesbezüglichen Angaben mehr den Charakter einer vorläufigen Mitteilung besitzen.

*Leipzig, I. Chem. Univ.-Laboratorium, den 9. Juni 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1900.

## Zur Kenntnis der Aluminate.

Von

W. HERZ.

Für die Alkalialuminate wird allgemein die Formel  $\text{NaAlO}_2$  angenommen, und zwar auf Grund folgender Beobachtungen: CAVAZZI<sup>1</sup> hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Natron- oder Kalilauge auf metallisches Aluminium sich ein Atom Aluminium auf jede Molekel Alkalihydroxyd löst. PRESCOTT<sup>2</sup> fand bei der Titration von Aluminiumsalzlösungen mit Alkalihydroxyden, daß die Lösung des entstandenen Niederschlages derart vor sich geht, daß sich eine Molekel KOH an eine Molekel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  addiert. Ebenso hat LYTE<sup>3</sup> gezeigt, daß beim Zusammengießen von Aluminiumsulfat und Natriumaluminat die Gewichte der beiden zur völligen Ausfällung des Aluminiums nötigen Massen nahezu im molekularen Verhältnis der obigen Formel stehen. Schließlich haben NOYES und WHITNEY<sup>4</sup> nachgewiesen, daß die Zusammensetzung der einfachen Molekularformel entspricht.

Gelegentlich einer zu anderen Zwecken unternommenen Arbeit bin ich zu Alkalialuminaten von anderer chemischer Zusammensetzung gelangt, indem ich Aluminiumhydroxyd mit Laugen schüttelte.

Das Aluminiumhydroxyd wurde in der Weise hergestellt, daß zu Alaunlösungen Ammoniak gesetzt wurde. Das Hydroxyd wurde abgesaugt, so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr zeigte, und dann im Vacuumexsiccator ge-

<sup>1</sup> *Gazz. chim. ital.* 15, 205.

<sup>2</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* 2, 27.

<sup>3</sup> *Chem. News* 51, 109.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 694.

trocknet. Überschüssiges  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wurde in gut verstöpselten Gefässen bei Zimmertemperatur 24 Stunden mit Laugen verschiedener Konzentration geschüttelt. Die Menge des gelösten Al konnte leicht bestimmt werden, indem eine abpipettierte Menge der klaren Lösung mit Salzsäure angesäuert und durch Ammoniak gefällt wurde.

In der folgenden Tabelle steht in der ersten Reihe die Normalität der Natron- (Na), resp. Kali- (K) Lauge, mit der das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  geschüttelt wurde, in der zweiten die Grammmenge  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die in 20 ccm der Lösung enthalten sind, und in der dritten die Normalität der Lösung in Bezug auf  $\frac{\text{Al}}{3}$ :

0.97 Na	0.3640	1.0
0.484 Na	0.1665	0.487
0.44 Na	0.1583	0.45
0.22 Na	0.0763	0.22
0.11 Na	0.0320	0.10
0.088 Na	0.0290	0.084
0.39 K	0.1342	0.39

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs unter den von mir gewählten Bedingungen 3 K (resp. Na) auf 1 Al verbraucht werden, und dafs die in Lösung befindlichen Alkalialuminate die Formel  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  resp.  $\text{K}_3\text{AlO}_3$  besitzen.

Interessant erscheinen mir diese Beobachtungen deshalb, weil sie beweisen, dafs unter wechselnden Bedingungen sowohl Aluminate vom Typus  $\text{NaAlO}_2$  als auch vom Typus  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  entstehen. Besonders auffallend ist die Thatsache, dafs frischgefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nach PRESCOTT<sup>1</sup> sich in Kalilauge zu  $\text{KAlO}_2$  auflöst, während durch Ammoniak gefälltes, gewaschenes und getrocknetes Aluminiumhydroxyd  $\text{K}_3\text{AlO}_3$  bildet. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs das gelatinös gefällte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sich beim Waschen und Trocknen in eine krystallinische Modifikation verwandelt. Dafs solche verschiedene Modifikationen der Hydroxyde auch beim Zink und Chrom sich vorfinden, habe ich gleichfalls beobachtet und hoffe, darüber bald ausführlich berichten zu können.

<sup>1</sup> l. c. Ich habe mich ebenfalls von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugen können.

*Chemisches Institut der Universität Breslau.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1900.



## Über einige komplexe Silbersalze.

Von

KARL HELLWIG.

Mit 5 Figuren im Text.

Dem strengen Unterschiede zwischen komplexen und Doppelsalzen, wie er zuerst von OSTWALD<sup>1</sup> formuliert worden ist, traten kürzlich ABEGG und BODLÄNDER gelegentlich ihrer Betrachtungen über die Elektroaffinität<sup>2</sup> entgegen. Nach ihrer Auffassung besteht zwischen den komplexen und Doppelsalzen nur ein gradueller Unterschied, nämlich der, daß Doppelsalze komplexe Verbindungen darstellen, welche erheblich in die beiden Einzelsalze in Lösung zerfallen sind und daher die typischen Reaktionen der einzelnen Bestandteile geben. Die genannten Forscher geben für komplexe Verbindungen folgende Definition:<sup>3</sup> „Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion“) mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil“) darstellt.“ — Ein scharfer Unterschied zwischen komplexen und Doppelsalzen kann nach dieser Theorie nicht gemacht werden, da auch die komplexen Salze in Lösung, wenn auch zum kleinen Teil, dissoziiert sind, während andererseits die Doppelsalze zum kleinen Teil auch unzerfallen, also komplex, in der Lösung existieren. Es hängt bei vielen Salzen nur von der Wahl des Reagens ab, ob man dieselbe zu den komplexen oder Doppelsalzen rechnen darf. Als Beispiel hierfür diene eine Lösung von Kaliumzinkcyanid. Prüft man sie mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf Zinkionen, so entsteht nicht, wie in anderen Lösungen von Zink-

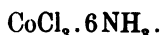
<sup>1</sup> OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 599.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453—499.

<sup>3</sup> l. c., S. 471.

salzen, eine Ausfällung von basischem Zinkkarbonat, sondern die Flüssigkeit bleibt klar; danach müßte man das Salz zu den komplexen Salzen zählen. Nimmt man aber statt Natriumkarbonat Schwefelnatrium und setzt es der Kaliumzinkcyanidlösung zu, so bekommt man sofort eine Abscheidung von Schwefelzink, also eine deutliche Reaktion auf Zinkionen, so daß man danach das Salz zu den Doppelsalzen rechnen müßte. Andererseits giebt es Salze, die beim Einbringen in Wasser augenscheinlich sofort in ihre Komponenten zerfallen und die man danach nur zu den Doppelsalzen rechnen dürfte. Dies fällt besonders ins Auge, wenn der eine Teil der Verbindung in Wasser nahezu unlöslich ist. Es läßt sich aber auch in diesen Fällen zeigen, daß der Zerfall kein vollständiger ist, sondern daß das Salz auch in Lösung als Doppelsalz noch existiert. Den Beweis hierfür in einzelnen, besonders scharf hervortretenden Fällen zu führen, war der Hauptzweck dieser Arbeit. Für die Wahl der von mir untersuchten Doppelsalze kam noch ein zweiter Umstand in Betracht.

Es haben ABEGG und BODLÄNDER<sup>1</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß zwar sehr viele Doppelsalze mit komplexem Anion existieren, daß aber wenige bekannt sind, in denen das Anion einfach und das Kation komplex ist. Es sind zwar schon seit langer Zeit Verbindungen bekannt, welche neben einfachen Anionen komplexe Kationen enthalten, wie z. B. die Verbindungen des dreiwertigen Kobalts, Chroms, Iridiums u. s. w. mit Ammoniak. Dies sind aber keine eigentlichen Doppelsalze, insofern sie nicht, wie etwa das Kaliumzinkcyanid, aus zwei Salzen bestehen, sondern aus einem Salz und Ammoniak, z. B.:

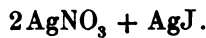


Eigentliche Doppelsalze mit komplexem Kation sind nach ABEGG und BODLÄNDER nur dann zu erwarten, wenn das Anion sehr stark, das Kation aber sehr schwach ist, so daß es ein großes Bestreben hat, sich durch Anlagerung eines Neutralteiles zu verstärken. Im Silbernitrat besitzen wir ein passendes Ausgangsmaterial, welches das starke Anion  $\text{NO}_3$  mit dem schwachen Kation Ag vereinigt.

Um komplexe Kationen zu bilden, mußten Neutralsalze gefunden werden, von denen anzunehmen war, daß sie mit Ag-Ionen zusammentreten würden. Wie nun aber ABEGG und BODLÄNDER ge-

<sup>1</sup> l. c. (1899), 479. 480.

zeigt haben, war ein solches Verhalten bei Salzen zu erwarten, deren Ionen selbst keine starke Affinität besitzen. Solche Salze sind Jodsilber, Bromsilber, Cyansilber u. s. w. Es wurde nun zunächst geprüft, ob Jodsilber mit Silbernitrat ein Doppelsalz bildet, und es ergab sich, daß sich Jodsilber ziemlich reichlich in konz. Silbernitratlösung löst, und daß sich aus der in der Wärme mit Jodsilber gesättigten Lösung sogar beim Erkalten ein Doppelsalz ausscheidet, welches sich durch Farblosigkeit und Krystallform vollständig von den Komponenten ( $\text{AgJ}$  und  $\text{AgNO}_3$ ) unterscheidet. Die Formel dieses Salzes ist, wie weiter unten gezeigt wird:



Daß dieses Salz existiert, ist zwar schon<sup>1</sup> bekannt, doch fehlt über seine Konstitution in der Lösung, namentlich im Hinblick auf die neuen Theorien, jegliche Untersuchung. Nach seinem äußeren Verhalten müßte man annehmen, daß dieses Salz ein typisches Doppelsalz ist, da es, von der Lösung getrennt, beim Übergießen mit Wasser sofort und anscheinend vollständig in seine Komponenten, d. h. in unlösliches Jodsilber und gelöstes Silbernitrat, zerfällt. Wenn man dieses Salz zur Prüfung der oben erwähnten Theorien heranziehen will, muß man erst prüfen, ob es auch wirklich komplexe Kationen abspaltet, ob es also Lösungen geben kann, in denen das Salz als solches vorhanden ist. Daß überhaupt beim Lösen von Jodsilber in Silbernitratlösung eine Verringerung der Molekelzahl eintritt, kann man daraus ersehen, daß beim Eintragen von Jodsilber in eine Lösung von Silbernitrat, deren Siedepunkt bestimmt ist, der Siedepunkt nicht erhöht wird, sondern sogar sinkt. Daraus kann man sehen, daß sich das Jodsilber mit mehreren Molekeln oder Ionen des Silbernitrats vereinigt hat unter Bildung eines Komplexsalzes.

Welcher Art dieses ist, läßt sich aber nur mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes feststellen.

Daß das Salz wie Doppelsalze durch Wasser in seine Komponenten zerfällt, ist kein Beweis dafür, daß es in Lösung absolut nicht existieren kann. Es ist eben das Salz in Jodsilber und Silbernitrat dissoziiert und diese Dissoziation wird durch die geringe aktive Masse des freien  $\text{AgJ}$ , wegen seiner sehr kleinen Löslichkeit, begünstigt.

<sup>1</sup> STÜRENBERG, *Arch. Pharm.* [2] 143, 12; SCHNAUSS, ebendas. [2] 82, 260; RISSE, *Lieb. Ann.* 111, 39.

Es mußte aber möglich sein, diese Dissoziation wie alle anderen durch einen Überschufs der einen Komponente zurückzudrängen. Durch einen Zusatz von Jodsilber kann man das nicht erreichen, da die aktive Masse des unlöslichen Körpers konstant ist. Dagegen mußte es möglich sein, dies durch Zusatz von Silbernitrat zu erreichen.

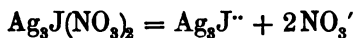
In der That ergab sich, dafs sich das Doppelsalz ohne Zersetzung in konz. Silbernitratlösung löst. Daraus kann man aber noch nicht zwingend schliessen, dafs das Salz wirklich als solches in der Lösung vorhanden war, und namentlich nicht, dafs es die erwarteten komplexen Kationen wirklich bildete.

Dieser Beweis läfst sich nur führen einmal auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und dadurch, dafs bei der Elektrolyse das Jodsilber wirklich mit den Kationen zur Kathode wandert. Enthielte die Lösung etwa die Anionen  $(\text{NO}_3)_2\text{AgJ}$ , so müßte das gelöste  $\text{AgJ}$  zur Anode gewandert sein.

Es wird unten gezeigt werden, dafs in der That das  $\text{AgJ}$  als Bestandteil eines Komplexions zur Kathode wandert.

### Theorie.

Dafs das Salz von derselben Zusammensetzung wie die Krystalle  $(\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2)$  auch in der Lösung vorhanden ist, verlangt schon die Allgemeingültigkeit des Verteilungssatzes. Ein Salz von der Formel  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  mußte aber, wie alle Salze, in der Lösung dissoziiert sein, wobei nach ABEGG und BODLÄNDER zunächst angenommen werden mag, dafs das  $\text{AgJ}$  Bestandteil des Kations ist. Die daneben mögliche Annahme, dafs das  $\text{AgJ}$  Bestandteil des Anions ist, dafs also in der Lösung Ionen  $[\text{AgJ}(\text{NO}_3)_2]''$  oder  $[\text{AgJ}(\text{NO}_3)]'$  vorhanden seien, würde verlangen, dafs  $\text{AgJ}$  auch in konz. Lösungen anderer Nitrats ebenso löslich ist, wie in äquivalenten  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen. Es ist jedoch z. B. in  $\text{NaNO}_3$  nur eine sehr viel geringere Löslichkeit konstatierbar. Die elektrolytische Dissoziation kann nun erfolgen nach dem Schema:

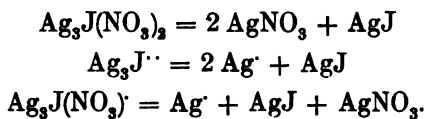


oder es kann auch zunächst die Dissoziation eintreten:



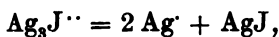
Welche von beiden, ob erst stufenweise oder gleich vollständige elektrolytische Dissoziation eintritt, ist zunächst unentschieden. Wahrscheinlich ist beides der Fall.

Außer der elektrolytischen Dissoziation unterliegen sowohl die undissoziierten Molekeln als auch die beiden Kationen einem Zerfall, bei welchem  $\text{AgJ}$  abgeschieden wird.



Auch in den konzentriertesten Lösungen von Silbernitrat ist die Gesamtkonzentration des Doppelsalzes sehr klein, so daß man annehmen kann, daß die undissoziierten Molekeln des Doppelsalzes nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Die Hauptmenge des gelösten  $\text{AgJ}$  ist wahrscheinlich in Form der Ionen  $\text{Ag}_3\text{J}^{\cdot\cdot}$  oder in Form der Ionen  $\text{AgJ}(\text{NO}_3)$  vorhanden.

Nehmen wir an, daß nur Ionen der Formel  $\text{Ag}_3\text{J}^{\cdot\cdot}$  vorhanden sind, so erfordert das Massenwirkungsgesetz, angewandt auf die Gleichung



daß Konstanz besteht für den Ausdruck

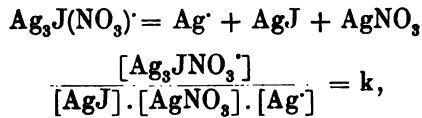
$$\frac{[\text{Ag}_3\text{J}^{\cdot\cdot}]}{[\text{AgJ}] \cdot [\text{Ag}^{\cdot}]^2} = k,$$

wo die in [ ] stehenden Ausdrücke die Konzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten. In den Versuchen, in welchen die Löslichkeit des Jodsilbers bestimmt wurde, dieses selbst also Bodenkörper ist, ist  $[\text{AgJ}]$  konstant. Die Gleichung verwandelt sich also in

$$\frac{[\text{Ag}_3\text{J}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Ag}^{\cdot}]^2} = K.$$

Wenn die Hauptmenge des gelösten Jodsilbers in Form der Ionen  $\text{Ag}_3\text{J}^{\cdot\cdot}$  vorhanden ist, muß also die Konzentration des gelösten Jodsilbers annähernd proportional sein dem Quadrat der Konzentration der freien Silberionen. Letztere ergibt sich annähernd aus der von KOHLBAUSCH bestimmten Leitfähigkeit des reinen Silbernitrats.

Wenn die elektrolytische Dissoziation bei der ersten Stufe stehen bleibt, wenn also die Hauptmenge des gelösten Jodsilbers in Form der Ionen  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)$  vorhanden ist, müßten die Gleichungen gelten



und da auch hier  $[\text{AgJ}] = \text{konstant}$  ist, so ist auch

$$\frac{[\text{Ag}_3\text{JNO}_3]}{[\text{AgNO}_3] \cdot [\text{Ag}]} = K.$$

Auch diese Gleichung lässt sich leicht prüfen, da die Gesamtkonzentration an Silbernitrat und die Dissoziationswerte des reinen Silbernitrats bekannt sind. Wegen der Größe des Überschusses des freien Silbernitrats über das Doppelsalz war nicht anzunehmen, dass dessen Gegenwart die Dissoziation des reinen Silbernitrats erheblich beeinflussen würde.

Es mussten also zuerst Versuche gemacht werden, durch welche die Löslichkeit des Jodsilbers in Silbernitrat von verschiedener Konzentration ermittelt wurde. Für die Prüfung der hier angegebenen Beziehungen konnten aber nur die Löslichkeitsversuche benutzt werden, bei denen auch wirklich Jodsilber der Bodenkörper war. —

### Siedepunktserniedrigung.

Um zu zeigen, dass  $\text{AgJ}$  mit  $\text{AgNO}_3$  wirklich in Lösung zu einem Komplexsalz zusammentritt und nicht in Gestalt selbständiger Molekeln gelöst wird, wurde die Siedepunktserniedrigung, welche ein Zusatz von Jodsilber in einer Silbernitratlösung hervorruft, mittels des BECKMANN'schen Siedapparates bestimmt. Hierbei ergab sich, wie zu erwarten war, eine Siedepunktserniedrigung, welche beweist, dass durch die  $\text{AgJ}$ -Aufnahme die Molekelzahl abnimmt; und dies kann seinerseits nur darauf beruhen, dass durch das  $\text{AgJ}$  mehrere vorher selbständige Molekeln oder Ionen zu Komplexen vereinigt werden.

AgNO <sub>3</sub> -Gehalt in 100 ccm Lösung	Zugesetzte Menge AgJ	Siedepunktserniedrigung
7.886 g	0.0238 g	0.002°
7.937 g	0.0442 g	0.005°
11.527 g	0.0694 g	0.006°
29.40 g	0.1178 g	0.01°

### Herstellung der Salze und Untersuchungsmethode.

Bei der Darstellung des Jodsilbernitrats und der übrigen von mir untersuchten Doppelsalze wurde gewöhnlich auf folgende Weise verfahren:

Man stellt sich zuerst eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des leicht löslichen Salzes dar und trägt dann unter Erwärmen in die filtrierte Lösung den frisch gefällten und gut ausgewaschenen zweiten Körper ein. Das Eintragen setzt man so lange fort, als Lösung stattfindet, gießt dann rasch von dem ungelösten Rückstand ab, läßt langsam erkalten, worauf das Doppelsalz auskrystallisiert. Da, wo es gelang, die Doppelsalze in hinreichender Menge und genügender Reinheit darzustellen, wurde zuerst die chemische Zusammensetzung derselben ermittelt. Da alle von mir untersuchten Doppelsalze sich mit der hinreichenden Menge Wasser wieder zersetzten, d. h. sich in ihre beiden Komponenten spalteten, von denen die eine, wie angegeben, in Wasser löslich, die andere unlöslich war, so war es verhältnismäßig leicht, die Zusammensetzung der Doppelsalze zu ermitteln. Als Beispiel hierfür diene das Doppelsalz



Dasselbe bildet farblose Krystallnadeln. Nachdem die Krystalle auf ein Filter gebracht und mittels der Saugpumpe gut abgesaugt waren, wurden dieselben auf einem unglasierten Porzellanteller ausgebreitet und mit Filtrierpapier durch gelindes Pressen so gut als möglich von der noch anhaftenden Mutterlauge befreit. Darauf wurden dieselben in ein Wägegläschen gebracht und zuerst im Trockenschrank bei ca. 50° C. und dann im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Schüttet man nun diese gewogene Menge in eine hinreichende Quantität destillierten Wassers, so zersetzt sich das Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ , indem sich  $\text{AgJ}$  abscheidet und  $\text{AgNO}_3$  in Lösung geht.

Die Menge des angewandten Wassers muß natürlich so groß sein, daß durch das unzersetzt gebliebene Doppelsalz kein merklicher Fehler bedingt ist.

Man kann nun leicht die Menge dieser beiden Komponenten sehr exakt bestimmen. Das Jodsilber sammelt man auf einem GOOCH'schen Filter, wäscht gut aus, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.

Die abfiltrierte Flüssigkeit und das Waschwasser werden gemischt und das darin in Lösung befindliche Silbernitrat titrimetrisch mit Chlornatriumlösung und chromsaurem Kali als Indikator oder mit Rhodankaliumlösung nach der VOLHARD'schen Methode bestimmt. Das Verhältnis des Jodsilbers zum Silbernitrat giebt dann die Zusammensetzung des Doppelsalzes an.

Es gelang nicht in allen Fällen, die Doppelsalze in fester Form und hinreichender Menge darzustellen, trotzdem es sicher ist, daß dieselben Lösungen existieren. Der Grund dafür wird weiter unten angegeben werden.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen ging ich gewöhnlich von solcher Konzentration des lösenden Salzes aus, daß durch Zusatz von Wasser eine bleibende Ausfällung des schwer löslichen Körpers stattfand. Derselbe figurierte dann als Bodenkörper.

Durch allmähliches Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wurden dann die verschiedenen Verdünnungsgrade hergestellt.

Sämtliche Löslichkeiten wurden in einem Thermostaten bei 25.2°C. bestimmt. Der Thermostat bestand aus einem viereckigen Gefäß aus Zinkblech. In demselben befand sich eine Schüttelvorrichtung, in welche gleichzeitig acht Flaschen eingespannt werden konnten. Durch einen Heißluftmotor wurde die Schüttelvorrichtung in Rotation versetzt. Zum Regulieren diente der bekannte Thermostatenregulator, mit der Abweichung, daß, statt des mit der Regulierflüssigkeit gefüllten Teiles, welches bei dem üblichen aus Glas besteht, ein schlangenförmiges Kupferrohr verwandt wurde. Das Kupferrohr hat den Vorteil, daß es die Temperaturunterschiede rascher aufnimmt.

Als Regulierflüssigkeit diente Chloroform, welches mit einer Chlorkaliumlösung überschichtet war, um das eventuelle Verdunsten des Chloroforms zu verhindern. Das Thermometer gestattete die Ablesung von zehntel Graden.

Da infolge des Verdünnens mit Wasser der in den Flaschen befindliche Bodenkörper in ungemein fein verteiltem Zustande zugegen war, so stellte sich das Gleichgewicht der Lösungen verhältnismäßig rasch ein, wovon ich mich durch verschiedene Versuche überzeugte. Die Dauer des Schüttelns betrug gewöhnlich vier Stunden, doch ergaben Kontrollversuche, daß das Gleichgewicht schon nach zwei Stunden gewöhnlich eingetreten war.

Korkstopfen durften wegen ihrer Einwirkung auf die Silbernitratlösung nicht verwandt werden. Deshalb wurden Flaschen



braunem Glas) mit eingeschliffenen übergreifenden Glas-  
benutzt, welche, um das eventuelle Herausfallen der-  
nen und Eindringen des Thermostatenwassers zu verhindern, von  
zogenen Gummikappen festgehalten wurden. Solche Kappen  
isen sich auch beim Schütteln von Flaschen mit Korkstopfen  
praktisch, da sie die Verunreinigung durch Thermostatenwasser  
Öffnen zur Probenahme vollständig zu vermeiden gestatten.  
idem der Gleichgewichtszustand erreicht war, wurden die Fla-  
a aus der Schüttelvorrichtung herausgenommen und zum Ab-  
en auf die an der Seite hängenden durch-  
erten Stative, welche ebenfalls im Thermo-  
wasser sich befanden, gestellt, so daß sie  
mit dem Flaschenhals aus dem Wasser  
usragten. Während des Absitzenlassens wurde  
dem Schüttelapparate weiter geführt, wodurch  
erreicht, daß die an der Seite stehenden  
chen die genaue Temperatur des übrigen  
s beibehalten.

Zum Abpipettieren wurden Pipetten benutzt,  
durch Auswägen mit destilliertem Wasser von  
C. revidiert waren. Damit dieselben die Tem-  
peratur von 25° C. beim Abpipettieren hatten,  
len sie schon stundenlang vorher in einen Glas-  
der gebracht, der sich in der einen Ecke des  
mostaten befand.

Da das Mitsaugen von Bodenkörper sehr leicht  
ommen kann, so bewährte sich, um dies zu ver-  
ern, folgende Vorrichtung: Ein kurzes flaschen-  
iges Glasrohr von ca. 5 mm Weite und 3  
t cm Länge (siehe nebenstehende Abbildung)  
e im oberen Teile mit etwas festgedrückter  
r Watte und im unteren Teile mit etwas  
Watte gefüllt. (Die lose Watte hält die  
eren Partikeln zurück, während die festge-  
kte Watte die Flüssigkeit vollständig von dem  
tuell mitgesaugten Bodenkörper befreit.) Der  
e Teil des Röhrchens wurde dann mittels eines  
en Gummischlauches an der Pipette befestigt.

Die genau abpipettierte Menge wurde dann in große Becher-  
r laufen lassen und mit der nötigen Quantität Wasser zersetzt.

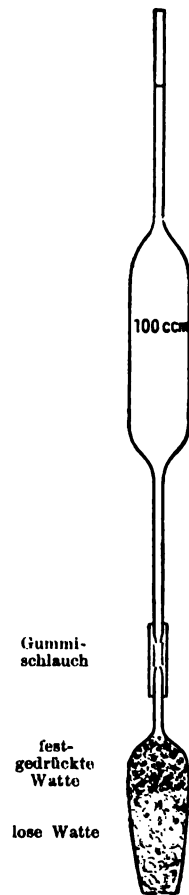


Fig. 1.

Das verwendete Wasser war wiederholt destilliert und nachher gut ausgekocht. Die Filtration und das Sammeln der Niederschläge sowie das Trocknen der letzteren geschah in Goochziegeln durch-Asbest.

Am besten eignet sich der feinfaserige Asbest<sup>1</sup> hierzu.

Der Gehalt der abfiltrierten Flüssigkeit an lösendem Salze wurde tritrimetrisch bestimmt. —

Es wurden auf diese Weise die Löslichkeiten bestimmt von:

Jodsilber in Silbernitrat

Bromsilber „ „

Chlorsilber „ „

Cyansilber „ „

Rhodansilber „ „

Jodsilber in Jodkalium

Bromsilber in Bromkalium

(Chorsilber in Chlorkalium)

Rhodansilber in Rhodankalium.

### Bildung komplexer Kationen.

#### Löslichkeitsbestimmung von Jodsilber in Silbernitrat.

Trägt man Jodsilber in konz. heißer Silbernitratlösung ein, so ballt sich das Jodsilber zu kompakten Massen zusammen und bedeckt sich oberflächlich mit einer Schicht von weißlichen Krystallen. Wahrscheinlich bestehen diese Krystalle aus dem Doppelsalze  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ . Rührt man die Masse mit einem Glasstabe gut durcheinander, so löst sich das Jodsilber mit den daran haftenden Krystallen allmählich auf und man erhält eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Fährt man mit dem Eintragen von Jodsilber weiter fort, so schmilzt dasselbe am Boden des Gefäßes zu einer blafsgelben Flüssigkeit von öllartiger Beschaffenheit, welche mit der darüber stehenden wässrigen Lösung zwei scharf getrennte Schichten bildet. Schüttelt man diese beiden Schichten kräftig durcheinander, so emulgieren sie sich zu einer schmutziggelben Flüssigkeit, die sich in kurzer Zeit wieder in die beiden scharf getrennten Schichten teilt. Gießt man die obere farblose Schicht rasch vorsichtig ab und läßt sie langsam erkalten, so krystallisieren farblose spitze Krystallnadeln heraus, während die öllartige Schicht zu einer schmutzig-

<sup>1</sup> TH. PAUL, *Zeitschr. anal. Chem.* 31.

gelblichen krystallinischen Masse erstarrt. Die ölige Phase ist jedenfalls als eine Lösung von  $\text{AgNO}_3$ , Wasser und Komplexsalz in Jodsilber aufzufassen, dessen Schmelzpunkt dadurch unter  $100^\circ$  (von  $527^\circ$ !) erniedrigt ist.

Gelöst wurden 85.0 g Silbernitrat zu 90 ccm Lösung (ca. 5 fach normal) und darin unter Erwärmen Jodsilber eingetragen, und zwar so lange, bis sich die ölartige Flüssigkeit gerade in Spuren zu bilden begann. Läßt man dann langsam erkalten, so zeigt sich folgende eigentümliche Erscheinung: Zuerst erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei; kühlt sich die Masse weiter ab, so zerfällt ein Teil der Krystalle anscheinend wieder und über den restierenden Krystallen steht eine farblose Flüssigkeit.

Ich untersuchte sowohl die Krystalle des Krystallbreies, als auch die anderen Krystalle, fand aber, daß die chemische Zusammensetzung bei beiden dieselbe war.

Da sich frisch bereitetes noch feuchtes Jodsilber in der Silbernitratlösung rascher und besser löst als trockenes Jodsilber, so ist es von Vorteil, nur ersteres zur Lösung zu verwenden.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf ein Filter gebracht, mittels der Saugpumpe abgesaugt, auf einem unglasierten Porzellanteller mittels Filtrierpapier geprefst und dann bis zum konstanten Gewicht zuerst bei  $50^\circ \text{C}$ . und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Hierbei stellte sich heraus, daß das Salz kein Krystallwasser enthält, da der Gewichtsverlust beim Trocknen gering war. Zum Beispiel:

Das Gewicht des Salzes betrug:

vor dem Trocknen 3.2520 g;  
nach dem Trocknen 3.2132 g;  
also Gewichtsverlust 0.0388 g = 1.2 %.

Enthielte das Salz eine Molekel Krystallwasser, so hätte ein Gewichtsverlust von 3.5 % eintreten müssen. Dieser kleine Gewichtsverlust von 1.2 % ist auf die anhängende Mutterlauge zurückzuführen. Eine genau gewogene Menge des Salzes wurde dann mit Wasser zersetzt und die beiden Komponenten bestimmt, und zwar, wie schon angegeben, das ausgeschiedene Jodsilber im Goochtiiegel gewogen, während das in Lösung befindliche Silbernitrat mittels  $\frac{1}{1}$ -normaler Chlornatriumlösung und Kaliumchromat als Indikator bestimmt wurde. Auf diese Weise wurden verschiedene Analysen

ausgeführt, um die genaue Zusammensetzung des Doppelsalzes zu ermitteln. Alle Analysen ergaben die Formel

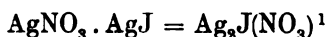


Zum Beispiel:

Angewandt wurden 2.6940 g Doppelsalz, welche mit der hinreichenden Menge Wasser zersetzt 1.0078 g = 4.29 Millimol Jodsilber gaben. Verbrauch wurden zur Fällung des Silbernitrats als Chorsilber 9.69 ccm  $\frac{1}{1}$ -normaler Chlornatriumlösung, die angewandte Substanz enthielt also 9.69 Millimol, im Komplexsalz ist daher das Verhältnis  $\text{AgJ} : \text{AgNO}_3 = 4.29 : 9.69 = 1 : 2.25$ , oder rund 1 : 2. Der Überschufs an Silbernitrat läfst sich leicht erklären, da sich die Doppelsalzkrystalle nur sehr schwierig gänzlich von der stark  $\text{AgNO}_3$ -haltigen Mutterlauge befreien lassen. Bei anderen nach derselben Methode ausgeführten Analysen des Doppelsalzes wurden als Verhältniszahlen für  $\text{AgJ} : \text{AgNO}_3$  gefunden: 1 : 1.99, 1 : 2.09, 1 : 2.13. Die Formel des Doppelsalzes ist also  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ .

Setzt man zu der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung des Doppelsalzes Wasser in kleinen Portionen zu, so trübt sich die Flüssigkeit und es fällt das Doppelsalz aus, welches sich in Form von kleinen farblosen Kryställchen (schuppenartig) zu Boden setzt. Diese Ausfällung des Doppelsalzes auf weiteren Zusatz von Wasser dauert so lange, bis die Flüssigkeit ca. 0.75fach normal an Silbernitrat ist. Dann beginnt das Ausfallen von Jodsilber, welches sich sofort durch eine gelbe Farbe bemerkbar macht. Aus dieser Erscheinung läfst sich schliessen, dafs sich noch ein anderes Doppelsalz mit gröfserem Silbernitratgehalt in der Lösung befindet, vielleicht von der Formel  $\text{Ag}_5\text{J}(\text{NO}_3)_4$ . Isoliert konnte dieses Doppelsalz nicht werden, da bei weiterem Eindampfen der Flüssigkeit sich ein Gemenge von Doppelsalzkrystallen mit Silbernitrat abschied.

Nimmt man statt der stark konzentrierten Silberlösung eine nur mäfsig konzentrierte, und sättigt letztere mit Jodsilber in der Siedehitze, so scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende, asbestartige, ganz kleine Krystallnadeln aus, welche die Zusammensetzung



<sup>1</sup> STÜRENBERG, *Arch. Pharm.* [2] 143, 12; SCHNAUSS, ebendas. [2] 82, 260; KREMER, *Pogy. Ann.* 92, 497.

haben. Zuerst gelang es mir nicht, dieses Doppelsalz zu finden, da ich mit zu konzentrierten Lösungen von Silbernitrat arbeitete, aus welchen sich immer das Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  abscheidet. Erst beim Zeichnen der Löslichkeitskurve, bei der nicht  $\text{AgJ}$ , sondern ein weißes Salz Bodenkörper war, wurde ich durch den Knick darauf aufmerksam, daß dieses Salz nicht immer das Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  gewesen sein kann.

Ich verwandte eine 1.5fach normale Silbernitratlösung, welche in der Siedehitze vollständig mit Jodsilber gesättigt wurde, worauf das Doppelsalz auskristallisierte. Angewandt wurden 0.4010 g Doppelsalz. Das gefundene Jodsilber betrug 0.2270 g = 0.967 Millimol. Verbraucht wurden zur Fällung des Silbernitrats 0.97 ccm  $\frac{1}{1}$ -normaler Rhodankaliumlösung, entsprechend 0.97 Millimol  $\text{AgNO}_3$ , so daß  $\text{AJ} : \text{AgNO}_3 = 0.967 : 0.97 = 1 : 1$ .

Es wurde nun die Zusammensetzung der Lösungen, bei welchen die Doppelsalze  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ag}_2\text{JNO}_3$  als Bodenkörper, als auch die, bei welchen Jodsilber als Bodenkörper zugegen war, bei verschiedenen Verdünnungen untersucht.

Macht man die Annahme, daß Silbernitrat und das Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  in gemeinsamer Lösung gleich stark dissoziiert sind, so kommt man zu der Formel:

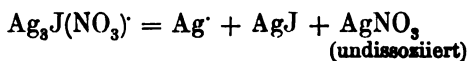
$$\frac{D \cdot \alpha_1}{[\text{AgNO}_3]^2 \cdot \alpha_2^2} = \frac{D}{[\text{AgNO}_3]^2 \cdot \alpha} = K_1,$$

worin D die durch Zersetzung gefundene Menge Doppelsalz, ausgedrückt in Millimol, bedeutet,  $\alpha_1$  den Dissoziationsgrad des Doppelsalzes,  $[\text{AgNO}_3]$  den Gehalt des Silbernitrats in Molen pro Liter und  $\alpha_2$  den Dissoziationsgrad desselben. Da aber diese Annahme weder theoretisch noch empirisch richtig ist, da die Dissoziation von einem binären und ternären Elektrolyten nie gleich ist (0.1  $\text{AgNO}_3$  ist z. B. zu 81.2 % und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  zu 67.5 % dissoziiert), so ist es nicht auffällig, daß man für  $K_1$  keine Konstante bekommt. Dagegen kann man annehmen, daß das Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  stufenweise dissoziiert ist, und daß die Dissoziation



ebenso groß ist, wie von  $\text{AgNO}_3$  in gleich konzentrierter Lösung.

Betrachten wir weiter die Dissoziation von  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)'$ , so ist:



$$\frac{[\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{Ag}'][\text{AgNO}_3]} = k_1 \cdot \text{AgJ} = K.$$

$[\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2] \cdot \alpha$  und  $\text{Ag}' = [\text{AgNO}_3] \cdot \alpha_1$ , wo in gemeinsamer Lösung beide  $\alpha$  einander gleich sind.<sup>1</sup>

$$[\text{AgNO}_3] \text{ (undissoziiert)} = [\text{AgNO}_3] (1 - \alpha),$$

folglich:

$$\frac{[\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2] \cdot \alpha}{[\text{AgNO}_3] \cdot \alpha_1 \cdot [\text{AgNO}_3] (1 - \alpha)} = K$$

oder

$$\frac{D}{[\text{AgNO}_3]^2 (1 - \alpha)} = K,$$

worin D die Menge des Jodsilbers, ausgedrückt in Mol,  $[\text{AgNO}_3]$  das gesamte Silbernitrat in Mol pro Liter nach Abzug von zwei Mol  $\text{AgNO}_3$  für ein Mol  $\text{AgJ}$ , und  $(1 - \alpha)$  den undissoziierten Teil des  $\text{AgNO}_3$  bedeutet. (Siehe umstehende Tabelle Spalte VI.)

Da das undissoziierte Silbernitrat nach dem Massenwirkungsgesetz an Konzentrationsproportional sein müßte dem Quadrat der Silberionenkonzentration, sollte auch der Ausdruck:

$$\frac{D}{[\text{AgNO}_3 - 2D]^2 \cdot \alpha^2} = K'$$

sein. Und in der That zeigt auch dieser Ausdruck angenäherte Konstanz, wie aus Spalte V der Tabelle unter  $K'$  ersichtlich ist.

Bei weiterer Erhöhung der Konzentration des Silbernitrats verschwand Jodsilber als Bodenkörper und es traten zuerst die Kristalle der Formel  $\text{Ag}_2\text{J}(\text{NO}_3)$  und bei höherer Konzentration die der Formel  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  auf; die Konzentration, bei der dies eintrat, wurde nicht direkt bestimmt, ist aber annähernd aus der Kurve ersichtlich. Die Interpolation ergibt, daß der Schnittpunkt der Kurven für  $\text{AgJ}$  und  $\text{Ag}_2\text{J}(\text{NO}_3)$  als Bodenkörper bei 25° C. bei einer Konzentration von ungefähr 0.7fach normal liegt.

<sup>1</sup> v. ENDE, Dissertation, Göttingen 1899.

**Bodenkörper Jodsilber.**

I	II	III	IV	V	IV
Mol AgNO <sub>3</sub> im Liter	Gramm AgJ im Liter	Mol AgJ im Liter D	100 α	K' · 10 <sup>5</sup>	K · 10 <sup>3</sup>
0.20	0.0680	0.000289	75.5	639	297
0.25	0.080	0.000340	72.7	415	200
0.30	0.091	0.000387	71.7	281	153
0.35	0.125	0.000532	70.5	252	151
0.40	0.167	0.000711	69.1	235	145
0.45	0.224	0.000954	68.0	232	149
0.50	0.299	0.00127	66.5	233	153
0.55	0.4	0.0017	65.8	238	166
0.60	0.528	0.00224	65.0	250	185
0.65	0.672	0.00286	64.0	260	152
0.70	0.850	0.00362	63.0	270	162

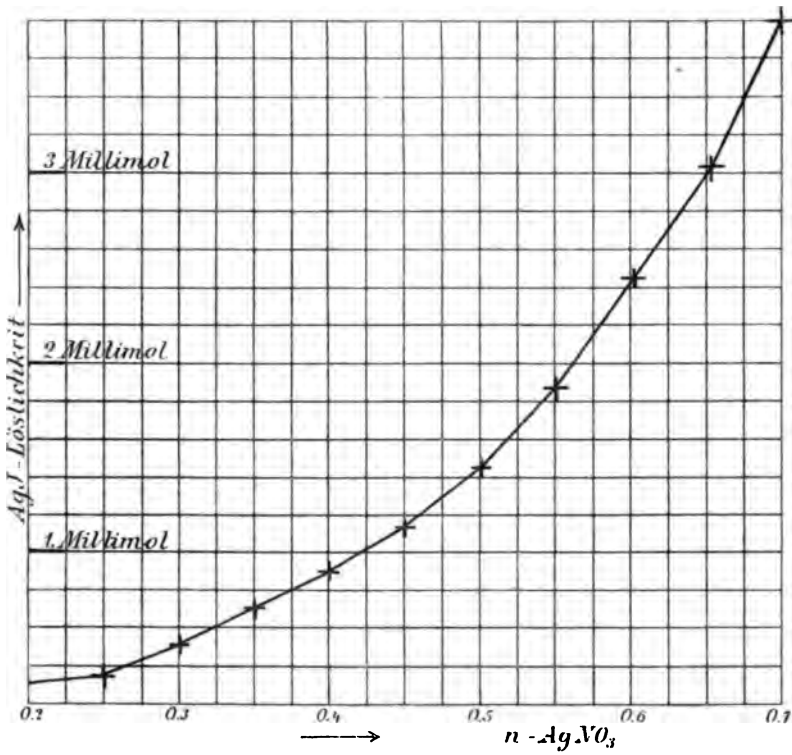


Fig. 2.

$$K' \text{ berechnet nach der Formel } \frac{D}{[\text{AgNO}_3 - 2D]^3 \cdot \alpha^2} = K'$$

$$K \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \frac{D}{[\text{AgNO}_3 - 2D]^2 (1 - \alpha)} = K.$$

Es wurden auch mehrere Löslichkeitsbestimmungen über diese Konzentration hinaus gemacht, wobei sich ergab, daß die Menge des gelösten Jodsilbers noch weiter mit der Konzentration des Silbernitrats steigt. Daraus ist, wie oben S. 168, zu schließen, daß sich in der Lösung noch ein oder mehrere andere Doppelsalze bilden, die auf eine Molekel Jodsilber mehr als zwei Molekeln Silbernitrat enthalten. Es wurden Versuche gemacht, auch für die in der Lösung enthaltenen höheren komplexen Salze Formeln zu ermitteln auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, doch sind die Verhältnisse zu komplizierter Art, als daß einwandfreie Ergebnisse zu erwarten wären.

Es sollen daher hier nur die experimentell ermittelten Zahlen angegeben werden.

Hervorzuheben ist, daß sich bei der Kurvenzeichnung ein zweiter Schnittpunkt bei der Konzentration von 2fach normal  $\text{AgNO}_3$  ergibt. Und in der That tritt in dieser Konzentration das Doppelsalz von der Formel  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  auf.

#### Bodenkörper Doppelsalz.

AgNO <sub>3</sub> - Gehalt in Mol im Liter	Gramm AgJ im Liter	Mol AgJ im Liter
5.9	85.0	0.362
4.69	53.2	0.227
4.055	40.0	0.170
3.75	33.2	0.141
3.115	22.7	0.0955
2.54	16.1	0.0678
2.04	10.9	0.0458
1.63	6.26	0.0267
1.215	3.08	0.0131

#### Elektrolyse des Doppelsalzes $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$ .

Da es von großem Interesse war, zu erfahren, wie sich eine Lösung des Doppelsalzes bei der Elektrolyse verhielt, d. h. welche



Bestandteile desselben zur Anode und welche zur Kathode wanderten, resp. dort abgeschieden wurden, so wurde das Doppelsalz

Gramm:

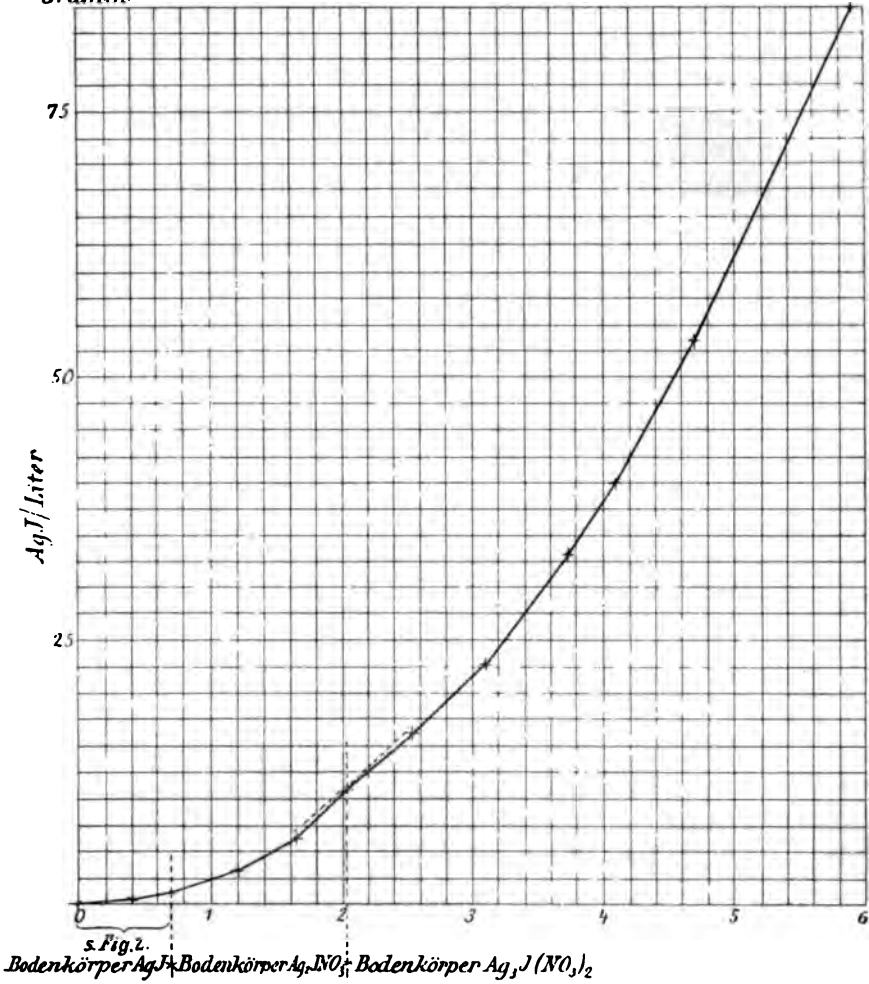


Fig. 3.

unter verschiedenen Versuchsbedingungen der Elektrolyse unterworfen. Am meisten interessierte es dabei zu erfahren, wie sich wohl das komplexe Ion ( $Ag_3J$ ) bei der Elektrolyse verhalten würde.

Ich bediente mich zu diesem Zwecke folgenden Apparates:

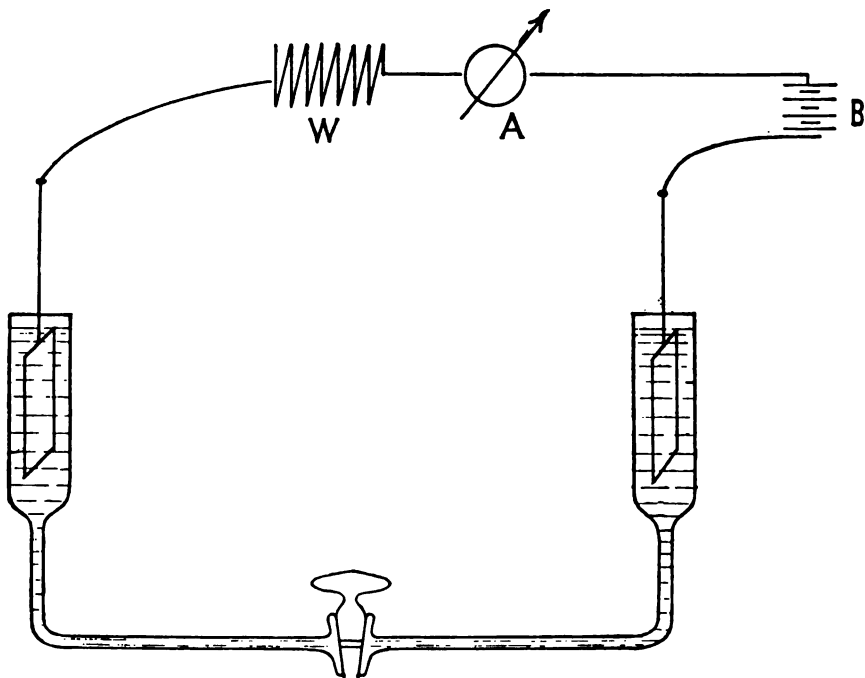


Fig. 4.

W. Regulierwiderstand.

A. Strommesser.

B. Batterie (10 Volt).

Das U-förmige Rohr bestand aus Glas, die beiden Schenkel hatten einen Durchmesser von ca. 1.5 cm und die Röhre, womit dieselben verbunden waren, einen inneren Durchmesser von ca. 2 mm. In der Mitte dieser Röhre befand sich ein eingeriebener Glashahn.

Als Elektroden wurden Silberelektroden von chemisch reinem Silber (99.99 %) benutzt, welche ca. 1 cm breit, 4 cm lang und 1 mm dick waren.

Um eine Vermischung der beiden Flüssigkeitsmengen in den Schenkeln durch Diffusion möglichst zu verhindern, ist es angezeigt, mit ganz geringen Stromstärken zu arbeiten. Das lästige Herabfallen von Silberkrystallen an der Kathode und von Silbersuperoxyd an der Anode, wodurch ebenfalls eine leichtere Vermischung der beiden Flüssigkeitssäulen bewirkt werden kann, verhindert man leicht, indem man die beiden Elektroden mit Watte oder Gazebeuteln umwickelt.

Ich stellte mir nun Doppelsalzlösungen von verschiedener Konzentration her und bestimmte deren Gehalt an Jodsilber und Silbernitrat auf die vorher bei den Löslichkeitsbestimmungen angegebene Methode.

Das reine Doppelsalz besitzt einen Schmelzpunkt, der zwischen 115 und 116° C. liegt. Setzt man aber etwas Wasser zu, und zwar so viel als zur klaren Lösung gerade erforderlich ist, so sinkt der Schmelzpunkt auf 65° C. Auch eine solch konzentrierte Lösung wurde der Elektrolyse unterworfen, und zwar derart, daß das U-förmige Rohr in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 70° C. konstant gehalten war, gesetzt wurde. Die Klemmenspannung betrug 10 Volt, die Stromstärke 0.02—0.08 Ampère, welche durch einen regulierbaren Vorschaltwiderstand konstant gehalten wurde. Die Dauer der Elektrolyse war verschieden; dieselbe schwankte je nach der angewandten Stromstärke zwischen 2 und 8 Stunden. Wenn genügend lange elektrolysiert war, wurde der Hahn in der Mitte der Röhre geschlossen und die beiden Flüssigkeitssäulen an der Anode und Kathode analysiert.

Hierbei zeigte sich nun, daß das Jodsilber (als Komplexion  $\text{Ag}_3\text{J}^-$  resp.  $\text{Ag}_3\text{J}'$ ) mit zur Kathode gewandert war, d. h. der Jodsilbergehalt war regelmässig an der Kathode gestiegen, an der Anode gefallen.

### Elektrolyse des Doppelsalzes ( $\text{AgJ}(\text{NO}_3)_2$ ).

#### I. Versuch.

Stromstärke 0.08 Amp.; Dauer 2 Stunden.

AgJ-Gehalt vor der Elektrolyse in 10 ccm	AgJ-Gehalt an der Kathode nach der Elektrolyse	AgJ-Gehalt an der Anode nach der Elektrolyse
0.2304	0.2340	0.2204

#### II. Versuch.

Stromstärke 0.03 Amp.; Dauer 8 Stunden.

10 ccm	10 ccm	10 ccm
0.661	0.671	0.6346

#### III. Versuch.

Stromstärke 0.03 Amp.; Dauer 9 Stunden.

20 ccm	20 ccm	20 ccm
1.3124	1.3426	1.2616

Auch das reine Doppelsalz, mit etwas Wasser versetzt und im Wasserbade geschmolzen, wurde elektrolysiert. Da sich ein Abpipettieren nur sehr schwierig bewerkstelligen liefs, wegen des raschen Erstarrens, so wurde von Anode und Kathode eine bestimmte Menge gewogen. Der AgJ-Gehalt war, wenn man die Annahme macht, dafs sich die spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeiten an der Anode und Kathode nicht sehr verändert haben, an der Kathode gestiegen um ca. 0.18 g, an der Anode gefallen um 0.265 g.

Nachdem dadurch gezeigt war, dafs das Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{J}(\text{NO}_3)_2$  in der That mit komplexen Ionen in der Lösung vorhanden war und dafs das Jodsilber ein Bestandteil des Kations ist, sollte geprüft werden, ob die anderen Silberhaloide ebenfalls Tendenz zur Bildung von Doppelsalzen mit Silbernitrat zeigen.

Nach der Theorie von ABEGG und BODLÄNDER mufste, weil Brom und Chlor stärkere Anionen sind als Jod, die Tendenz der Bildung komplexer Ionen bei ihnen geringer sein. Es wurden daher zunächst Versuche mit Bromsilber und Chlorsilber gemacht.

#### Löslichkeitsbestimmung von Bromsilber in Silbernitrat.

Die Löslichkeit von Bromsilber in Silbernitrat ist weit geringer als die von Jodsilber in Silbernitrat. Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung  $\text{AgNO}_3\text{AgBr}$  erwähnen schon KREMER und RISSE.<sup>1</sup>

Die Zusammensetzung desselben kann ich bestätigen; ich fand das Verhältnis  $\text{AgBr} : \text{AgNO}_3 = 1 : 1.01$ .

Bei einer Analyse wurden 0.6660 g Doppelsalz angewandt; die gefundene Menge Bromsilber ( $\text{AgBr} = 187.89$ ) betrug 0.3540 g = 1.88 Millimol. Verbraucht wurden zur Fällung des Silbers 1.90 ccm Normalrhodankaliumlösung, entsprechend 1.90 Millimol  $\text{AgNO}_3$ .

Das Salz bildet seidenglänzende, kleine, weifse Krystallnadeln, die sich am Lichte allmählich schwärzen und durch Wasser sofort in ihre Komponenten zerlegt werden. In 100 ccm einer 3fach normalen Silbernitratlösung waren nur 0.04 g Bromsilber gelöst enthalten. Bei stärkerem Verdünnen sank der Bromsilbergehalt rapide auf geringe Spuren zurück, weshalb von weiteren Analysen abgesehen wurde.

<sup>1</sup> KREMER, *Pogg. Ann.* 92, 497; RISSE, *Lieb. Ann.* 111, 39.

#### Löslichkeitsbestimmung von Chlorsilber in Silbernitrat.

Ein Doppelsalz durch Lösen von Chlorsilber in Silbernitratlösung darzustellen gelang nicht, da aus einer mit Chlorsilber in der Hitze gesättigten Silbernitratlösung fast reines Chlorsilber beim Erkalten ausfällt.<sup>1</sup>

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Silbernitrat ist auch gering, aber höher als die des Bromsilbers in Silbernitrat. In 100 ccm einer 3fach normalen Silbernitratlösung waren 0.08 g Chlorsilber gelöst enthalten. Bei weiterem Verdünnen der Lösung mit Wasser sank der Gehalt an Chlorsilber auch so rapide, daß nur noch Spuren nachgewiesen werden konnten.

#### Löslichkeitsbestimmung von Cyansilber in Silbernitrat.

Cyansilber löst sich reichlich in konz. Silbernitratlösung in der Wärme auf.<sup>2</sup> Filtriert man rasch die Lösung von dem ungelösten Cyansilber ab, so schießen beim Erkalten hübsche weisse, glänzende Krystallnadeln an. Dieselben sind an der Luft sehr beständig, schwärzen sich nicht am Lichte und lassen sich ohne Zersetzung mit Alkohol abwaschen. Ihre chemische Zusammensetzung ist  $2 \text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCN}$ .

Ich fand das Verhältnis von  $\text{AgCN} : \text{AgNO}_3 = 1 : 2.07$ .

Angewandt wurden 1.9410 g Doppelsalz, welche 0.5444 g = 4.06 Millimol Cyansilber ( $\text{AgCN} = 133.95$ ) enthielten. Zur Fällung des Silbernitrats wurden 8.4 ccm Normalrhodankaliumlösung verbraucht, entsprechend 8.4 Millimol  $\text{AgNO}_3$ .

Da sich die Krystalle beim Eintragen in Wasser sofort oberflächlich mit einer Schicht von Cyansilber überziehen, welches die weitere Einwirkung des Wassers verhindert, ist es angezeigt, um eine vollständige Zersetzung zu erzielen, längere Zeit zu erhitzen.

Wie oben schon angegeben, sind die Doppelsalzkrystalle bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig; dieselben zersetzen sich dagegen ungemein leicht beim Erwärmen. Schon bei einer Temperatur von  $90^\circ \text{C}$ . bräunen sie sich, resp. werden rotbraun, um bei höherer Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit zu schmelzen, welche letztere bei weiterem Erhitzen sich unter Entwicklung eines

<sup>1</sup> SCHNAUSS, *Arch. Pharm.* 82, 260; KREMER, *Pogg. Ann.* 92, 497; RISSE, *Lieb. Ann.* 111, 39.

<sup>2</sup> BLOXAM, *Chem. News* 50, 155.  
*Z. anorg. Chem.* XXV.

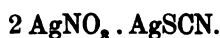
gelben Dampfes plötzlich explosionsartig zersetzt. Als Rückstand bleibt eine graue bis schwarzgraue Masse, die in Salpetersäure löslich ist.

Die Löslichkeit des Cyansilbers in verdünnter Lösung von Silbernitrat ist auch sehr gering. Eine 3fach normale Silbernitratlösung enthielt im Liter blofs 1.216 g = 0.0091 Mol Cyansilber gelöst.

#### Löslichkeitsbestimmung von Rhodansilber in Silbernitrat.

Auch Rhodansilber ist in konzentrierter Silbernitratlösung in der Hitze in beträchtlicher Menge löslich. Man findet zwar in DAMMER's Handbuch der anorg. Chemie II, 2 S. 825,<sup>1</sup> dafs nach ASCHOFF Rhodansilber in Silbernitrat unlöslich wäre, was ich aber als nicht richtig bezeichnen muß.

Beim Erkalten krystallisiert ein Doppelsalz in nadelförmigen, durchsichtigen Krystallen aus der Lösung aus, welche licht- und luftbeständig sind und mit Alkohol ohne erhebliche Zersetzung abgewaschen werden können. Die chemische Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist



Angewandt wurden 1.6458 g Doppelsalz. Die Menge des abgeschiedenen Rhodansilbers ( $\text{AgSCN} = 166$ ) betrug 0.5660 g = 3.41 Millimol. Verbraucht wurden zur Fällung des Silbernitrats 6.5 ccm Normalrhodankaliumlösung, entsprechend 6.5 Millimol  $\text{AgNO}_3$ , so dafs  $\text{AgSCN} : \text{AgNO}_3 = 3.41 : 6.5 = 1 : 1.91$ .

Eine andere Analyse ergab die Verhältniszahl 1 : 1.98.

Da die Krystalle vorher mit Alkohol abgewaschen waren, läfst sich ein Verlust an Silbernitrat leicht erklären. Auch diese Doppelsalzkryrstalle überziehen sich beim Eintragen in Wasser oberflächlich sofort mit einer Schicht von Rhodansilber, welches ein weiteres rasches Einwirken und Zersetzen derselben verhindert, weshalb man gut thut, dieselben auch zur vollständigen Zersetzung längere Zeit mit dem Wasser zu erhitzen.

Beim Erwärmen verhält sich dieses Doppelsalz genau so wie das Doppelsalz  $2 \text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCN}$  und bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich explosionsartig. Als Rückstand bleibt eine gelbliche und schwarze Masse, die sich beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auflöst.

<sup>1</sup> Leider war es mir nicht möglich, mich in den Besitz der Abhandlung von ASCHOFF zu setzen.

Die Löslichkeit des Rhodansilbers betrug im Liter einer 3fach normalen Silbernitratlösung 0,432 g = 0,0026 Mol. Beim weiterem Verdünnen sank der Gehalt an Rhodansilber rasch auf Spuren zurück.

Vergleicht man die bei gleicher 3 normal-Konzentration von Silbernitrat gelösten Mengen von Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber, Cyansilber und Rhodansilber, so ergibt sich, daß die Reihenfolge der absoluten Löslichkeiten die folgende ist (25,2° C.):

1. Jodsilber	9.4 Millimol/Liter
2. Cyansilber	9.1
3. Chlorsilber	5.6
4. Rhodansilber	2.6
5. Bromsilber	2.13

#### Bildung komplexer Anionen.

Es ist bekannt, daß das Cyansilber sehr leicht ein Bestandteil eines komplexen Anions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  wird. Es war zu erwarten, daß auch die anderen unlöslichen Silbersalze mit ihren Anionen komplexe Anionen bilden würden.

Es sollte durch die nachfolgenden Untersuchungen die Tendenz der unlöslichen Silbersalze, in komplexe Anionen einzutreten, verglichen werden.

#### Löslichkeitsbestimmung von Jodsilber in Jodkalium.

Die Löslichkeit von Jodsilber in konz. Jodkaliumlösung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche, während in der Siedehitze große Mengen mit Leichtigkeit gelöst werden. Es sind zwei Doppelsalze bekannt, und zwar von der Zusammensetzung  $\text{KJ} \cdot \text{AgJ}$  und  $2 \text{KJ} \cdot \text{AgJ}$ .<sup>1</sup>

Auch mir gelang es, beide darzustellen; ich fand folgende Verhältniszahlen für ihre Zusammensetzung:

1. Angewandt wurden 3,1700 g Doppelsalz;  
 Gefundenes Jodsilber = 1,8684 g = 7,96 Millimol;  
 Verbrauchte ccm  $\frac{1}{10}$  Silbernitratlösung 7,85 ccm = 7,85 Millimol  
 KJ, also  $\text{AgJ} : \text{KJ} = 7,96 : 7,85 = 1 : 0,986$ .

<sup>1</sup> BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.* **34**, 377.

2. Angewandt wurden 0.8396 g;

Gefundenes Jodsilber = 0.3638 g = 1.55 Millimol.

Verbrauchte ccm  $\frac{1}{1}$  Silbernitratlösung 3.1 ccm = 3.1 Millimol  
 KJ, also AgJ : KJ = 1.55 : 3.1 = 1 : 2.

Das Doppelsalz KJ.AgJ bildet eine weisse asbestartige Masse, welche sehr hygroskopisch ist und an der Luft unter Abscheidung von Jodsilber zerfließt. Das Doppelsalz 2KJ.AgJ bildet nadel-förmige, farblose Krystalle, die sich allmählich an der Luft gelblich färben, und zwar offenbar ebenfalls infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften, die sie in hohem Maasse besitzen.

Das durch Verdünnen mit Wasser aus den Lösungen ausgefällte Jodsilber ist so fein verteilt, daß es nicht möglich ist, dasselbe klar zu filtrieren. Selbst durch längeres Kochen und mehrtägiges Stehenlassen setzt es sich nicht zu Boden. Erst auf Zusatz einer kleinen Menge Ammoniumnitrat klärt sich die Flüssigkeit, indem sich das Jodsilber zusammenballt und zu Boden setzt, worauf sich klar abfiltrieren läßt. Das in Lösung befindliche Jodkalium wurde mit  $\frac{1}{1}$ -normaler Silbernitratlösung titriert, und zwar so, daß das Silbernitrat im Überschufs zugesetzt wurde. Man versetzt dann mit Ferriammoniumsulfatlösung und titriert mit Rhodankaliumlösung zurück.

Die Löslichkeit des Jodsilbers in Jodkaliumlösung von verschiedener Konzentration ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

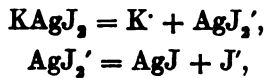
Löslichkeit von Jodsilber in Jodkaliumlösungen.

(Siehe Figur 5, S. 185.)

KJ-Gehalt in Mol im Liter	AgJ-Gehalt im Liter g	Mol AgJ im Liter
1.937	46.42	0.198
1.6304	24.01	0.102
1.482	15.46	0.0658
1.406	12.55	0.0535
1.018	3.47	0.0148
1.008	3.32	0.0141
0.734	1.032	0.0044
0.586	0.512	0.00218
0.335	0.0853	0.000363



Nehmen wir an, daß das Salz  $KAgJ_2$  in der Lösung vorhanden sei, so müßte dieses folgende elektrolytische Dissoziation erleiden:



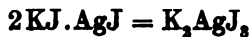
also sollte folgende Konstanz herrschen:

$$\frac{[AgJ_2]}{[AgJ] \cdot [J]} = K.$$

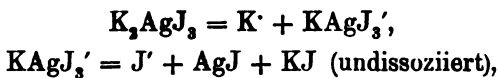
Nun ist  $AgJ$  Bodenkörper, seine Konzentration also konstant. Weiter ist  $[AgJ_2] = \alpha D$ , wenn  $\alpha$  den Dissoziationsgrad,  $D$  die Gesamtmenge des in Lösung befindlichen Doppelsalzes, also diejenige des gelösten  $AgJ$ , bedeutet, die in der zweiten und dritten Spalte der vorstehenden Tabelle angegeben ist. Ferner ist  $[J'] = \alpha_1 [KJ]$ , wenn  $\alpha_1$  den Dissoziationsgrad,  $[KJ]$  die Menge des nicht als Doppelsalz in Lösung befindlichen Jodkaliums bedeutet, also  $[KJ] - D$ , wenn wir unter  $KJ$  die erste Spalte der vorstehenden Tabelle verstehen. Sind nun die beiden  $\alpha$ -Werte in der gemeinsamen Lösung als gleich anzusehen, so wird aus der obigen Gleichung

$$\frac{D}{[KJ] - D} = K_1.$$

Nehmen wir an, daß hauptsächlich das zweite Doppelsalz in der Lösung ist von der Formel



und dieses sei stufenweise dissoziiert in



dann ist:

$$\frac{[KAgJ_3]}{[J][KJ][AgJ]} = K.$$

Nimmt man wieder an, daß beide  $\alpha$  gleich sind,  $[AgJ]$  als Bodenkörper konstant ist, so ist diesmal:

$$\frac{D}{([KJ] - 2D)^2 (1 - \alpha)} = K_2.$$

Eine Konstante ergibt sich für keinen von beiden Ausdrücken; man würde nur angenäherte Konstanz erhalten, wenn man annähme, daß mit einem AgJ etwa  $3\frac{1}{2}$  KJ verbunden sind. Daraus läßt sich schließen, daß in der Lösung mehrere komplexe Salze neben einander vorhanden sind, deren Zusammensetzung sich aus den Löslichkeitsbestimmungen nicht mit Sicherheit ermitteln läßt.

#### Löslichkeitsbestimmung von Bromsilber in Bromkalium.

Bromsilber löst sich bei Zimmertemperatur nicht sehr stark in konz. Bromkaliumlösung auf, beim Erhitzen dagegen findet reichliche Auflösung zu einer farblosen Flüssigkeit statt. Läßt man langsam erkalten, so krystallisiert aus der Lösung ein Gemenge von teils farblosen, teils gelb gefärbten Krystallen aus.

Hat man die Lösung in der Hitze mit Bromkalium gesättigt, so krystallisiert beim Erkalten zuerst farbloses Bromkalium aus und von einem gewissen Moment ab fallen gelb gefärbte Krystalle aus.

Durch fraktioniertes Krystallisierenlassen wurden beide Salze, das farblose und das gelb gefärbte, getrennt und unter dem Mikroskop untersucht, wobei sich ergab, daß das farblose Salz fast reines Bromkalium, während das gelb gefärbte ein Gemisch von Bromkalium mit Bromsilber war. Das gelb gefärbte Salz stellt unter dem Mikroskop Krystalle dar, die teils farblos, teils durch eingelagertes Bromsilber gelb sind. Löste man die farblosen Krystalle in Wasser, so entstand eine fast klare und nur ganz wenig opalisierende Flüssigkeit (fast reines Bromkalium), während das gelb gefärbte Salz einen dicken, gelben Niederschlag von Bromsilber gab. Ich schloß daraus, daß das gelb gefärbte Salz aus Bromkaliumkrystallen bestand, in welche Bromsilber mechanisch eingelagert war.

Es war also nicht möglich, ein Doppelsalz in fester Form zu gewinnen; dahingegen kann man als sicher annehmen, daß es in Lösung vorhanden ist, denn eine konz. Lösung von Bromsilber in Bromkalium zersetzt sich auf Zusatz von Wasser in ihre Komponenten.

Die Löslichkeit des Bromsilbers in Bromkaliumlösung von verschiedener Konzentration ist aus der Tabelle ersichtlich.

Das in Lösung befindliche Bromkalium wurde, wie beim Jodkalium angegeben, bestimmt.

Löslichkeit von Bromsilber in Bromkalium.

(Siehe Figur 5, S. 185.)

Mol KBr im Liter	Gramm AgBr im Liter	Mol AgBr im Liter
4.864	26.44	0.140
4.44	17.95	0.0955
4.18	13.50	0.0718
3.68	7.50	0.0898
2.81	2.34	0.0124
2.76	2.20	0.0117

Löslichkeitsbestimmung von Chlorsilber in Chlorkalium.

Chlorsilber löst sich in der Siedehitze in konz. Chlorkaliumlösung in kleinen Mengen auf.<sup>1</sup> Beim Erkalten fällt Chlorkalium, gemengt mit Chlorsilber, aus. Ein Doppelsalz darzustellen gelang nicht. Eine vierfach normale Chlorkaliumlösung enthielt im Liter 0.00637 Mol = 0.915 g AgCl gelöst.

Löslichkeitsbestimmung von Rhodansilber in Rhodankalium.

Trägt man in eine bei Zimmertemperatur mit Rhodankalium gesättigte Lösung unter Erwärmen Rhodansilber ein, so löst sich letzteres in reichlicher Menge darin auf. Läßt man langsam erkalten, so krystallisieren farblose, glänzende Blättchen aus der Lösung heraus. HULL<sup>2</sup> fand für dieses Doppelsalz die Formel KCNS.AgCNS.

Auch ich fand dieselbe Zusammensetzung.

Angewandt wurden 10.5032 g Doppelsalz:

Gefundenes Rhodansilber 6.5234 g (AgCNS = 166) = 39.3 Millimol.

Verbrauchte Kubikzentimeter Silbernitrat  $\frac{1}{1}$ -n 40 ccm = 40 Millimol KCNS, also AgCNS:KCNS = 39.3:40 = 1:1.02.

Übergießt man die Krystalle mit Wasser, so zersetzen sie sich oberflächlich unter Abscheidung von Rhodansilber, welches letzteres die Krystalle vor raschem weiteren Zerfall schützt, indem es das

<sup>1</sup> WETZLAR, *Schweiggers Journ. Chem. Phys.* 51, 37.

<sup>2</sup> HULL, *Lieb. Ann.* 76, 98.

Eindringen von Wasser verhindert. Man thut deshalb gut, um eine rasche und möglichst vollständige Zersetzung zu erzielen, längere Zeit zu erhitzen.

Kochend heißer 95%iger Alkohol zersetzt die Krystalle oberflächlich, ebenso absoluter Alkohol. Beide lösen, wenn auch nur in geringen Mengen, das Doppelsalz auf; beim Verdunsten scheidet es sich in kleinen Krystallen ab. Verdünnt man eine klare, nicht zu konzentrierte Lösung des Doppelsalzes mit Wasser, so bleibt die Lösung einige Augenblicke klar, worauf erst die Abscheidung von Rhodansilber beginnt. Dieses Rhodansilber ist krystallinisch und setzt sich sofort zu Boden.

Die Löslichkeit des Rhodansilbers in Rhodankaliumlösung von verschiedener Konzentration ist aus nachfolgender Tabelle ersichtlich.

Löslichkeit von Rhodansilber in Rhodankalium.

(Siehe Figur 5, S. 185.)

Mol KCNS im Liter	Gramm AgCNS im Liter	Mol AgCNS im Liter
1.25	22.34	0.134
1.20	19.93	0.120
1.12	16.18	0.0975
1.066	14.10	0.0850
0.826	2.80	0.0168
0.573	2.06	0.0124

**Schluss.**

Vergleicht man die absoluten Löslichkeiten der verschiedenen Halogensilberverbindungen in den entsprechenden Alkalisalzen, so ergibt sich die größte Löslichkeit für Cyansilber, eine weit kleinere für Rhodansilber, dann folgen der Reihe nach Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber. Es ist dies dieselbe Reihenfolge, in der auch sonst die fünf Anionen bei der Bildung komplexer Anionen auftreten. Dagegen ist bei der Bildung komplexer Kationen die Reihenfolge eine andere. Zwar zeigt auch hier von den drei Halogenen das Jodsilber die größte Neigung zur Komplexbildung, dagegen stehen Cyansilber und Rhodansilber dem Jodsilber jedenfalls nach.

Aufbauend ist es mit dem Bromsilber nicht möglich, die Löslichkeit des Chlorsilber zu bestimmen, da die Löslichkeit des Chlorsilber, Chlorsilber, Bromsilber ist, wenn man hier die Löslichkeit

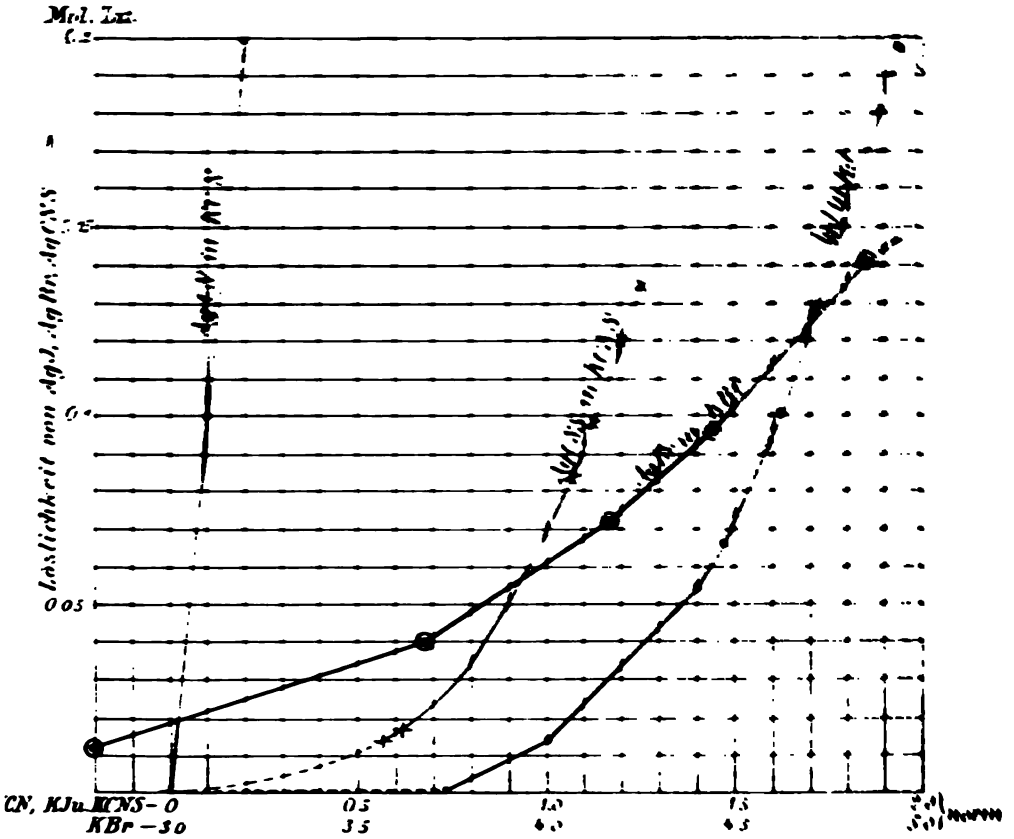


Fig. 5.

Löslichkeiten in Betracht zieht. Eine genauere Überlegung lehrt jedoch, dass man zur Beurteilung der Elektroaffinität die Konzentration des anzulagernden Komplexes berücksichtigen muss. Denn eine bestimmte Affinitätskraft vermag natürlich einer konzentrierten Lösung eine größere Menge Molekeln zu entziehen, als einer verdünnten, da der Energiegehalt der ersteren größer ist als der der letzteren. Bezeichnet man nämlich die Konzentration der addierenden Einzelionen mit E, die des zu addierenden Neutralteiles (Halogensilber) mit N und die des entstehenden Komplexions E<sub>p</sub>N mit D, so ist nach dem Massenwirkungsgesetze

$$k \cdot E^p \cdot N = D,$$

worin die Konstante  $k$  das Maß für das Additionsbestreben der Komponenten des Komplexes ( $1/k$  sein Dissoziationsbestreben) bildet. Wählt man zum Vergleich identische Konzentrationen der Einzelionen (also  $\text{AgNO}_3$ ) und sind die Komplexionen vom gleichen Typus ( $p$  gleich), so wird also

$$k = \frac{D}{N}.$$

Nun ist bei unseren zu vergleichenden Neutralteilen die Konzentration  $N$  gegeben durch ihre Löslichkeit in Wasser, welche also für  $N$  einzusetzen ist, während  $D$  die oben gefundene Löslichkeit in  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (streng genommen vermindert um das sehr kleine  $N$ ) bedeutet. Es kommt daher bei der Beurteilung der Elektroaffinität nicht die absolute ( $D$ ), sondern die relative Löslichkeit  $\left(\frac{D}{N}\right)$  in Betracht, d. h. das Verhältnis aus der Löslichkeit durch die Löslichkeit in reinem Wasser.

Berechnet man die relativen Löslichkeiten danach, so wird die Reihenfolge eine andere, und zwar ist dann dieselbe in Übereinstimmung mit der ABEGG-BODLÄNDER'schen Theorie:  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ . Da mir die Löslichkeit von  $\text{AgCNS}$  in reinem Wasser nicht zur Verfügung stand, war es leider nicht möglich, die Reihenfolge derselben zu bestimmen.

Nach GOODWIN<sup>1</sup> betragen die Löslichkeiten in reinem Wasser von 25° für

$$\text{Jodsilber} = 1.0 \cdot 10^{-8},$$

$$\text{Bromsilber} = 6.6 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{Chlorsilber} = 1.25 \cdot 10^{-6},$$

nach MORGAN<sup>2</sup> bei 17.5° Cyansilber =  $3.2 \cdot 10^{-7}$ .

Die relativen Löslichkeiten betragen danach

$$\text{für Jodsilber} = \frac{0.0894}{1 \cdot 10^{-8}} = 8.9 \cdot 10^6,$$

$$\text{für Bromsilber} = \frac{0.00213}{6.6 \cdot 10^{-7}} = 3.2 \cdot 10^3,$$

$$\text{für Chlorsilber} = \frac{0.0056}{1.25 \cdot 10^{-6}} = 4.5 \cdot 10^3$$

$$\text{für Cyansilber} = \frac{0.0091}{3.2 \cdot 10^{-7}} = 2.8 \cdot 10^4.$$

<sup>1</sup> GOODWIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 645. 646 (1894).

<sup>2</sup> MORGAN, *Ebbend.* 17, 533 (1895).

d. h. die Löslichkeit von Jodsilber in Silbernitrat ist um  $8.9 \cdot 10^6$  mal gröfser als in reinem Wasser, die des Bromsilbers 3200 mal und die des Chlorsilbers 450 mal gröfser. Demnach verhielte sich das Additionsbestreben  $k_J$  von AgJ zu demjenigen  $k_{Br}$  von AgBr und dem  $k_{Cl}$  von AgCl gegen Ag-Ionen:

$$k_J : k_{Br} : k_{Cl} = 2225 : 11 : 5.1 = 445 : 2 : 1.$$

AgCN würde sich zwischen das Jodid und Bromid einreihen, doch bringt die andersartige Bestimmung seiner Wasserlöslichkeit, die auch für andere Temperatur gilt, Unsicherheit in diese Einreihung, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dafs die Additionskonstante des AgCN die des AgJ übertrifft.

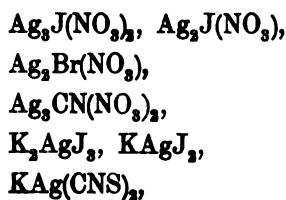
Die Berechnung der relativen Löslichkeiten der Halogensilberverbindungen in den betreffenden Alkalisalzen war nicht ausführbar, da die untersuchten Lösungen von zu verschiedener Konzentration sind, doch ist aus den gefundenen Zahlen zu vermuten, dafs die Reihenfolge der relativen Löslichkeiten die gleiche ist, wie diejenige der absoluten Löslichkeiten.

### Zusammenfassung.

1. Die Doppelsalze der Silberhalogenverbindungen mit Silbernitrat und mit den Halogenalkalisalzen existieren nicht nur in fester Form, sondern auch in Lösung, wie aus der stattfindenden Siedepunkt erniedrigung und der annähernden Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes hervorgeht.

2. Bei den Doppelsalzen mit  $AgNO_3$  wandert das Halogensilber als Neutralteil eines komplexen Kations bei der Elektrolyse zur Kathode.

3. Die Existenz folgender Doppelsalze (in fester Form) wurde bestätigt:



und neu gefunden das Doppelsalz:



4. Die von ABEGG und BODLÄNDER aufgestellte Theorie über den Zusammenhang von Elektroaffinität und Komplexbildung steht im besten Einklange mit den hier beobachteten Verhältnissen.

*Institut für physikalische Chemie, Göttingen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1900.

---



## Über das Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe.

Von

W. v. KOWALEVSKY.

Eine Untersuchung der wässrigen Zinnchloridlösung<sup>1</sup> hatte ergeben, daß sich  $\text{SnCl}_4$  mit Wasser zu einem Gleichgewichtszustand zersetzt, in welchem neben den Zersetzungsprodukten beträchtliche Mengen  $\text{SnCl}_4$  unverändert blieben. Gleichzeitig angestellte quantitative Versuche zeigten im Unterschied dazu, daß bei  $\text{SnBr}_4$  und noch mehr  $\text{SnJ}_4$  die Zersetzung erheblich weiter oder nahezu vollständig vor sich ging. Dies entspricht auch vollkommen der verschiedenen Natur der drei Halogene, von denen die Atomaffinität<sup>2</sup> am größten bei Chlor ist und zum Jod abnimmt. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie die dem Sn entsprechenden Halogenverbindungen sich in Bezug auf ihre Wasserzersetzung verhielten. Zu diesem Zweck habe ich zunächst einige Messungen mit dem Titan-tetrachlorid angestellt.  $\text{TiCl}_4$  wurde nach PFORDTEN<sup>3</sup> dargestellt, bei  $133^\circ$  fraktioniert und bildete eine farblose Flüssigkeit, welche sich an feuchter Luft zersetzt und mit  $\text{TiO}_2$  überzieht.

Eine Lösung von 10.297 g  $\text{TiCl}_4$  in 100 ccm Wasser = 0.543 n bildet sofort einen voluminösen Niederschlag unter viel heftigerer Reaktion als bei  $\text{SnCl}_4$ . Die spezifische Leitfähigkeit möglichst schnell nach der Mischung betrug bei  $18^\circ\text{K} = 0.306$ .<sup>4</sup> Dieser Niederschlag löst sich bei Zimmertemperatur vollständig auf, ohne daß die Leitfähigkeit sich doch änderte.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 1.

<sup>2</sup> ABEGG u. BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20, 453, insbes. 459.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* 237 (1887).

<sup>4</sup> In den neuen Kohlrauschseinheiten.

Auch nach 240stündigem Stehen bei Zimmertemperatur blieb die Leitfähigkeit dieselbe. Nach 15 Tagen war eine kleine Trübung entstanden und beim Schütteln der Flüssigkeit bildet sich wieder ein stark voluminöser Niederschlag. Da die Leitfähigkeit abermals ungeändert blieb, so darf man schliessen, dass die Titansäure als Niederschlag oder in kolloider Lösung die Leitfähigkeit gleich stark beeinflusst.

Die beobachtete Leitfähigkeit liegt so weit unterhalb der für vollständige Zersetzung zu erwartenden, dass man auf das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes schliessen darf; dies wird bestätigt durch den folgenden Versuch: Die klare Lösung von der Leitfähigkeit  $k = 0.306$  wurde in zugeschmolzenem Rohre bei  $150^\circ$  während 10 Stunden erhitzt, wobei sich ein kompakter Niederschlag absetzt. Die spezifische Leitfähigkeit der klaren Flüssigkeit fand sich dann bei  $18^\circ$  zu  $k = 0.518$ , was einer  $2.07\ n$  Salzsäure entspricht, während das gesammte gelöste  $\text{TiCl}_4$  eine  $2.17\ n$  HCl ergeben kann. Die Zersetzung ist demnach durch die Erhitzung erst vollständig geworden. Die Lösung änderte in Berührung mit dem Niederschlag in 48 Stunden ihre Leitfähigkeit nicht; man muss also schliessen, dass die Reaktion  $\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{HCl} = \text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  sehr langsam vor sich geht, wenn wirklich die oben beobachtete Leitfähigkeit  $0.306$  einem Gleichgewichtszustand entsprach. Die Lösung  $0.543\ n$   $\text{TiCl}_4$  (spezifische Leitfähigkeit  $k = 0.306$ ) ergab nach Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volum  $k = 0.175$ , d. h. wie eine  $0.504\ n$  HCl. Die Lösung ändert ihre Leitfähigkeit bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, dagegen bildet sich beim Sieden am Rückflusskühler ein Niederschlag und bei  $18^\circ$  findet sich  $k = 0.276$  entsprechend einer  $0.91\ n$  HCl. Da  $1.08\ n$  HCl sich bei vollständiger Zersetzung bilden kann, so ist auch hier dieser Endzustand nahezu<sup>1</sup> erreicht. Um den Einfluss eines Säurezusatzes kennen zu lernen, wurde zu  $20.86\ \text{g}$   $\text{TiCl}_4$  so viel  $2.04\ n$  HCl zugesetzt, dass die Lösung  $200\ \text{ccm}$  einnahm.

Diese Lösung war also  $0.55\ n$   $\text{TiCl}_4$  + ca.  $2.00\ n$  HCl. Die letztere Zahl ist nur annähernd, da das für die Lösung gebrauchte HCl-Volum, welches von der Volumänderung beim Mischen erheblich abhängt, nicht genau bestimmt wurde. Es bildete sich hier beim Mischen wiederum ein starker Niederschlag, der auch beim Stehen

---

<sup>1</sup> Wahrscheinlich vollständig, da die in der Lösung befindliche Titansäure die Leitfähigkeit sicher etwas verringert.

sich wieder auflöste. Innerhalb 240 Stunden blieb die Leitfähigkeit konstant  $k = 0.55$ , was etwa  $2.31 n$  HCl entspricht. Nach dem Erhitzen im Rohre wird  $k = 0.742$  bei  $18^\circ$  entsprechend  $4.44 n$  HCl, so daß die Zersetzung wiederum vollständig ist, es hatte sich ebenfalls ein starker Niederschlag abgeschieden. Die unerhitzte Lösung von  $0.55 n$   $TiCl_4$  mit  $2 n$  HCl ( $k = 0.55$ ) ergab bei Verdünnen auf das doppelte Volum eine klare Lösung ( $k = 0.398$ ) bei  $18^\circ$ . Nach dem Erhitzen zum Sieden, wobei wieder ein Niederschlag entsteht, ist  $k = 0.416$ , was wiederum völliger Zersetzung entspricht. Auch hier war eine Leitfähigkeitsveränderung mit der Zeit bei Zimmertemperatur nicht wahrnehmbar.

Da bei allen obigen Versuchen eine Wiederherstellung des bei Zimmertemperatur sich aus  $TiCl_4$  und  $H_2O$  bildenden scheinbaren Gleichgewichtszustandes aus den Zersetzungsprodukten der erhitzten Reaktionsmischungen nicht zu beobachten war, so folgen daraus zwei Möglichkeiten:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Rückbildung von  $TiCl_4$  aus Titansäure und Salzsäure ist äußerst langsam, so daß sie sich der Beobachtung entzieht; dann muß auch nach bekannten Sätzen der Reaktionskinetik die umgekehrte Reaktion der  $TiCl_4$ -Zersetzung sehr langsam sein, wenn ein wirklicher Gleichgewichtszustand mit erheblichen Mengen sämtlicher Reaktionsprodukte bestehen soll, wie es die Versuche scheinbar ergaben. Es würde dann weiter folgen, daß der beobachtete Zustand der  $TiCl_4$ -Lösungen keinesfalls der wirkliche Gleichgewichtszustand sein kann.

2. Es könnte andererseits die beim Erhitzen ausgeschiedene Titansäure durch die Erhitzung in einen veränderten Zustand übergeführt sein, der sie für Reaktion mit der HCl nicht mehr befähigt.

Dass nur diese zweite Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht, geht sowohl aus den in der Litteratur vorliegenden Angaben über die Titansäuremodifikationen<sup>1</sup> hervor, wie auch andererseits aus der großen Unwahrscheinlichkeit, daß eine Reaktion in wässriger Lösung sich während so großer Zeiträume unmerklich langsam vollziehen sollte. Wir dürfen also, wie früher bei den  $SnCl_4$ -Lösungen, so hier die  $TiCl_4$ -Lösungen als Gleichgewichte zwischen  $TiCl_4$  einerseits und, wenigstens im wesentlichen, Titansäure und Salzsäure andererseits ansprechen. Es blieb noch zu prüfen, ob etwa eine komplexe Titanchlorwasserstoffsäure sich bildet, wie sich sowohl aus der Analogie

<sup>1</sup> Siehe DAMMER, Handbuch B. II, 1. S. 570 ff.

mit den Zinnverbindungen wie mit den Fluortitanaten und schliesslich aus der Existenz von Doppelverbindungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{TiCl}_4$  (ROSE)<sup>1</sup> vermuten läßt. Da eine solche Säure zweifellos nach der Gleichung  $\text{H}_2\text{TiCl}_6 \rightleftharpoons \text{TiCl}_4 + 2\text{HCl}$  dissoziiert, so ist es wichtig, die HCl-Konzentration möglichst hoch zu wählen, um eine erhebliche Komplexbildung zu erzwingen.

Eine Salzsäure  $D = 1.19$ ,  $k = 0.523 = \text{ca. } 13 n$  wurde angewandt, um 14.17 g  $\text{TiCl}_4$  auf 100 ccm zu verdünnen ( $= 0.775 n \text{ TiCl}_4$ ). Die Leitfähigkeit der Lösung fand sich zu  $k = 0.432$ , also eine erhebliche Verringerung (etwa 20 %) reiner Salzsäure. Ein bündiger Schlufs auf eine Verminderung der die Leitfähigkeit bedingenden Ionen durch Komplexbildung läßt sich allerdings nicht ziehen, da die angewandte Salzsäure bereits jenseits des Leitfähigkeitsmaximums sich befindet. Dafs sich aber eine neue Verbindung bildet, die natürlich nur eine Komplexsäure sein kann, ergibt sich mit Sicherheit daraus, dafs die Mischung der farblosen Salzsäure und des farblosen  $\text{TiCl}_4$  eine erhebliche Gelbfärbung hervorbringt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung erwies sich sowohl bei Zimmertemperatur als nach 10stündigem Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre ( $150^\circ$  bis  $200^\circ$ ) unveränderlich, auch schied sich kein Niederschlag aus. Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volum erhöhte die Leitfähigkeit auf  $k = 0.637$ ; auch diese Lösung wurde durch Erhitzen nicht verändert. Die gelbe Farbe verschwindet bei dieser Verdünnung, ein Zeichen, dafs der Komplex nur in sehr konzentrierter HCl besteht. Bei weiterer Verdünnung auf das vierfache Volum der ursprünglichen Lösung nahm die Leitfähigkeit auf  $k = 0.617$  ab; sie ist auch hier noch erheblich gröfser, als in unverdünnter Lösung ( $k = 0.432$ ). Da das Maximum der Leitfähigkeit reiner Salzsäure (ohne  $\text{TiCl}_4$ ) bei etwa  $k = 0.76$  bei  $6.0 n$  liegt, und unsere ursprüngliche Lösung nach vierfacher Verdünnung höchstens  $13/4 n \text{ HCl}$  (aus Salzsäure) +  $3.1/4 n \text{ HCl}$  (aus  $\text{TiCl}_4$ ), also im ganzen ca.  $4 n \text{ HCl}$  sein konnte und eine  $4 n \text{ HCl}$  etwa  $k = 0.71$  besitzt, während in Wirklichkeit  $k = 0.617$  sich ergab, so ist diese Differenz ein Beweis dafür, dafs die Zersetzung des  $\text{TiCl}_4$  noch unvollständig gewesen sein mufs.

Diese Erscheinungen erinnern lebhaft an die Beobachtungen, die ich<sup>2</sup> beim Verdünnen von  $\text{SnCl}_4$ -haltiger konzentrierter Kochsalzlösung bezüglich der Leitfähigkeitszunahme beschrieben habe;

<sup>1</sup> Siehe DAMMER, l. c. S. 587.

<sup>2</sup> l. c. S. 14.

obwohl dieselben hier lediglich dem bekannten Leitfähigkeitsmaximum der Salzsäure zuzuschreiben sein könnten.

Es wurde deshalb nach analogen Erscheinungen mit konzentrierter NaCl-Lösung gesucht. Ein Zusatz von gesättigter NaCl-Lösung, die 10.378 g  $\text{TiCl}_4$  auf 100 ccm brachte, bewirkte eine starke Abscheidung von Titansäure und NaCl; die Leitfähigkeit der NaCl-Lösung stieg durch den Zusatz um etwa 6%, was für eine Salzsäurebildung und gegen die Bildung eines komplexen Chlortitanats, wenigstens in erheblichem Masse, spricht.

In zugeschmolzenem Rohre während 10 Stunden erhitzt, steigt die Leitfähigkeit noch erheblich weiter, so daß sich offenbar die  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen einerseits in NaCl-Lösung, andererseits in Wasser nicht wesentlich unterscheiden. In beiden Fällen stellt sich der Gleichgewichtszustand mit großer Geschwindigkeit her und auch beim Verdünnen der Gleichgewichtszustände ist keine zeitlich meßbare Reaktion zu konstatieren. Wie die Versuche mit HCl- und NaCl-Lösungen lehren, ist die Neigung des  $\text{TiCl}_4$  zu Komplexbildung erheblich geringer als bei  $\text{SnCl}_4$  und nur im ersteren Falle mit Sicherheit überhaupt zu bemerken. Zum Vergleich mit Titanetetrachlorid wurde ein Versuch mit Titanetrafluorid angestellt.

In 49.7 g einer konzentrierten Flusssäure  $k = 0.621$  wurden 5 g  $\text{TiO}_2$  gelöst, wobei eine erhebliche Wärmeentwicklung entsteht. Die Leitfähigkeit war gestiegen auf  $k = 0.69$ . Die Verbesserung der Leitfähigkeit dürfte auf die Bildung der starken Titanfluorwasserstoffsäure zurückzuführen sein, deren Leitfähigkeit jedenfalls besser ist als die der schwachen Flusssäure, ebenso wie auch die Kieselflusssäure stärker ist und besser leitet als HF. So erhaltene Titanfluorwasserstoffsäurelösung ist unveränderlich mit der Zeit und auch beim Erhitzen; auch beim Verdünnen läßt sich von einer starken Hydrolyse nichts bemerken, da die Leitfähigkeit bei Verdünnen auf das doppelte Volum sehr nahe auf die Hälfte ( $k = 0.42$ ) herabgeht. Die Beständigkeit der komplexen Titanfluorwasserstoffsäure ist übrigens aus ihren wohlbekanntem und definierten Salzen schon a priori anzunehmen gewesen, und auch die entsprechenden Stannitetrafluoridverbindungen beweisen, daß die Zersetzlichkeit des Neutralteiles dieser Komplexverbindungen am geringsten bei den Fluoriden, am stärksten bei den Jodiden ist. Was die Reihenfolge der Beständigkeit solcher Komplexe mit gleichem Halogen, aber variierendem positiven Bestandteil betrifft, so lehrt das Verhalten der Chloride von Zinn und Titan, daß dieselbe mit abnehmendem

Atomgewicht geringer wird, da die Titanchloridkomplexbildung nach vorstehendem erheblich hinter der des Zinns bleibt; daß dies beim Siliciumchlorid noch weit mehr der Fall ist, zeigen einige Versuche die zum Schluß mitgeteilt seien.

Zunächst wurde  $\text{SiCl}_4$  in reines Wasser eingetragen, die Lösung hatte eine Normalität von  $0.51 n$  entsprechend  $2.04 n$  HCl bei vollständiger Hydrolyse. Die Lösung zeigte sofort nach der Herstellung im ungelatinierten Zustande  $k=0.504$ , was sehr nahe der Salzsäure dieser Konzentration entspricht, nach einiger Zeit erstarrte die Lösung gelatinös und hatte dann eine geringere Leitfähigkeit:  $k=0.473$ . Zu einem zweiten Versuch wurde konzentrierte Salzsäure von der Leitfähigkeit  $k=0.721$  (etwa  $4 n$ ) mit  $\text{SiCl}_4$  versetzt. Die Leitfähigkeit stieg auf  $k=0.79$ , was einer Salzsäure von etwas über  $6.0 n$  entsprechen würde; der  $\text{SiCl}_4$ -Zusatz war  $0.504 n$ , was dem Zuwachs an Leitfähigkeit gerade etwa entspricht, so daß auch hier völlige Zersetzung erfolgt ist. Bei einem letzten Versuche wurde gesättigte Kochsalzlösung mit  $\text{SiCl}_4$  gemischt. Die Leitfähigkeit stieg wiederum erheblich, es fiel NaCl aus und die Koagulierung von  $\text{SiO}_2$  trat sofort ein. Die beobachtete Leitfähigkeitszunahme konnte wegen der Abscheidung elektrolytischer Stoffe natürlich nicht so wie bei den vorigen Versuchen berechnet werden, da die ausgeschiedene Menge des NaCl nicht ermittelt wurde.

Die angeführten Versuche lehren unzweifelhaft, daß die Zersetzlichkeit der Tetrachloride vom Zinn zum Titan und zum Silicium abnimmt und dementsprechend auch die Fähigkeit dieser Chloride, als Neutralteil von Komplexen zu fungieren. Man darf jedoch nicht daraus schließen, daß die Additionsfähigkeit dieser Chloride etwa in gleicher Reihe abnehme, denn diese ist offenbar nach dem Massenwirkungsgesetz abhängig einerseits von der Konzentration der addierenden Einzelionen, andererseits von derjenigen des unzersetzten Tetrachlorids; einen Maßstab bezüglich dieser Komplexbildungsfähigkeit könnte man nur gewinnen durch Vergleich solcher Lösungen, die gleiche Quantitäten von unzersetztem Chlorid neben gleichen Mengen von Chlorionen enthalten. Die Versuche an  $\text{SnCl}_4$ -Lösungen haben jedoch gezeigt, wie schwierig die Feststellung der Konzentrationen dieser einzelnen Molekelgattungen ist. Leichter wird der Vergleich dagegen bei den entsprechenden Fluoriden, deren Wasserzersetzlichkeit verhältnismäßig sehr gering ist. Hier ergibt sich ziemlich unzweideutig, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure stärker komplex ist, d. h. weniger in Neutralteil  $\text{SiF}_4$  und Einzelionen F,

dissoziiert, als die Titanfluorwasserstoffsäure und diese wieder als Zinnfluorwasserstoffsäure. Dafür sprechen die bekannten Zusammensetzungen der komplexen Salze dieser drei Säuren und die chemische Beständigkeit der Säuren selbst, die namentlich bei dem Zinn ziemlich gering ist, in sehr deutlichem Unterschiede von der sehr beständigen Kieselfluorwasserstoffsäure. Die quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse erscheint von nicht geringem Interesse.

Die Versuche wurden auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEGG-Breslau im Chemischen Laboratorium der Bergakademie in St. Petersburg ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1900.

## Über die Trennung des Kobalts von Nickel mittels Persulfaten.

Von

F. MAWBROW.

Als ich mit der Arbeit über die Einwirkung des Kaliumpersulfats auf Kobaltsalze fertig war und dieselbe in die Redaktion der Zeitschrift für Anorganische Chemie zum drucken schickte, erschien in der Zeitschrift für Elektrochemie<sup>1</sup> das Patent von SALOMON und COEHN über die Trennung des Kobalts von Nickel mittels Persulfaten.

SALOMON und COEHN haben gefunden, daß alle Persulfate die Eigenschaften besitzen, aus einem Gemisch von Kobalt- und Nickelsalzlösungen, nur das Kobalt auszufällen, und zwar quantitativ, während das Nickel in der Lösung bleibt. Sind die beiden Metalle nicht in Lösung, sondern als Hydroxyde vorhanden, so findet bei Zusatz von Persulfaten die Oxydation ebenfalls nur für das Kobalt statt.

Bei meiner Untersuchung über die Einwirkung des Kaliumpersulfats auf Kobaltsalze<sup>2</sup> fand ich, daß die Ausfällung des Kobalts aus Kobaltsalzen nicht vollständig ist. Ist das Kobalt als Hydroxyd vorhanden, so geht es nur teilweise in höheres Oxyd über, während der andere Teil in die Lösung geht.

Wie man sieht, steht das Resultat meiner Untersuchung ganz in Widerspruch mit dem Resultat von SALOMON und COEHN. Aus diesen Gründen wiederholte ich meine Untersuchung über die Einwirkung des Persulfats auf Kobaltsalze und  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Bei diesen

<sup>1</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* VI. Jahrg. 43, 532.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 24, 262.



Versuchen wurde ein größerer Überschuss von Persulfat genommen und das Erwärmen der Lösung längere Zeit fortgesetzt. Zu gleicher Zeit zog ich die Einwirkung des Persulfats auf Nickelsalze und  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in den Kreis meiner Untersuchung. Da ich von Persulfaten nur das Kaliumpersulfat zur Hand hatte, machte ich die Versuche wieder mit diesem.

2 g  $\text{Co}(\text{SO}_4)$  wurden in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 40—50 g Kaliumpersulfat, welches in kleinen Portionen zugesetzt, wurde 9—10 Stunden erwärmt. Das verdampfende Wasser wurde zeitweise ersetzt. Dieser Versuch bestätigte meine früheren Versuche, d. h. daß die Ausfällung des Kobalts aus Kobaltsalzen mit Persulfat nicht vollständig ist. Hier fand ich, daß der ausgefällte Niederschlag, der sich bis zu einer gewissen Grenze vermehrte, mit der Zugabe des Persulfats in größerem Überschuss wieder in die Lösung zu gehen beginnt. Die Flüssigkeit zeigt ziemlich stark saure Reaktion. Noch einige Versuche mit  $\text{CoSO}_4$ , unter denselben Bedingungen ausgeführt, ergaben dasselbe Resultat.

Die Versuche mit  $\text{Co}(\text{OH})_2$  bestätigten wieder das Resultat meiner früheren Untersuchung, d. h. die Überführung des  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in höheres Oxyd findet nur teilweise statt, während der andere Teil in Lösung geht.

3 g  $\text{Co}(\text{OH})_2$  wurden in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert, mit Überschuss von Persulfat versetzt und erwärmt. Das Persulfat wurde in kleinen Portionen zugesetzt. Hier fand ich wieder, daß der zu große Überschuss von Persulfat lösend auf den gebildeten schwarzen Niederschlag wirkt. Die Flüssigkeit zeigt saure Reaktion. 3 g  $\text{Co}(\text{OH})_2$  wurden in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert, mit Kaliumpersulfat in der Kälte versetzt und eine Zeitlang ausgeschüttelt. Das  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ging langsam in schwarzes Oxyd über und in der abfiltrierten Flüssigkeit war das Kobalt wieder nachzuweisen.

Somit konnte ich die Angaben von SALOMON und COEHN in betreff der quantitativen Ausfällung des Kobalts aus Kobaltsalzen und der quantitativen Überführung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in höheres Oxyd mit Persulfat nicht bestätigen. Das scheint mir sehr leicht erklärlich zu sein. Die saure Reaktion, die bei der Oxydation mit Persulfat in wässriger Lösung eintritt, rührt von der freien  $\text{H}_2\text{SO}_4$  her, welche ein Zersetzungsprodukt von Persulfat ist. Diese wirkt nämlich lösend auf die verschiedenen Hydrate des Kobaltoxyduloxys, welche bei der Oxydation des Kobalts in wässriger Lösung mit Persulfat gebildet werden. Diese Hydrate lösen sich schwer in kalten,

leichter in heißen verdünnten Säuren, wie ich bei meinen früheren Versuchen gefunden habe.

Die Versuche mit Nickelsalzen  $\text{Ni(OH)}_2$  und mit Kaliumpersulfat ergaben folgendes Resultat: 2 g  $\text{NiSO}_4$  wurden in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit Überschufs von Persulfat versetzt und erwärmt. Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen wie bei  $\text{CoSO}_4$  ausgeführt. Es war augenscheinlich kein Niederschlag zu bemerken, doch nach dem Abfiltrieren, blieb auf dem Filter eine sehr dünne braun-rötliche Schicht, welche, in  $\text{HCl}$  gelöst, die Reaktion auf  $\text{Ni}$  gab. Die Menge des Niederschlages war aber so gering, daß keine anderen Bestimmungen möglich waren.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2 g  $\text{NiSO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit einem kleinen Überschufs von Persulfat versetzt und 1—1½ Stunden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren blieb auf dem Filter ein braun-rötlicher Rückstand wieder in so kleiner Menge, daß keine anderen Bestimmungen möglich waren.

Es wurden noch ein paar Versuche gemacht, welche dasselbe Resultat ergaben.

Die Versuche mit  $\text{Ni(OH)}_2$  ergaben folgendes Resultat: 3 g  $\text{Ni(OH)}_2$  wurden in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert, mit Überschufs von Persulfat versetzt und erwärmt. Die hellgrüne Farbe des  $\text{Ni(OH)}_2$  ging schnell in schwarz über. Nach 1—1½ stündigem Kochen wurde der Niederschlag abfiltriert. Der gröfsere Teil des  $\text{Ni(OH)}_2$  ging in die Lösung, während der andere Teil, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet, grauschwarz aussah. Der Niederschlag löste sich in kalten, verdünnten Säuren beim Schütteln ziemlich leicht, beim Erwärmen sehr leicht auf. Mit  $\text{HCl}$  entwickelt er Chlor. Bei diesem Versuche fand ich, daß der gebildete schwarze Niederschlag beim Kochen mit überschüssigem Persulfat viel leichter in die Lösung geht, als beim  $\text{Co(OH)}_2$ . Setzt man das Kochen des Niederschlages längere Zeit mit überschüssigem Persulfat fort, so bleibt eine sehr kleine Menge von demselben zurück.

Versetzt man 3 g  $\text{Ni(OH)}_2$  in der Kälte mit Persulfatlösung, so geht die hellgrüne Farbe des  $\text{Ni(OH)}_2$  schnell in Schwarz über. Nach 1—2 stündigem Ausschütteln des Gemisches war die überstehende Flüssigkeit schon deutlich grün gefärbt.

Aus diesen Versuchen sieht man, daß das  $\text{Ni(OH)}_2$  mit Persulfat in ein höheres Oxyd übergeht. Der Unterschied zwischen  $\text{Ni(OH)}_2$  und  $\text{Co(OH)}_2$  besteht darin, daß der aus  $\text{Ni(OH)}_2$  gebildete schwarze Niederschlag viel leichter in der sauren Flüssigkeit löslich

ist, die bei der Zersetzung des Persulfats entsteht, als der aus dem  $\text{Co(OH)}_2$ .

Die Versuche mit einem Gemisch von  $\text{Ni(OH)}_2$  und  $\text{Co(OH)}_2$  ergaben folgendes Resultat:

3 g  $\text{Co(OH)}_2$  und 3 g  $\text{Ni(OH)}_2$  wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert, mit Persulfat versetzt und erwärmt. Nach einer Stunde wurde der Niederschlag abfiltriert. In der abfiltrierten Flüssigkeit war neben Ni auch Co nachzuweisen; doch war die Menge des Ni größer als diejenige des Co. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag sah schwarz aus und entwickelt mit  $\text{HCl}$  Cl. Schüttelt man den Niederschlag mit verdünnten Säuren, so geht in die Lösung neben Ni auch Co. Der zurückgebliebene Niederschlag in heißer  $\text{NO}_3\text{H}$  gelöst, gab in der Lösung die Reaktionen des Co neben Ni.

Bei einem anderen Versuche wurden 3 g  $\text{Ni(OH)}_2$  und 3 g  $\text{Co(OH)}_2$  in der Kälte mit Persulfatlösung eine Zeitlang geschüttelt. Es schien, daß die hellgrüne Farbe des  $\text{Ni(OH)}_2$  viel schneller in schwarz übergeht, als die rote Farbe des  $\text{Co(OH)}_2$ . Die abfiltrierte Flüssigkeit gab die Reaktion auf Co und Ni.

Wie man sieht, läßt sich die Trennung des Co von Ni mittels Persulfat nach meiner Untersuchung nicht ausführen. Sind die Metalle in Form von Salzen vorhanden, so ist: 1. die Ausfällung des Kobalts nicht quantitativ; 2. aus den Nickelsalzen fällt, obwohl in sehr geringer Menge, das Nickel auch mit. Sind die Metalle in Form von Hydroxyden vorhanden, so ist: 1. die Überführung des  $\text{Co(OH)}_2$  in höheres Oxyd nur unvollkommen, während der andere Teil in die Lösung geht; 2. desgleichen findet auch bei  $\text{Ni(OH)}_2$  statt; 3. beim Zusatz von Säuren zu dem schwarzen Niederschlag geht das Co wie das Ni in die Lösung.

Ich machte keine quantitativen Bestimmungen, weil es mir zwecklos erschien. Es war aus den qualitativen Versuchen zu entnehmen, daß die Persulfate nicht als Mittel zur quantitativen Trennung des Kobalts von Nickel verwendet werden können.

Ich machte noch einige Versuche mit  $\text{Ni(OH)}_2$  und Persulfat, um die Zusammensetzung des schwarzen Niederschlages zu bestimmen.

4 g  $\text{Ni(OH)}_2$  wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert, mit Persulfat versetzt und erwärmt. Nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gab. Der größere Teil des  $\text{Ni(OH)}_2$  ging in die Lösung. Der über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Niederschlag sah grau-

schwarz aus und entwickelte mit HCl reichliche Mengen Cl. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1284 g	0.0812 g NiO	63.25 % NiO
0.3396 g	0.27945 g J = 0.017605 g O	5.18 „ O
0.2341 g	0.0737 g H <sub>2</sub> O	31.48 „ H <sub>2</sub> O.

Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd für die Formel Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O, welche 64.34 % NiO, 4.60 % O und 31.05 % H<sub>2</sub>O verlangt. Der Niederschlag ist aber nicht ganz einheitlich und enthält noch unzersetztes Persulfat, welches sich mit H<sub>2</sub>O nicht vollständig auswaschen läßt, wie ich bei meinen früheren Versuchen mit Co gefunden habe. Löst man den Niederschlag in HCl, so giebt die Lösung die Reaktion auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die anderen Versuche ergaben im wesentlichen dasselbe Resultat.

*Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laborat. des Staatsgymnas. „Prinz Boris“*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1900.

---

## Litteraturübersicht.

---

### Allgemeines.

**Verflüssigung eines Gases durch Selbstabkühlung**, von G. S. NEWTH. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 87.)

**Gang der Spaltung einer racemischen Verbindung durch Pilze**, von C. ULPIANI und S. CONDELLI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 382—394.)

**Asymmetrie und Vitalismus**, von C. ULPIANI und S. CONDELLI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 344—382.)

**Die Härte der einfachen Körper**, von J. R. RYDBERG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 353—359.)

**Über eine Erscheinung, welche sich beim Abkühlen überschmolzener Substanzen zeigt**, von R. MORESCHINI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 339 bis 344.)

**Spezifische Wärme von Metallen und die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht**, von W. A. TILDEN. (*Proc. Roy. Soc. London* **66**, 244—247.)

**Bemerkungen zu der Abhandlung: Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metalllösungen**, von R. ZSIGMONDY. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 63—73.)

Der Beweis, daß die kolloidalen Metalllösungen Suspensionen seien, ist nicht erbracht. F. W. Küster.

**Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate**, von G. BRUNI und P. BERTI. (*Atti. R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **9**, I, 273—279.)

**Molekulargewichtsbestimmung nach der Tropfmethode**, von G. ROSSET. (*Bull. Soc. Chim. Paris* **23**, 245—250.)

**Zur Ausgestaltung des periodischen Systemes der Elemente**, von K. SCHIRMMEISEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 223—236.)

**Über nur teilweise mischbare wässrige anorganische Lösungen**, von G. S. NEWTH. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 87.)

**Studien zur Theorie der Dampfdrucke**, von R. GAHL. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 178—214.)

Elektrolytisch entwickeltes Knallgas wurde durch Salzsäuren verschiedener Konzentration geleitet, die auf ihren Partialdruck bezüglich des Chlorwasserstoffs untersucht werden sollten. Der von dem Gasstrom aufgenommenene Chlorwasserstoff wurde dann durch reines Wasser absorbiert und seine Menge aus der Leitfähigkeit des Wassers berechnet. Es gelang so, noch minimale Chlorwasserstoffdrucke, z. B. 0.001 mm Quecksilber, noch mit großer Sicherheit zu messen. Die Drucke wurden auch thermodynamisch aus den Wasserdampfdrucken resp. den Gefrierpunkten der Lösungen berechnet, wobei gute Übereinstimmung mit den gefundenen zu Tage trat. Die Resultate gestatten eine interessante Anwendung auf die Dampfdrucke des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks über einer Chlorammoniumlösung und über das Verhalten einer solchen Lösung beim Eindampfen. Weitere Anwendungen lassen sich auf andere Lösungen, z. B. die „Hydrate“ der Schwefelsäure und auch auf sich stufenweise dissoziierende kristallwasserhaltige Salze machen. F. W. Küster.

**Die Änderung der Löslichkeit durch Salze**, von V. ROTHMUND. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 401—414.)

Die meisten Salze drücken die Löslichkeit von Phenylthiokarbamid in Wasser herunter. Für  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{1}$   $n$ -Lösungen ist die relative Löslichkeitsverminderung  $\frac{l_0 - l}{l_0}$  der Normalität  $n$  nahe proportional, wenn die mitgelösten Salze Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat oder Natriumkarbonat sind;  $\frac{l_0 - l}{l_0 \cdot n}$  ist dann also nahe konstant etwa gleich 0.40. Bei den Salzen mit einwertigen Anionen Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Lithiumnitrat, Baryumnitrat und Kaliumacetat aber ist diese Konstanz nicht vorhanden, indem sie nur eine sehr kleine Löslichkeitsverminderung hervorrufen, während Ammoniumnitrat die Löslichkeit sogar bedeutend erhöht. Ein sehr interessantes allgemeines Ergebnis ist es nun, daß diese Salze die Löslichkeit des Phenylthiokarbamins ebenso beeinflussen wie die Löslichkeit des Wasserstoffs, des Stickstoffoxyduls, des Kohlendioxyds und des Aethylacetats. Auch ist die relative Löslichkeitserniedrigung von der Temperatur unabhängig. Um die Erklärung der Erscheinungen zu finden, wäre wohl eine noch sehr beträchtliche Vermehrung des Beobachtungsmaterials sehr erwünscht. F. W. Küster.

**Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak**, von E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 277—313).

**Über die Berechnung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten**, von J. BARNES. (*Transact. Nova Scot. Inst. Soc.* 10, 129—138. Nach *Chem. Centrbl.* 1900, I, 1057.)

**Löslichkeit gemischter Salze mit gleichnamigem Ion**, von CH. TOUREN. (*Compt. rend.* 130, 908—911.)

Die ziemlich große Löslichkeit des Kaliumnitrats wird von äquivalenten Mengen Chlorkalium und Bromkalium gleich stark beeinflusst, so daß nach dem NERNST'schen Satz auf gleiche Ionisation des Kaliumchlorids und -Bromids zu schließen ist. F. W. Küster.

**Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion** von CH. TOUREN. (*Compt. rend.* 130, 1252—1254.)

Der Verfasser hat entdeckt, daß isomorphe Stoffe, wie KCl und KBr, keine gemeinsame Lösung geben können, die für jeden der reinen Stoffe gesättigt ist. Das wußte man seit mehr als 30 Jahren.

F. W. Küster.

**Einige vorläufige Untersuchungen der Bedingungen, welche die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrolysen bestimmen**, von W. B. HARDY. (*Zeitschr. phys. Chem.* 33, 385—400.)

**Die Lösungstension von Zink in Äthylalkohol**, von H. C. JONES und A. W. SMITH. (*Amer. Chem. Journ.* 23, 397—403.)

Die Kette Zn | 0.1 n ZnCl<sub>2</sub> in Alkohol | 0.1 n ZnCl<sub>2</sub> in Wasser | Zn ist 0.195 Volt, die Ionisation von 0.1 n ZnCl<sub>2</sub> in Alkohol beträgt nach den Messungen und Rechnungen der Autoren 6.5 ‰. Die Lösungstension von Zink in Wasser zur Lösungstension von Zink in Alkohol verhielte sich hiernach wie 1 : 10<sup>-8</sup>.

**Über eine Methode zur Bestimmung von Reaktionsspannungen mit dem Kapillarelektrometer**, von ERICH MÜLLER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 543—547.)

**Über den Temperaturkoeffizienten des Bleiakкумуляtors**, von F. DOLEZALEK. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 517—519.)

**Nachtrag zu meiner Arbeit: Beiträge zur Theorie des Bleiakкумуляtors**, von F. DOLEZALEK. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 537.)

**Über die Gaspolarisation im Bleiakкумуляtor**, von W. NERNST und F. DOLEZALEK. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 549—550.)

Obwohl im Akkumulator die Möglichkeit gegeben wäre, daß wie zwischen Platinelektroden schon bei 1.7 Volt Knallgasentwicklung eintrete, so ist das bekanntlich doch nicht der Fall, vielmehr wird der Strom verbraucht, um bei höherer Spannung Bleisulfat in Schwefelsäure, Blei und Bleisuperoxyd zu zerlegen. Es kommt das daher, daß sich am Blei der Wasserstoff erst bei weit höherer Spannung entwickelt, als am Platin. Deshalb läßt sich auch der folgende, sehr merkwürdige Versuch ausführen: Bringt man in eine als Kathode dienende Platinschale Blei-

sulfat, so wird an ersterer Wasserstoff entwickelt, ohne daß Bleisulfat reduziert wird. Das Potential der Kathode gegen eine Bleisuperoxydelektrode ist hierbei 1.60 Volt. Besteht die Kathode aber aus einer Bleischale, so wird Bleisulfat reduziert und die Spannung der Schale gegen die Bleisuperoxydelektrode ist 1.92 Volt. Bei der Ladung des Akkumulators steigt die Spannung zum Schlusse stark an. Es erklärt sich das aus dem Verbrauch des Depolarisators. *F. W. Küster.*

**Hydrolyse der Polysaccharide und Estersersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle**, von O. ŠULC. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 47—56.)

Die in fein verteilter Form zur Untersuchung gelangten Metalle verzögern, zum Teil sehr stark, die genannten chemischen Vorgänge; Palladium wirkt besonders energisch, Quecksilber aber wirkt kaum verzögernd, was wohl auf den flüssigen Aggregatzustand zurückzuführen sein dürfte. *F. W. Küster.*

#### Anorganische Chemie.

**Dichte des Wasserstoffs nach dem Trocknen mit flüssiger Luft**, von LORD RAYLEIGH. (*Chem. News* **81**, 193.)

**Neutralisationswärme von Wasserstoffsuperoxyd durch Kalk**, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **130**, 1250—1251.)

**Elektrolyse von Natriumchlorid**, von C. G. L. WOLF. (*Journ. Phys. Chem.* **4**, 200—206.)

**Zersetzung von Chloraten. II. Teil: Bleichlorat**, von W. H. SODEAU. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 88—89.)

**Über Aktivierung des Sauerstoffs**, von C. ENGLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1090—1096; 1097—1109 und 1109—1111.)

**Reaktionsprodukte von Schwefeldioxyd und Ammoniak**, von E. DIVERB. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 104—105.)

**Verbindungen von Metalljodiden mit Schwefeldioxyd**, von E. PÉCHARD. (*Compt. rend.* **130**, 1188—1190.)

**Die vermeintlichen isomeren Kaliumnatriumsulfite**, von G. S. FRAPS. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 202—214.)

Bis zur Gegenwart hat sich in den Lehr- und Handbüchern der anorganischen Chemie die Angabe erhalten, es sei möglich, aus wässriger Lösung zwei verschiedene Kaliumnatriumsulfite,  $K-SO_3-O-Na$  und  $Na-SO_3-O-K$ , zu erhalten, je nachdem, ob das primäre Natriumsulfit mit Kaliumkarbonat, oder ob das primäre Kaliumsulfit mit Natriumcarbonat neutralisiert werde. Diese Angabe widerspricht augenscheinlich unserer gegenwärtigen Auffassung von dem Zustande der Salze in wässriger Lösung; sie ist denn auch nach den Resultaten des Verfassers durchaus falsch. *F. W. Küster.*



**Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses**, von TH. MEYER.  
(*Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 418—419.)

**Über selenhaltige Schwefelsäure**, von SCHLAGDENHAUFEN und PAGEL.  
(*Journ. Pharm. Chim.* [6] 11, 261—262.)

**Neuer gasförmiger Körper, Schwefelperfluorid, SF<sub>6</sub>**, von H. MOISSAN  
und P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 130, 865—871.)

**Volungewicht und Analyse von Schwefelperfluorid**, von H. MOISSAN  
und P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 130, 984—988.)

**Neue Tellurverbindungen**, von V. LENEER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.*  
22, 136—141.)

**Über Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten**, von R. F. WEIN-  
LAND und H. PRAUSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1015—1018.)

**Die relativen Effusionsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und  
einigen anderen Gasen**, von P. G. DONNAN. (*Phil. Mag.* (5) 49,  
428—446.)

**Über schwarzen Phosphor und die Umwandlung von Phosphor in  
Arsen**, von F. FITTICA. (*Leopoldina* 36, 40.)

**Über Umwandlung von Phosphor in Arsen**, von F. FITTICA. (*Chem.*  
*Ztg.* 24, 483—484.)

**Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen**, von  
CL. WINKLER. (*Berl. Ber.* 1900, 1693—1697.)

Kein Geringerer als CLEMENS WINKLER hat es merkwürdigerweise für nötig gehalten, die Behauptung FITTICA's zu widerlegen, er habe Phosphor in Arsen verwandelt. Das Merkwürdigste an dieser Widerlegung aber ist ihr Schlufsabsatz. Hier wird aus der unglücklichen Veröffentlichung FITTICA's Veranlassung genommen, die physikalischen Chemiker und vor allem die „Ionier“ auf die hervorragende Wichtigkeit der analytischen Chemie hinzuweisen. Man muß hieraus schließen, daß FITTICA von WINKLER den physikalischen Chemikern und „Ionieren“ zugezählt wird. Worauf sich das gründet, ist nicht erfindlich; die früheren Veröffentlichungen FITTICA's beweisen vielmehr das gerade Gegenteil. — Übrigens wird die analytische Chemie von den „Ionieren“ keineswegs unterschätzt; es kommt wohl wenigstens ebenso oft vor, daß ein Ionier tüchtiger Analytiker ist, als daß ein Analytiker die Ionentheorie mit ihren Anhängseln beherrscht. Die analytische Chemie wird nach wie vor von uns als die Grundlage unserer ganzen Wissenschaft anerkannt und geschätzt, und niemand wäre froher als wir, wenn sie die dem entsprechende Pflege auf allen unseren Hochschulen fände.

F. W. Küster.

**Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon**, von H. PELABON.  
(*Compt. rend.* 130, 911—914.)

**Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen**, von A. PARTHEIL  
und E. MANNHEIM. (*Arch. Pharm.* 238, 166—184.)

Analytische Chemie.

**Notwendige Vorsichtsmafsregeln bei gewissen acidimetrischen Bestimmungen,** von L. MAGNIER DE LA SOURCE. (*Ann. Chim. anal. appl.* 5, 121—125.)

Bekannte Thatsachen, die durch die Theorie der Indikatoren und der starken und schwachen Säuren längst ihre Erklärung gefunden haben. Wer diese Theorien kennt und beachtet, wird derartige Fehlerquellen von vornherein vermeiden.

F. W. Küster.

**Abgeänderter Gang bei der qualitativen Analyse der Schwefelammoniumgruppe,** von F. JEAN. (*Ann. Chim. anal. appl.* 5, 125—128.)

**Über eine Modifikation bei der hydrotitrimetrischen Methode,** von G. VENTUROLI. (*Boll. Chim. Farm.* 39, 257—260.)

**Über eine Farbenreaktion, welche gestattet, die in den Organ-  
geweben sich absetzenden Kalksalze nachzuweisen,** von V. GRANDIS  
und C. MAININI. (*Atti R. Acc. dei Lincei Roma* [5] 9, I, 280—283.)

**Wertbestimmung des Calciumkarbids des Handels,** von G. MAGNANINI  
und F. VANNINI. (*Gazz. chim.* 30, I, 401—404.)

Apparate.

**Aus der Laboratoriumspraxis. I. Über Veränderungen von Gewichts-  
sätzen,** von H. THEILE. (*Zeitschr. öffentl. Chem.* 6, 149—153.)

**Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siede-  
methode,** von H. N. Mac COY. (*Amer. Chem. Journ.* 23, 353—360.)

**Kalibrierung einer Glasröhre und einige Kompressibilitätskoeffizienten,**  
von G. A. HULETT. (*Zeitschr. phys. Chem.* 33, 237—244.)

**Aus der Laboratoriumspraxis. Über eine Fehlerquelle bei der Ver-  
wendung von Bürettenschwimmern,** von H. THEILE. (*Zeitschr. öffentl.  
Chem.* 6, 172—174.)

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs bei Anwendung von Schwimmern recht grobe Fehler dadurch entstehen können, dafs sich der Querschnitt des Bürettenrohres ändert. So gab eine geaichte Bürette allein hierdurch einen Ablesefehler von 0.18 ccm. Der Referent hält überhaupt alle Hilfsmittel beim Ablesen der Büretten für durchaus überflüssig, für unnötige Komplikationen. Man kann bei einiger Übung Büretten, die in 0.1 ccm geteilt sind, unter normalen Verhältnissen auf 0.01—0.02 ccm ohne Mühe ablesen, das ist aber mehr als genügend, da die sonstigen, meist ganz unbeachtet gelassenen Fehlerquellen gröfser zu sein pflegen.

F. W. Küster.

## Bücherschau.

**Über das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 16 000.** Vortrag, gehalten in der chemischen Sektion der physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg i. Pr. von Prof. Dr. LASSAR-COHN. 26 Seiten. (LEOP. VOSS, Hamburg, 1900.)

Der gegen die neuen Atomgewichtszahlen gerichtete Vortrag beginnt mit einem Absatz, der so merkwürdig und so charakteristisch für das Ganze ist, daß der Referent denselben seinem Wortlaute nach anführen muß:

„Seit langem ist als Grundzahl für die Atomgewichte bei den Chemikern der ganzen Erde das Gewicht des Atoms Wasserstoff = 1 im Gebrauch, und auf dieser Grundlage sind die Ergebnisse aller jener Arbeiten der neueren Zeit berechnet, die, wie die Synthese des Indigos durch von BAEYER, die Synthese des Zuckers durch FISCHER, zu den genialsten Leistungen auf chemischem Gebiete gehören, welche überhaupt nach der Entwicklung der Lehre von den Atomen, ihren Gewichten und Werten dagewesen sind. Das genügt von vornherein, um zu zeigen, dass die gegenwärtig üblichen Atomgewichtszahlen für die zur Lösung der allerschwierigsten Probleme auf wissenschaftlich-chemischem Gebiete nötigen analytisch-chemischen Arbeiten genügen.“

Ganz richtig, die alten Atomgewichtszahlen haben für die Synthese des Zuckers und Indigos genügt, diese Synthesen würden aber auch ganz genau ebenso gut gelungen sein, wenn die Atomgewichtszahlen z. B. auf der Grundlage Wasserstoff = 17.139 berechnet gewesen wären. Der Verfasser führt also hier für seine Ansicht einen Grund ins Treffen, der bei genauem Zusehen mit der behandelten Sache in gar keinem Zusammenhange steht. Im übrigen ist daran zu erinnern, daß zur Zeit der Indigo- und Zuckersynthese noch ganz allgemein das Verhältnis H:O wie 1:15.96 (resp. 1:16) benutzt wurde. Da dieses Verhältnis aber genügt hat, so müßte der Autor folgerichtig verlangen, daß die damaligen Atomgewichtszahlen (mit der thatsächlichen

Grundlage Sauerstoff = 15.96!) beibehalten werden, bis die Synthesen mehr oder minder interessanter organischer Verbindungen nicht mehr gelingen.

Ebenso wenig wie dieser erste Absatz des Vortrages hat einer der folgenden den Referenten überzeugen können, daß Sauerstoff = 16 eine ungeeignete Grundlage für unsere Atomgewichtszahlen sei. Besonders überrascht hat noch die Behauptung auf S. 23, daß es ganz unmöglich sei, von der Grundzahl 16 ausgehend, Chemie für jüngere Hörer verständlich vorzutragen. Nun, der Referent unterrichtet seit 12 Jahren Anfänger in der Chemie, sowohl in der Experimentalchemie, wie auch in der physikalischen und analytischen Chemie, er hat aber noch nicht entdecken können, in welchem Zusammenhange die Verständlichkeit des Vortrages mit den Atomgewichtszahlen steht. — Vorliegender Vortrag ist übrigens merkwürdigerweise von anderer Seite an erster Stelle genannt worden, als es sich darum handelte, Gründe gegen die Beschlüsse der Atomgewichtskommission der Berliner Chemischen Gesellschaft anzuführen. An anderer Stelle wird hierauf zurückzukommen sein. Ernstlichen Schaden dürfte übrigens der Vortrag nicht weiter anrichten, da die so erstrebenswerte Einigkeit in der Atomgewichtsfrage gesichert scheint, indem sich von 49 Fachgenossen, welche sich neuerdings zu der Frage äußerten, nur 7 für  $H = 1$  aussprachen (vgl. *Berl. Ber.* 1900, 1878). *F. W. Küster.*

**The Letters of FARADAY and SCHOENBEIN, 1836—1862.** With Notes, Comments and References to contemporary Letters edited by GEORGE W. A. KAHLBAUM and FRANCIS V. DARBISHIRE. 376 Seiten mit 2 Portraits. Preis 15 fr. (Basel, BENNO Schwabe; London, WILLIAMS and NORGATE, 1899.)

Der Verfasser hat früher schon den Briefwechsel SCHÖNBEIN's mit BERZELIUS und mit LIEBIG herausgegeben.<sup>1</sup> Der vorliegende stattliche Band schließt sich den früheren würdig an. Der uns hier zugänglich gemachte, hochinteressante Briefwechsel umfaßt 155 Nummern, die keineswegs nur wissenschaftliche Gegenstände behandeln, sondern uns auch tiefe Einblicke in das Leben der beiden hervorragenden Männer thun lassen. — Der unermüdliche Herausgeber hat sich durch dieses Buch ein neues Verdienst um die Geschichte unserer Wissenschaft erworben, wofür ihm unser aller Dank gebührt. *F. W. Küster.*

<sup>1</sup> Vgl. *Z. anorg. Chem.* 22, 474.

#### Druckfehlerberichtigung.

Band 24. S. 279 im Titel der Abhandlung statt Trichlortripyridinbrom soll es heißen: Trichlortripyridinchrom.

# Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

Von

P. WALDEN.

Die geringe Schar von anorganischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln ist in den letzten Jahren wesentlich erweitert worden; die Ursache hierfür liegt einerseits in dem mit neuem Interesse und mit neuen Forschungsmitteln wieder aufgenommenen Studium der anorganischen Verbindungen, sowie andererseits in dem Bestreben, die mannigfachen theoretischen Grundlagen zu prüfen, welche durch zahlreiche Forscher (NERNST, BRÜHL u. a.) ausgesprochen worden sind und die besondere Faktoren ermitteln sollen, auf Grund derer die verschiedenen Lösungsmittel zur elektrolytischen Dissoziation von gelösten Salzen befähigt sind. Zu den längst bekannten ionisierenden Lösungsmitteln, Wasser und Salpetersäure, fügte CADY<sup>1</sup> das flüssige Ammoniak, das dem Wasser in vielen Beziehungen sich ebenbürtig resp. überlegen erwies. Alsdann entdeckte WALDEN<sup>2</sup> in dem flüssigen Schwefeldioxyd ein Lösungs- und Ionisierungsmittel allgemeiner Art. Um dieselbe Zeit wurde durch TOLLOCZKO<sup>3</sup> in dem Antimontrichlorid ein Solvens gefunden, welches (auf Grund der kryoskopischen Messungen) die Salze zu dissoziieren vermag, und ganz neuerdings reihten BRUNI und BERTI<sup>4</sup> diesen Lösungsmitteln die flüssige Untersalpetersäure an.

---

<sup>1</sup> CADY, *Journ. phys. Chem.* 1, (1897) 707; SCHROEDER, *Journ. russ.-phys.-chem. Ges.* 30, (1898) 333; FRANKLIN und KRAUS, *Amer. Chem. Journ.* 20, 820, 836; 21, 1, 8; 23, (1900) 277; GOODWIN und THOMPSON, *Phys. Rev.* 8, 38; NERNST, *Zeitschr. Elektroch.* 6, 42; FRENZEL, *ib.* (1900) 477, 487, 493.

<sup>2</sup> WALDEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, (1899) 2862.

<sup>3</sup> TOLLOCZKO, *Zeitschr. phys. Chem.* 30, (1899) 705.

<sup>4</sup> BRUNI und BERTI, *Rend. Acad. Lincei IX*, 1. sem., ser. 5, (1900) 321.  
Z. anorg. Chem. XXV.

Im Nachstehenden sollen meine Beobachtungen an den folgenden Körpern übermittelt werden: Phosphortrichlorid und Phosphortribromid; Phosphoroxychlorid; Arsentrichlorid; Schwefeltrioxyd; Schwefeldichlorid; Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) und Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ); Siliciumtetrachlorid; Zinntetrachlorid; Antimonpentachlorid; Antimontrichlorid; Brom.

Die äußere Veranlassung zu diesen Versuchen lieferte der von mir an den Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd beobachtete merkwürdige Umstand, daß das Jodion eine gelbe Färbung aufwies; vorläufige Lösungsversuche an mehreren der eben genannten Chloride ergaben ebenfalls gelb gefärbte Lösungen für Jodide, infolgedessen eine eingehendere Untersuchung dieser Lösungen interessant erschien. Das andauernde Arbeiten mit den oben angeführten Stoffen bringt manche Gefährdung<sup>1</sup> mit sich, so daß ich aus diesen äußeren Gründen die Studien weniger ausführlich gestalten konnte; die Ermittlung der Molekulargrößen der gelösten Stoffe in mehreren der Lösungsmittel, sowie der Dielektrizitätskonstanten dieser letzteren hoffe ich bald wieder aufnehmen zu können und gedenke die Resultate alsdann an dieser Stelle mitzuteilen.

Die Leitfähigkeitsmessungen geschahen mit der WHEATSTONE'schen Brücke in der bekannten Anordnung;<sup>2</sup> die Widerstandsgefäße waren mit gut schließenden Glasstöpseln versehen und enthielten platinirte Elektroden; die Verdünnungen wurden durch schnelles Ein- und Abpipettieren des Lösungsmittels resp. der Lösung hergestellt. Die Temperatur wurde durch schmelzendes Eis auf  $0^\circ$  resp. durch einen Thermostaten auf  $25^\circ \text{C.}$  konstant erhalten;  $\mu$  bezeichnet die molekulare,  $\lambda$  die spezifische elektrische Leitfähigkeit (letztere bezieht sich auf die Lösungsmittel);  $v$  ist die Anzahl Liter, in denen 1 Mol. des zu prüfenden Elektrolyten gelöst war,  $M$  = Molekulargewicht des Elektrolyten im Grammen. Für die Aichung des Widerstandsgefäßes wurde  $1/50$ -norm. Chlorkaliumlösung benutzt, welche bei  $25^\circ$  die spez. Leitf. =  $2.594 \times 10^{-3}$  besitzt.

#### I. Phosphortrichlorid, $\text{PCl}_3$ , als Lösungsmittel.

Das Handelsprodukt wurde an der Luft im CLAISEN'schen Kolben fraktioniert; Siedepunkt  $75.5^\circ$  im Durchschnitt bei 763 mm.

<sup>1</sup> Abgesehen von der Giftigkeit einiger Verbindungen und der corrodierenden Wirkung auf die Hände, bewirkte das Manipulieren mit diesen Lösungsmitteln Anschwellen und heftige Entzündung der Augenlider, sowie der Nasenschleimhäute und Nasenfügel.

<sup>2</sup> OSTWALD, Hilfs- und Handbuch physico-chem. Mess., S. 265 ff.

Die Leitfähigkeit<sup>1</sup> des gereinigten Phosphortrichlorids erwies sich bei 25° und Einschaltung von 1000—3000 S. = 0.

Das Lösungsvermögen für anorganische Salze ist sehr gering; selbst Körper, wie sublim. Eisenchlorid, Goldchlorwasserstoffsäure, Tetraäthylammoniumjodid, sind sehr schwer löslich. Leicht lösen sich hingegen die wasserfreien Chloride, Bromide und Jodide des Arsens, Antimons und Zinns ( $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnJ}_4$ ), wobei die Jodide gelb gefärbte Lösungen liefern.

Von organischen Verbindungen löst das Phosphortrichlorid die mannigfachsten Klassen und mit großer Leichtigkeit: Fett und aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone, Ester, tertiäre Basen — die primären und sekundären Basen reagieren unter Zischen und Bildung von schwer löslichen Verbindungen, während tertiäre Basen (Chinolin, Dimethylanilin u. a.) klare Lösungen geben.

Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Säuren in Phosphortrichlorid ergab sich als so gering, daß sie für praktische Zwecke gleich Null gesetzt werden kann: Jodkalium zu  $v = 100$  l, Tribromessigsäure ( $\text{CBr}_3\text{.COOH}$ ) zu  $v = 100$  l gelöst, wurden bei 25° C. untersucht, selbst bei Einschaltung von 1000 W.-E. konnte — gegenüber dem reinen  $\text{PCl}_3$  — keine Verschiebung des Minimums auf der Brücke wahrgenommen werden. Eine ebenfalls nichtleitende Lösung wurde erhalten, als ich gelben Phosphor zu  $v = 10$  l in Phosphortrichlorid auflöste; als Nichtleiter erwies sich auch die tiefviolette Lösung von Jodmonochlorid ( $\text{JCl}$ ),  $v = 18$  l.

Hiernach darf gefolgert werden, daß dem Phosphortrichlorid für Salze und Säuren keine ionisierende Kraft zukommt.

## II. Phosphortribromid, $\text{PBr}_3$ , Siedepunkt 172° C. = 757 mm.

Anorganische Salze (z. B. Bromide, Jodide und Chloride der Alkalimetalle) lösen sich in Phosphortribromid überaus schwer; leichter löslich erwies sich sublim. Ferrichlorid (tiefbraune Lösung), Quecksilberjodid,  $\text{HgJ}_2$  (gelbliche Lösung), während in der Kälte leicht löslich sind: die Chloride, Bromide und Jodide von Arsen ( $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsJ}_3$ ), Antimon ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ) und Zinn ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnJ}_4$ ), — die Jodide liefern gelb gefärbte Lösungen.

<sup>1</sup> Die Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel I—XIV ist bereits 1887 von HAMPE eingehend studiert worden; meine Daten stimmen im allgemeinen überein mit den Ergebnissen HAMPE'S. (Vergl. OSTWALD, Lehrbuch II, 1. Teil, 777 ff.)

Von organischen Stoffen werden leicht gelöst: Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone, Ester, sowie tertiäre Amine (z. B. Chinolin mit rötlicher, Dimethylanilin mit gelber Farbe).

Elektrisches Leitvermögen ( $t = 25^{\circ} \text{C.}$ ). Das Phosphortribromid ist ebenso, wie das Phosphortrichlorid, ein Nichtleiter des elektrischen Stromes; als Nichtleiter erwiesen sich auch Lösungen von Salzen und Säuren: Jodkalium wurde zu  $v = 100 \text{ l}$  und Tetramethylammoniumbromid  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  zu  $v = 250 \text{ l}$  gelöst, wobei selbst beim Erwärmen noch ein geringer Rückstand verblieb, — beide Lösungen zeigten beim Vergleiche mit dem reinen Lösungsmittel keine Änderung des Minimums resp. ergaben selbst bei der Einschaltung von 1000 W.-E. keine Verschiebung am Nullpunkte des Mefsdrahtes; dasselbe Resultat wurde beim Untersuchen einer Lösung von Tribromessigsäure,  $v = 100 \text{ l}$ , erzielt.

Es ergibt sich hieraus, daß das Phosphortribromid gelöste Salze und Säuren nicht elektrolytisch dissoziiert.

### III. Phosphoroxychlorid, $\text{POCl}_3$ , Siedepunkt $105.8^{\circ}$ im Durchschnitt bei 753 mm.

Lösungsvermögen. Das Phosphoroxychlorid vermag — im Gegensatz zum Phosphorchlorid und -bromid — zahlreiche Salze und anorganische Körper in nennenswerter Menge zu lösen; in der Kälte löst es mit gelber Farbe auf die nachstehenden Jodide: Natriumjodid, Kaliumjodid, Rubidiumjodid, Rubidiumjodochlorid,  $\text{RbJCl}_4$ , Trimethylsulfinjodid, Triamylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Tetramethylammoniumjodid, Manganjodid,  $\text{MnJ}_2$ , Cadmiumjodid (schwer löslich), Kobaltjodid,  $\text{CoJ}_2$  (gelbgrüne Lösung), Arsenjodid,  $\text{AsJ}_3$ , Antimonjodid,  $\text{SbJ}_3$ , Zinnjodid,  $\text{SnJ}_4$ ; Quecksilberjodid,  $\text{HgJ}_2$ , liefert beim Erwärmen eine farblose Lösung, sublim. Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ , löst sich in der Kälte zu einer gelbbraunen Lösung auf; Goldchlorwasserstoffsäure liefert in der Kälte eine hellgelbe Lösung.

Von organischen Körpern löst  $\text{POCl}_3$  mit Leichtigkeit: Kohlenwasserstoffe, Ester u. s. w., tertiäre Amine (Chinolin, Dimethylanilin) lösen sich zu farblosen Flüssigkeiten, während Anilin und Dipropylamin weiß, schwer lösliche Reaktionsprodukte liefern.

Elektrisches Leitvermögen. Frisch destilliertes, bei obiger Temperatur übergegangenes Phosphoroxychlorid zeigt eine geringe Leitfähigkeit,  $\lambda = 0.0000022$ , also gleich der eines Wassers von



mittlerer Güte. Bei länger gestandenen und mit feuchter Luft in Berührung gekommenen Proben des Phosphoroxychlorids betrug die Leitfähigkeit oft das Zehn- bis Hundertfache des eben genannten Wertes.

a) Trimethylsulfinjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ ,  $M = 204$ .

$\nu$	$\mu$	$\mu$
204	26.43	21.48
408	30.71	} $t = 0^\circ$ .
612	32.96	
1224	38.24	

Bei  $\nu = 204$  war die Lösung stark gelb gefärbt, bei  $\nu = 1224$  nahezu farblos.

b) Tetraäthylammoniumjodid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}_4\text{NJ}$ ,  $M = 257$ .

$\nu$	$\mu_{25}$	$\mu_0$
250	28.91	22.11
500	33.45	} $t = 0^\circ$ .
750	26.11	
1500	41.60	

Die kalt bereitete Lösung  $\nu = 250$  war anfangs braungelb, beim kurzen Stehen verfärbte sie sich und wurde strohgelb bis ganz hellgelb.

c) Kobaltjodid,  $\text{CoJ}_2$ ,  $M = 313$ .

$\nu$	$\mu$
160	6.16
320	5.74
640	5.70
1280	5.56

Die kalt bereitete Lösung war anfangs gelbgrün, wurde alsdann braungelb; bei  $\nu = 1280$  war die Färbung hell bräunlichgelb.

d) Tribromessigsäure,  $\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$ ,  $M = 297$ .

$\nu$	$\mu$
100	0.17
200	0.31
400	0.13
800	0.11

Aus den obigen Messergebnissen ist ersichtlich, daß das Phosphoroxdchlorid für binäre Salze ein relativ stark wirkendes Ionisierungsmittel ist, während tertiäre Salze in demselben erheblich

weniger dissoziiert werden. Säuren vom Typus der im Wasser weitgehend dissoziierten Tribromessigsäure sind im Phosphoroxchlorid so gut wie gar nicht dissoziiert.

IV. **Arsenrichlorid**,  $\text{AsCl}_3$ , Siedepunkt  $130\text{--}130.5^\circ$  im Durchschnitt bei 767 mm.

**Lösungsvermögen.** Arsenrichlorid vermag sowohl anorganische Salze, als auch organische Körper zu lösen. So lösten sich von anorganischen Stoffen auf: Kaliumjodid, Rubidiumjodid, Tetraäthyl- und Tetramethylammoniumjodid, Trimethylsulfinjodid; sämtliche Salze gehen in der Kälte in Lösung und geben bei geringen Mengen des Lösungsmittels gelb gefärbte Lösungen, während bei großem Überschuss von Arsenrichlorid die Flüssigkeiten sich violett färben; Quecksilberjodid,  $\text{HgJ}_2$ , löst sich beim Erwärmen farblos auf, Kobaltjodid,  $\text{CoJ}_2$ , liefert eine violette Lösung, sublim. Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ , giebt eine intensiv gelb gefärbte Lösung; die Lösung von Arsenjodid,  $\text{AsJ}_3$ , ist gelblich, diejenige von Antimonjodid farblos. Von organischen Stoffen lösen sich leicht auf: Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone, Ester, desgleichen tertiäre Basen, wobei z. B. Chinolin eine farblose, Dimethylanilin eine gelbgrüne Lösung ergibt.

**Elektrisches Leitvermögen.** Reines Arsenrichlorid weist ein deutliches, wenn auch geringes Leitvermögen auf; trotz mehrmaliger sorgfältiger Fraktionierung und sofortiger Messung des Destillates konnte die Leitfähigkeit nicht unter  $\lambda = 0.00000124$  gebracht werden.

An Salzen und Säuren wurden die nachstehenden Typen untersucht:

a) Tetraäthylammoniumjodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ ,  $M = 257$ .

$\nu$	$\mu$	
320	52.38	}
480	54.26	
640	55.18	
1280	58.40	

$t = 25^\circ \text{C.}$

b) Trimethylsulfinjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ ,  $M = 204$ .

$\nu$	$\mu$	$\mu$
250	51.44	}
500	57.90	
750	60.75	
1500	66.60	

$t = 25^\circ$ .

52.0 bei  $t = 0^\circ$ .

Die Lösungen von a) und b) waren bei  $\nu = 320$  resp. 250 rotviolett, bei  $\nu = 1280$  resp. 1500 dagegen hellviolett gefärbt.

c) Kobaltjodid,  $\text{CoJ}_2$ ,  $M = 313$ . Eine stark violett gefärbte, warm bereitete Lösung des wasserfreien Kobaltjodids in Arsen-trichlorid erwies sich bei  $\nu = 420$  als ein Nichtleiter resp. ergab eine um etwas geringere Leitfähigkeit, als das reine Lösungsmittel.

d) Tribromessigsäure,  $\text{CBr}_3\text{COOH}$ ,  $M = 297$ . Die farblose Lösung der Tribromessigsäure bei  $\nu = 100$  lieferte Werte, welche den bei c) angeführten gleich waren, d. h. die Säure erwies sich als nicht dissoziiert resp. drückte die geringe Leitfähigkeit des Arsen-trichlorids um ein Geringes herab.

Im Gegensatz zu Phosphor-trichlorid erweist sich Arsen-trichlorid als ein recht gutes Lösungsmittel für Salze und — parallel damit — als ein gutes Ionisierungsmittel; hierbei ist jedoch zu vermerken, daß vornehmlich nur binäre Salze eines Zerfalles in Ionen fähig sind, während Salze vom Typus des  $\text{CoJ}_2$  und starke Säuren vom Typus der Tribromessigsäure einer elektrolytischen Dissoziation nicht unterliegen.

#### V. Sulfurylchlorid, $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Siedepunkt $69^\circ$ bei 759 mm.

**Lösungsvermögen.** Das Sulfurylchlorid vermag zahlreiche anorganische Körper zu lösen, jedoch ist die Löslichkeit der Salze keine erhebliche. Es liefern gelb gefärbte Lösungen: Rubidiumjodid, Trimethylsulfinjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Tetramethylammoniumbromid, Quecksilberjodid ( $\text{HgJ}_2$ ), Cadmiumjodid, Arsen-trijodid, Antimon-trijodid, sublim. Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3$ ); Zinn-tetra-jodid giebt eine violettrote Lösung. Von organischen Stoffen lösen sich sehr leicht: Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, Chinolin.

**Leitvermögen.** Reines Sulfurylchlorid besitzt eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit,  $\lambda = 0.00000018$  bei  $t = 25^\circ \text{C}$ .

Zur Prüfung des Ionisierungsvermögens dieses Lösungsmittels wurden Tetraäthylammoniumjodid und sublim. Eisenchlorid untersucht.

##### a) Tetraäthylammoniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ , $M = 257$ .

$\nu$	$\mu (t = 25^\circ)$	$\mu (t = 0^\circ)$
250	16.04	14.34
500	19.59	—
750	22.06	19.87

b) Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ ,  $M = 162.4$ .

$\nu$	$\mu$
125	1.74
250	2.31
375	3.01.

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß dem Sulfurylchlorid eine ionisierende Kraft zukommt, welche zwar geringer sein dürfte, als für die vorher beschriebenen Solventien III und IV, immerhin aber recht erheblich ist gegenüber zahlreichen organischen Lösungsmitteln.

VI. Thionylchlorid,  $\text{SOCl}_2$ , Siedepunkt  $78^\circ$  bei 760 mm.

Lösungsvermögen. Die Löslichkeitsverhältnisse beim Thionylchlorid sind ähnlich denen beim Sulfurylchlorid; es lösten sich relativ leicht: Ammoniumjodid (violette Lösung), Quecksilberjodid (rotgelbe Lösung), wasserfreies Kobaltjodid (violette Lösung) — sämtlich in konzentrierten Lösungen; ferner Tetraäthylammoniumjodid (in verdünnter Lösung gelbbraun), Zinntetrajodid (blutrote Lösung), Antimontrijodid und Arsen-trijodid gaben blutrote Lösungen.

Elektrisches Leitvermögen. Das reine Thionylchlorid besaß eine etwa zehnmal größere Leitfähigkeit als Sulfurylchlorid, und zwar  $\lambda = 0.000002$ .

Von Salzen wurde untersucht:

Tetraäthylammoniumjodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ ,  $M = 257$ .

$\nu$	$\mu$ (bei $25^\circ$ )	$\mu$ (bei $0^\circ$ )
257	19.53	18.68
514	25.50	—
771	29.10	27.16.

Erstens ergibt sich, daß gelöste binäre Salze auch im Thionylchlorid elektrolytisch gespalten sind, und zweitens, daß bei gleicher Konzentration die Dissoziation in diesem Lösungsmittel stärker vorgeschritten zu sein scheint, als im Sulfurylchlorid.

VII. Schwefeldichlorid,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Siedepunkt  $130.0$ — $130.5^\circ$  bei 759 mm.

Lösungsvermögen. Schwefeldichlorid vermag viele anorganische Verbindungen, namentlich leicht Jodide, aufzunehmen; so lösten sich: Arsen-trijodid (tief blutrote Lösung), Antimontrijodid (blutrote Lösung), Zinntetrajodid (gelbrote Lösung); ferner die Bromide und

Chloride derselben Elemente, Quecksilberjodid (rotbraune Lösung), Cadmiumjodid (gelbrot), Kobaltjodid (gelbbraune Lösung), Rubidiumjodid, Tetraäthylammoniumjodid. Ferner organische Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ester.

Elektrisches Leitvermögen. Schwefeldichlorid erwies sich (bei 25°) als ein Nichtleiter des elektrischen Stromes; Salzlösungen, sowie Lösungen von (in Wasser) sehr stark dissoziierten Säuren besitzen ein überaus geringes resp. kaum meßbares Leitvermögen, wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich ist.

a) Tetraäthylammoniumjodid,  $(C_2H_5)_4NJ$ ,  $M = 257$ .

$v$	$\mu$ ( $t = 25^\circ$ )
257	0.115
514	0.164
771	0.207.

b) Tribromessigsäure,  $CBBr_3 \cdot COOH$ ,  $M = 297$ .

Für  $v = 100$  gab die Lösung keine meßbare Leitfähigkeit.

Das Schwefeldichlorid besitzt demnach für binäre Salze wenn auch ein meßbares, so doch ein sehr geringes Ionisierungsvermögen; die Werte für  $\mu$  zeigen jedoch mit fortschreitender Verdünnung eine deutliche Zunahme resp. die elektrolytische Dissoziation wächst mit abnehmender Konzentration.

#### VIII. Schwefelsäureanhydrid, $SO_3$ , Siedepunkt 45.0—45.3° im Durchschnitt bei 755 mm.

Da seiner Zeit von mir beobachtet wurde, daß das flüssige Schwefeldioxyd ein sehr gutes Lösungs- und Ionisierungsmittel ist, so erschien es wünschenswert, zu prüfen, wie das flüssige Schwefeltrioxyd den Salzen gegenüber sich verhält resp. ob die Ionisierungstendenz des Schwefeldioxyds durch weitere Sauerstoffzufuhr erhalten, erhöht oder vermindert wird.

Das abdestillierte Schwefeldioxyd wurde bei 60° C. auf sein Leitvermögen untersucht und erwies sich als ein Nichtleiter.

An Salzen wurden geprüft Kaliumbromid und Tetraäthylammoniumjodid.

a) Kaliumbromid,  $KBr$ ,  $M = 119$ .

Für  $v = 120$  wurde eine bräunlichgelbe Lösung erhalten, welche keine meßbare Leitfähigkeit besaß.

b) Tetraäthylammoniumjodid,  $(C_2H_5)_4NJ$ ,  $M = 257$ .

Das Salz löst sich leicht, wobei es grünlich gefärbte Schlieren, bildet, die selbst beim Schütteln sich nicht homogen lösen, sondern grünliche Tröpfchen liefern.

Für  $v = 308$  konnte keine Leitfähigkeit konstatiert werden.

Es darf hieraus gefolgert werden, daß das Schwefeltrioxyd — im Gegensatz zu dem Schwefeldioxyd — für binäre Salze keine Ionisierungstendenz besitzt.

**IX. Siliciumtetrachlorid,  $\text{SiCl}_4$ , Siedepunkt  $56.5\text{--}57.0^\circ$  im Durchschnitt bei  $755\text{ mm}$ .**

Reines Siliciumtetrachlorid erwies sich bei  $20^\circ\text{ C}$ . als ein Nichtleiter des elektrischen Stromes.

Zwecks Prüfung seiner Ionisierungstendenz wurden Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid und Tribromessigsäure bei  $t = 20^\circ\text{ C}$ . untersucht.

a) Tetraäthylammoniumjodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ ,  $M = 257$ .

Das feingepulverte Salz färbt sich im Siliciumtetrachlorid bräunlichgelb und löst sich, selbst bei  $v = 514$ , nicht ganz auf. Eine derart bereitete (schwach trübe) Lösung,  $v = 514$ , besaß keine meßbare Leitfähigkeit.

b) Tribromessigsäure,  $\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$ ,  $M = 297$ .

Die Tribromessigsäure löst sich in der Kälte farblos auf; eine Lösung  $v = 594$  besaß keine meßbare Leitfähigkeit.

Dem Siliciumtetrachlorid kommt daher keine Ionisierungstendenz zu. —

Um nachzusehen, ob auch anderen Elementen der IV. Gruppe resp. den Chloriden derselben die Fähigkeit abgeht, gelöste Salze zu ionisieren, wurde Zinntetrachlorid in den Rahmen der Beobachtungen mit einbezogen.

**X. Zinntetrachlorid,  $\text{SnCl}_4$ , Siedepunkt  $114^\circ$  bei  $757\text{ mm}$ .**

Lösungsvermögen. Zinntetrachlorid löst anorganische Salze nur in sehr geringer Menge, relativ am leichtesten scheinen noch Jodide aufgenommen zu werden; dagegen nimmt es leicht auf: Arsen-trijodid, Antimon-trijodid, Zinntetra-jodid, welche sämtlich gelbgefärbte Lösungen geben.

Leitvermögen. Reines Zinntetrachlorid ist ein Nichtleiter des elektrischen Stromes.

Von Salzen wurden untersucht: Jodkalium und Tetraäthylammoniumjodid.

a) Jodkalium, KJ; eine Lösung von  $\tau = 100$  (wobei geringe Partikeln in der Flüssigkeit umherschwammen) ergab keine meßbare Leitfähigkeit.

b) Tetraäthylammoniumjodid,  $(C_2H_5)_4NJ$ ; eine Lösung von  $\nu = 500$  (ebenfalls nicht alles gelöst) erwies sich gleichfalls als ein Nichtleiter.

Das Zinntetrachlorid ist daher ein überaus schlechtes Lösungsmittel für Salze und vermag nicht, dieselben elektrolytisch zu spalten.

#### XI. Antimonpentachlorid, $SbCl_5$ , Siedepunkt $92^\circ$ im Durchschnitt bei ca. 30 mm.

In Bezug auf das Lösungs- und Leitvermögen erwies sich Antimonpentachlorid überaus nahestehend dem eben skizzierten Zinntetrachlorid; Salze löst es in sehr geringer Menge und das reine Lösungsmittel ist ein Nichtleiter des elektrischen Stromes. Zwecks Prüfung des Ionisierungsvermögens wurde Tetraäthylammoniumjodid,  $(C_2H_5)_4NJ$ , aufgelöst; bei  $\nu = 257$  erwies sich dieses Salz als ein Nichtleiter. Dem Antimonpentachlorid muß daher die Fähigkeit, Salze elektrolytisch zu dissoziieren, abgesprochen werden.

#### XII. Antimontrichlorid, $SbCl_3$ , Siedepunkt $219.0\text{--}219.5^\circ$ bei 757 mm.

Im Zusammenhange mit dem eben abgehandelten Antimonpentachlorid erschien es angezeigt, auch das Antimontrichlorid auf seine Ionisierungstendenz zu untersuchen. Wie eingangs angeführt worden ist, hat TOLLOCZKO dieses Lösungsmittel zu kryoskopischen Studien benutzt und konstatiert, daß auf Grund der Gefrierpunktserniedrigung gelöster Salze (z. B. Kaliumbromid) für diese eine elektrolytische Spaltung gefolgert werden muß. Um nicht in das Arbeitsgebiet dieses Forschers einzudringen, habe ich nur einen Orientierungsversuch angestellt, indem ich das von TOLLOCZKO kryoskopisch studierte Kaliumbromid auch auf das elektrische Leitvermögen geprüft habe.

Das frisch destillierte Antimontrichlorid wurde bei  $80^\circ$  gemessen und ergab eine Leitfähigkeit, die erheblich größer war, als für das homologe Arsentrichlorid, und zwar:  $\frac{a}{b} = 53.7^\circ$  bei  $w = 1000$  S., da

die Kapazität  $k = 0.094$  betrug, so ergibt sich für  $\lambda = \frac{1.16 \times 0.094}{1000} = 0.000109$ .

Von Kaliumbromid wurden zwei Lösungen untersucht:

$\nu$	$\mu$	} $t = 80^\circ$ .
100	80.7	
200	99.0	

Diese Werte für  $\mu$  wurden nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Antimontrichlorids erhalten.

Es erweist sich also, daß — im Einklange mit den kryoskopischen Ergebnissen von TOLLOCZKO — das Antimontrichlorid ein Ionisierungsvermögen aufweist, das sehr bedeutend ist. —

Nachdem im Laufe dieser kleinen Studie die mannigfaltigsten anorganischen Verbindungen auf ihre etwaige Ionisierungstendenz untersucht worden sind, erübrigt es noch, anschließend über einige Beobachtungen zu berichten, die mit einem Elemente als Lösungsmittel angestellt wurden. Hierzu schien das flüssige Brom geeignet zu sein.

### XIII. Brom, von Wasser und Chlor befreit und fraktioniert.

Flüssiges Brom erwies sich (bei  $25^\circ$ ) als ein Nichtleiter des elektrischen Stromes. Von Salzen löst es bei  $15^\circ$  C. relativ leicht auf: Trimethylsulfinjodid, Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumjodid, Phenyltrimethylammoniumjodid, dagegen sind Salze vom Typus der Jodide der Alkalimetalle schwer löslich.

Auf ihre elektrische Leitfähigkeit wurden folgende Lösungen geprüft:

- a) Kaliumbromid,  $KBr$ ,  $\nu = 228$ ,
- b) Tetramethylammoniumjodid,  $(CH_3)_4NJ$ ,  $\nu = 50$ ,
- c) Tribromessigsäure,  $CBr_3.COOH$ ,  $\nu = 594$ . .

Sämtliche drei Lösungen zeigten keine meßbare Leitfähigkeit, indem selbst beim Einschalten von 3000 W.-E. keine Verschiebung des Nullpunktes auf dem Meßdrahte bemerkt werden konnte.

Flüssiges Brom (bei  $25^\circ$ ) vermag deshalb nicht, gelöste Salze elektrolytisch zu dissoziieren.

Abschließend sollen noch einige Daten über das Verhalten des Bortrichlorid mitgeteilt werden.



**XIV. Bortrichlorid,  $\text{BCl}_3$ , Siedepunkt  $18.2\text{--}18.8^\circ$  bei 757 mm.**

Das frischdestillierte Bortrichlorid erwies sich bei  $0^\circ \text{C}$ . und Einschaltung von 1000—3000 S. als ein Nichtleiter des elektrischen Stromes.

Behufs Prüfung der Ionisierungstendenz des Bortrichlorids wurden Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid und Tribromessigsäure untersucht.

a) Tetraäthylammoniumjodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ .

Das Salz löst sich selbst bei  $v = 514$  nicht vollständig, hierbei färbt sich die Lösung schwach violett; bei  $t = 0^\circ$  erwies sie sich als ein Nichtleiter des elektrischen Stromes.

b) Tribromessigsäure,  $\text{CBr}_3\cdot\text{COOH}$ .

Für eine Konzentration von  $v = 594$  besafs die Säurelösung keine mefsbare elektrische Leitfähigkeit.

Das Bortrichlorid besitzt daher bei  $0^\circ$  für binäre Salze und starke Säuren keine Ionisierungstendenz.

---

Insgesamt haben wir 14 verschiedene Stoffe auf ihr Lösungs- und Ionisierungsvermögen untersucht, und zwar an Verbindungen

- des Bors:  $\text{BCl}_3$ ,
- „ Phosphors:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ , und  $\text{POCl}_3$ .
- „ Arsens:  $\text{AsCl}_3$ ,
- „ Antimons:  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$ ,
- „ Siliciums:  $\text{SiCl}_4$ ,
- „ Zinns:  $\text{SnCl}_4$ ,
- „ Schwefels:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  —  
sowie flüssiges Brom.

Unter diesen Stoffen befinden sich 8 Solventien, die (den gemessenen Salzen gegenüber) keine Ionisierungstendenz besitzen, und zwar:



während die übrigen 6 Lösungsmittel eine mehr oder weniger erhebliche elektrolytische Spaltung der in ihnen gelösten (binären) Salze herbeiführen; diese Spaltung — gemessen durch die Größe der elektrischen Leitfähigkeit ein und desselben Salzes — nimmt für die 6 Ionisierungsmittel in folgender Reihe zu:

von  $\xi$ .

Schwefeldichlorid,  $S_2Cl_2$   $\rightarrow$  Sulfurylchlorid,  $SO_2Cl_2$   $\rightarrow$  Thionylchlorid,  $SOCl_2$   $\rightarrow$  Phosphoroxchlorid,  $POCl_3$   $\rightarrow$  Arsentrichlorid,  $AsCl_3$   
 $\rightarrow$  Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ .

Dem Schwefeldichlorid kommt eine sehr geringe, dem Antimontrichlorid eine sehr starke Ionisierungstendenz zu.

Wenn wir nun etwas näher auf die Eigenart jedes dieser 14 geprüften Lösungsmittel eingehen, so bemerken wir folgendes:

A. Unter den nichtionisierenden Lösungsmitteln befinden sich neben dem elementaren Brom a) sowohl sauerstofffreie, als auch sauerstoffreiche zusammengesetzte Solventien (z. B.  $PBr_3$ ,  $SO$ ), b) sowohl gesättigte, als auch ungesättigte Verbindungen (z. B.  $BCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SiCl_4$ ), ferner Solventien, welche additionelle und Doppelverbindungen mit Salzen eingehen (z. B.  $SnCl_4$ ,  $Br_2$ ).

Gelegentlich ist von einigen Forschern der Anschauung Ausdruck gegeben worden, daß die Ionisierungstendenz der Lösungsmittel bedingt sei durch die Anwesenheit polyvalenter Elemente (z. B. des O, N, S), ferner durch freie (nach der üblichen Valenzlehre nicht abgesättigte) Valenzen, sowie durch die Fähigkeit des Lösungsmittels, mit dem gelösten Salze Doppelverbindungen zu liefern. Es ist nun nicht zu verkennen, daß diese Kriterien für einzelne der bisherigen (anorganischen) Ionisierungsmittel zutreffen resp. daß diese Kriterien aus dem Verhalten der zwei Solventien Wasser und Ammoniak abgeleitet worden sind; daß ihnen aber keine allgemeine Bedeutung zukommt, mit anderen Worten, daß wir diese Daten nicht zur Diagnose von Ionisierungsmitteln überhaupt verwenden können, wird durch mehrere Beispiele dieser Untersuchung belegt. Sowohl Phosphor, als auch Arsen und Antimon sind fünfwertige Elemente; während nun das ungesättigte Phosphortrichlorid, sowie Phosphortribromid keine Ionisierungstendenz aufweisen, bewirkt Arsentrichlorid (das dem Chlor gegenüber sogar als eine gesättigte Verbindung aufgefaßt werden kann), sowie Antimontrichlorid eine starke elektrolytische Dissoziation. Während die Absättigung des Phosphortrichlorids durch Sauerstoff:  $PCl_3 \rightarrow POCl_3$ ,  
 $\text{III} \qquad \qquad \qquad \text{V}$   
aus dem nichtionisierenden Stoffe einen mit erheblicher Ionisierungstendenz begabten schafft, bewirkt derselbe Vorgang gerade das Entgegengesetzte beim Schwefeldioxyd:  $SO_2$  (starke Ionisation)  
 $\rightarrow SO_2$  (keine Ionisation). Schwefeldichlorid ist gewiß eine ungesättigte Verbindung, trotzdem ist seine Ionisierungstendenz überaus gering; wenn wir in  $SOCl_2$  Sauerstoff einführen resp.  $SOCl_2$  mit

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  vergleichen, bemerken wir eine Abnahme der Ionisierungstendenz. Stellen wir andererseits  $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{SO}_2}$  und  $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_3}$  neben einander, so müssen wir konstatieren, daß das starkionisierende  $\text{SO}_2$  durch Absättigung mit Chlor wohl etwas geschwächt wird, während gerade das polyvalente Sauerstoffatom die Ionisation beim  $\text{SO}_3$  ganz aufhebt. — Zinntetrachlorid,  $\text{SnCl}_4$ , Brom, Siliciumtetrahalogene u. a. sind zu additionellen (Doppel-) Verbindungen befähigt — diese Eigenschaft tritt ja besonders deutlich auf bei den Ionisierungs- und Lösungsmitteln Wasser und Ammoniak — trotzdem sind diese Halogenverbindungen keine Ionisierungsmittel. Aus dem Dargelegten erkennen wir daher unschwer, daß

B. die ionisierenden Lösungsmittel a) sowohl gesättigte, als auch ungesättigte, sowohl sauerstoffhaltige, als auch sauerstofffreie Körper sein können; wenn wir die Reihe  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  herausgreifen, so erkennen wir ferner, b) daß selbst homologe Elemente, zu ein und derselben Gruppe des periodischen Systems gehörig und bei gleichem Verbindungstypus, sich ganz verschieden verhalten können: Kommt dem Phosphortrichlorid keine Ionisierungstendenz zu, so besitzt sein homologes  $\text{AsCl}_3$  eine solche in erheblichem Maße, während das Ionisierungsvermögen des  $\text{SbCl}_3$  in noch stärkerem Grade ausgeprägt ist, so daß beim Antimontrichlorid bereits eine nennenswerte Autoionisation wahrzunehmen ist, ein Verhalten, welches diesen Körper schon den geschmolzenen Salzen nahe bringt; zweifelsohne wird das letzte Glied dieser Gruppe,  $\text{BiCl}_3$ , bereits das Verhalten von geschmolzenen Elektrolyten aufweisen. Wir müssen daher sagen, daß c) das Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel nicht sowohl vom Zustande des Gesättigt- oder Ungesättigtseins, als vielmehr von der spezifischen Eigenart jedes Lösungsmittels abhängt.

Jedoch können wir noch einen weiteren Schluß aus unseren obigen Messungen ableiten, nämlich, es spielt auch

C. die Natur des gelösten Stoffes bei der Ionisation eine wesentliche Rolle. Ganz allgemein zeigen die Messungsergebnisse, daß — selbst in guten Ionisierungsmitteln — die binären Salze (z. B.  $\text{MeJ}$ ) eine besondere Stellung den anderen Elektrolyten gegenüber einnehmen. Greifen wir z. B. das Arsentrichlorid als Ionisierungsmittel heraus; auf Grund der erheblichen elektrischen Leitfähigkeit (und Dissoziation) der beiden binären Salze  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$  hätte man ohne weiteres auch für ternäre Salze, z. B.

$\text{CoJ}_2$ , eine elektrolytische Dissoziation erwarten können — der Versuch ergab hingegen die Abwesenheit jeglicher elektrolytischen Spaltung; andererseits zeigte dasselbe Salz  $\text{CoJ}_2$  in Phosphoroxchlorid eine meßbare Spaltung, wobei indessen die Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung keine Zunahme, sondern eine geringe Abnahme erkennen liefs; wiederum ein anderes Bild ergiebt das Sulfurylchlorid, in welchem ein quaternärer Elektrolyt  $\text{FeCl}_3$  eine geringe Dissoziation aufweist. In Bezug auf Säuren zeigen jedoch alle neu beschriebenen Ionisierungsmittel ein nahezu übereinstimmendes Verhalten; die zum Vergleiche gewählte Tribromessigsäure, welche in Wasser ja sehr stark dissoziiert ist, erwies sich in den abgehandelten Ionisierungsmitteln — praktisch gesprochen — als kein Elektrolyt.

Wir müssen daher folgende empirischen Sätze hierher setzen:

a) Der elektrolytischen Spaltung sind am ehesten die binären Salze unterworfen, b) in denselben Lösungsmitteln, in welchen die letzteren eine weitgehende Spaltung zeigen, sind Säuren undissoziiert, c) ternäre und quaternäre Salze zeigen nur eine geringe Neigung zur elektrolytischen Spaltung und können selbst in Lösungsmitteln, die binäre Salze stark dissoziieren, manchmal undissoziiert bleiben, d) die Ionisierungstendenz eines Lösungsmittels ist daher sowohl von der spezifischen Natur desselben, als auch vom Typus und der Natur des zu dissoziierenden Salzes abhängig.

Durch die vorliegende Untersuchung haben wir die Zahl und Art der anorganischen Ionisationsmittel um mehrere Typen vermehrt; wir wollen nunmehr die sämtlichen bisher bekannten ionisierenden Solventien nach dem periodischen System einzuordnen versuchen, um eine übersichtlichere Anordnung des jetzt schon zahlreichen Materials zu gewinnen.

- I. Gruppe: kein ionisierendes Lösungsmittel bekannt (vergl. auch VI. Gruppe:  $\text{H}_2\text{O}$ );
- II. Gruppe: kein ionisierendes Lösungsmittel bekannt;
- III. Gruppe:  $\text{BCl}_3$  untersucht, ionisiert nicht;
- IV. Gruppe: weder  $\text{CCl}_4$ , noch  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  vermögen zu ionisieren (vielleicht wäre  $\text{COCl}_2$  ein Ionisierungsmittel?);
- V. Gruppe:  $\text{PCl}_3$  ionisiert nicht, ebenso  $\text{SbCl}_3$ ;

$\text{AsCl}_3$	} starke Ionisierungsmittel,
$\text{SbCl}_3$	
$\text{POCl}_3$	

terner:  $\text{HNO}_3$  (BOUTY),  
„  $\text{NH}_3$  (CADDY, FRANKLIN u. a.),  
vielleicht:  $\text{N}_2\text{O}_4$  (BRUNI und BERTI).  
(Wahrscheinliche Ionisierungsmittel:  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{SbOCl}$  und  $\text{SbOCl}_2$ ,  
sowie  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$ ?)

VI. Gruppe: Starke Ionisierungsmittel:  $\text{SO}_2$  (WALDEN),  $\text{SOCl}_2$ ,  
 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , schwaches:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Hierher können wir auch das Wasser  $\text{OH}_2$  rechnen.

Nicht ionisierend:  $\text{SO}_3$ .

(Wahrscheinliches Ionisierungsmittel:  $\text{SeOCl}_2$ ).

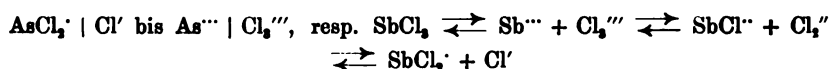
VII. Gruppe: Nicht ionisierend:  $\text{Br}_2$ .

Es ergibt sich, daß die bisher bekannten, einfach zusammengesetzten Ionisierungsmittel der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems angehören resp. daß es die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon der V. Gruppe und die Elemente Sauerstoff und Schwefel der VI. Gruppe sind, welche in ihren wechselseitigen Kombinationen oder in Verbindung mit Wasserstoff und den Halogenen unsere bekannten Ionisierungsmittel bilden; es sind dies Elemente derjenigen Gruppen, welche sowohl stark säurebildend, als auch stark basenbildend auftreten können.

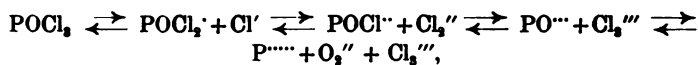
Sämtliche Ionisierungsmittel können schon qualitativ als solche erkannt werden, indem die entsprechenden Flüssigkeiten, selbst bei sorgfältiger Reinigung, eine meßbare Eigenleitfähigkeit aufweisen (vergl. die Angaben für  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), ein diagnostisches Hilfsmittel, daß die nicht ionisierenden und auch keine eigene elektrische Leitfähigkeit besitzenden Solventien leicht unterscheiden läßt. Diese eigene Leitfähigkeit der Ionisierungsmittel bleibt erhalten, wenn man die sorgfältigsten Maßnahmen zwecks Reinigung der betreffenden Stoffe trifft, sie ist also eine Folge der eigenen elektrolytischen Dissoziation des reinen Lösungsmittels, wie ja solches am Beispiele des Wassers und Ammoniaks überzeugend nachgewiesen worden ist. Auch für die in unserer Mitteilung beschriebenen starken Ionisierungsmittel  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  haben wir eine solche eigene Leitfähigkeit konstatieren können, wobei  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  das geringste eigene Leitvermögen und die geringste Ionisierungstendenz,  $\text{SbCl}_3$  die stärkste Leit- und Ionisierungsfähigkeit zeigte. Gerade der Fall des Antimontrichlorids erweist, daß zwischen dem flüssigen Lösungs-

mittel und dem geschmolzenen Elektrolyten ein kontinuierlicher Übergang resp. nur ein Unterschied dem Grade der elektrolytischen Dissoziation nach besteht: das Antimontrichlorid selbst ist in reinem Zustande ein Elektrolyt, ist also den geschmolzenen Salzen anzureihen, es ist aber andererseits ein vorzügliches Ionisierungsmittel für gelöste Salze, gleicht daher auch den sogenannten Nichtleitern Wasser und Ammoniak. Es liegt nahe, zu vermuten, daß nicht allein das Antimontrichlorid auf die elektrolytische Spaltung des gelösten Salzes von Einfluß ist, sondern daß die Wirkung eine wechselseitige ist, indem seinerseits auch das letztere den Dissoziationsgrad des ersteren beeinflusst, und ferner — da im vorliegenden Falle ja geschmolzene Lösungen vorliegen — daß überhaupt bei geschmolzenen Salzgemischen ähnliche Verhältnisse obwalten.

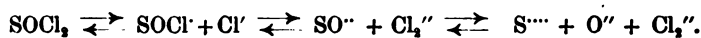
Was nun die Art der Ionen betrifft, in welche die besprochenen Ionisierungsmittel auf Grund der eigenen Leitfähigkeit gespalten sein müssen, so läßt sich darüber folgendes sagen: Die gleichgebauten Körper  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  können die Ionen



liefern, wie solches aus Analogie mit  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  zu erwarten ist. Verwickelter werden die Verhältnisse bei den anderen Ionisierungsmitteln  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ; für diese wären mehrere Arten von Ionen möglich, z. B.:



und in gleicher Weise für  $\text{SOCl}_2$ :



In diesen Fällen hätten wir die Notwendigkeit, mit den positiven Ionen ( $\text{PO}'''$ ) oder ( $\text{P}''''$ ) resp. ( $\text{SO}''$ ) und ( $\text{S}'''$ ) zu rechnen, wozu andererseits noch das negative Ion ( $\text{O}''$ ) hinzukäme; letzteres Ion wird ja schon bei der elektrolytischen Dissoziation des  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen, während die ersteren Ionen — wenngleich bisher nicht bestimmt angesprochen — keineswegs unwahrscheinlich sind.

Riga, Polytechnikum,  $\frac{14.}{27.}$  Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1900.

## Die jodometrische Bestimmung von Arsensäure.

Von

F. A. GOOCH und JULIA C. MORRIS.<sup>1</sup>

Bei der Einwirkung eines löslichen Arseniates auf ein lösliches Jodid in saurer Lösung tritt bekanntlich Reduktion der Arsensäure ein, und zwar mehr oder weniger vollständig, je nach der herrschenden Temperatur, nach dem Verhältnis der aufeinander einwirkenden Stoffe und der Menge des Lösungsmittels; hierbei werden auf je ein Mol Arsensäure ( $H_3O_3AsO$ ) zwei Atome Jod freigemacht. Da nun aber diese Reaktion umkehrbar ist, so muß die oxydierende Wirkung des freigemachten Jods eliminiert werden, wenn man eine vollständige Reduktion der Arsensäure erzielen will. Theoretisch läßt sich dies auf zwei Wegen erreichen, indem man entweder das freie Jod als solches verflüchtigt, oder indem man seine Oxydationsfähigkeit durch Umwandlung in Jodwasserstoffsäure zerstört. Die erstere Methode wurde angewendet bei einem Verfahren zur Bestimmung der Arsensäure, welches in diesem Laboratorium ausgearbeitet worden ist.<sup>2</sup> In seiner ursprünglichen Form wurde dies Verfahren so ausgeführt, daß man zu der Lösung des Arseniates einen Überschuss von Kaliumjodid über die theoretisch erforderliche Menge und dann 10 ccm halbverdünnte Schwefelsäure zusetzte, wobei man die Konzentration so wählte, daß das Gesamtvolumen 100 ccm betrug. Die Lösung wurde darauf bis auf 40 ccm eingekocht, durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure von den letzten Spuren freien Jods befreit, das die Jodwasserstoffsäure zurückhielt, sodann verdünnt, abgekühlt und dann nach der Neutralisation mit

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> GOOCH u. BROWNING, *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 11 (1890), 66.

Kaliumbikarbonat unter Zusatz von Stärke als Indikator mit Jod titriert. Diese Methode, bei der also das freigemachte Jod bis auf die letzten geringen Quantitäten durch Verflüchtigung entfernt wurden, während man diese letzteren durch schweflige Säure reduzierte, verläuft ohne sekundäre Reaktionen, die die Hauptreaktion beeinflussen könnten. Sie giebt genaue Resultate und ist schnell ausführbar.

Die Methode von WILLIAMSON,<sup>1</sup> die neuerdings veröffentlicht wurde, beruht auf der Umwandlung des freigemachten Jods in Jodwasserstoffsäure. Durch die Einwirkung einer passenden starken Säure — Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure — auf das Gemisch von Arseniat und Jodid bei gewöhnlicher Temperatur wird das Jod freigemacht und dann wird es durch Natriumthiosulfat in Jodwasserstoffsäure verwandelt, wobei der Endpunkt der Reaktion durch das Verschwinden der Jodfarbe angezeigt wird.

Nach WILLIAMSON'S Vorschrift werden 25 ccm der Arseniatlösung mit Kaliumjodid behandelt und mit einem gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.16 versetzt. Es ist zu empfehlen, eine Arseniatlösung von nicht mehr als Zehntelnormalkonzentration zu verwenden, damit die später bei der Titration mit dem Thiosulfat stattfindende Verdünnung nicht zu groß ist, weil die Reduktionsreaktion, die zwischen Arsensäure und Jodiden in saurer Lösung stattfindet, beim Verdünnen der Lösung in umgekehrter Richtung verläuft. Nach diesem Verfahren ist man also darauf beschränkt, nur 0.18 g Arsensäure in 25 ccm einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure vom spez. Gew. 1.16 versetzten Lösung bestimmen zu können. Offenbar kann man jedoch das Verfahren auch auf größere Mengen Arsensäure anwenden — wenigstens soweit die Reduktion in Betracht kommt —, wenn man den Säurezusatz proportional erhöht. Wesentlich ist, daß die Flüssigkeit am Ende der Operation ungefähr annähernd 10 % ihrer Masse an absoluter Chlorwasserstoffsäure, d. h. also etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an wässriger Säure vom spez. Gew. 1.16 enthält.

Die Arsensäure wird entweder durch die zum Entfärben des Jods erforderliche Menge Thiosulfatlösung gemessen, oder aber auch durch die Quantität Jodlösung, die — nach dem Neutralisieren mit Kaliumbikarbonat — zur Reoxydation der entstandenen arsenigen Säure notwendig ist. Nach dem ersteren Verfahren muß man als Endreaktion das Verschwinden der gelben Jodfärbung benutzen, weil

<sup>1</sup> *Journ. Soc. Dyers and Colorists* 1896, 86—89.



man in derartig sauren Lösungen die Stärkereaktion nicht verwenden kann; nach dem letzteren Verfahren ist die Anwendung der Stärke natürlich zulässig und sogar empfehlenswert.

Bei der direkten Titration des Jods mit Thiosulfat sind zwei Fehlerquellen möglich: erstens kann durch die Einwirkung der Luft auf die stark saure Lösung direkt Jod freigemacht werden; und zweitens liegt die Möglichkeit vor, daß das Thiosulfat durch die Wirkung der starken Säure zerstört wird, wenn es zu irgend einer Zeit oder an irgend einer Stelle im Überschuß vorhanden sein sollte;<sup>1</sup> unter diesen letzteren Umständen ändert sich natürlich seine reduzierende Fähigkeit gegenüber Jod. Je vorsichtiger man nun beim Zusatz des Thiosulfates verfährt, und je besser man die Flüssigkeit umrührt, um so mehr muß diese Fehlerquelle zurücktreten. Die erstere Fehlerquelle variiert natürlich mit der Acidität der jodidhaltigen Lösung, mit der Einwirkungsdauer der atmosphärischen Luft und mit dem Grade des Kontaktes derselben, der abhängig ist von der Art des Rührens.

Die Wirkungen, die wahrscheinlich lediglich durch das starke Ansäuern einer kaliumjodidhaltigen Lösung entstanden sind, und die Änderungen derselben bei Verdünnungen, welche nach den entwickelten Umrissen bei Anfang und Ende der Reaktion vorhanden sind, können aus der folgenden Tabelle entnommen werden. Die Kaliumjodidlösung war vor dem Zusatz von Säure verdünnt, wie angegeben, und das freigemachte Jod wurde mit Thiosulfat titriert.

Ange- wandte HCl spez. Gw. = 1.16 ccm	Ange- wandtes KJ g	Gesamt- volum ccm	Sofortiger Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , berechnet als $\text{H}_2\text{O}_2\text{AsO}$ g	Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach 5 Minuten, berechnet auf $\text{H}_2\text{O}_2\text{AsO}$ g	Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach 5 Min. langem Rühren, berechn. als $\text{H}_2\text{O}_2\text{AsO}$ g
25	2	50	0.0013	—	—
25	2	75	0.0004	—	—
25	2	50	—	0.0035	—
25	2	75	—	0.0019	—
25	2	50	—	—	0.0042
25	2	75	—	—	0.0021
50	2	100	0.0017	—	—
50	2	150	0.0004	—	—
50	2	100	—	0.0035	—
50	2	150	—	0.0019	—
50	2	100	—	—	0.0035
50	2	150	—	—	0.0014

<sup>1</sup> NORTON, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 7, 287.

Die verhältnismäßige Stärke der Säure, sowie die Zeit vor der Titration sind offenbar die wesentlichsten Faktoren. Die absolute Menge der vorhandenen Säure, sowie das Rühren scheint keinen großen Einfluss auszuüben.

Über die Einwirkung von Salzsäure auf kleine Mengen Thiosulfat geben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse Aufschluss; es wurden 1 oder 2 resp. 5 ccm von annähernd  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfat mit je 25 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.16 behandelt, und zwar entweder unverdünnt oder mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt; sodann wurde mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung titriert.

Angewandte HCl vom spez. Gew. = 1.16 ccm	Vol. vor der Titration ccm	Ca. $\frac{1}{10}$ -n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung, berechnet auf H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> AsO		Jodzusat bis zur Färbung, unver- dünnt; berechnet auf H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> AsO cg	Titrationsfehler ohne Verdünnung, berechnet auf H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> AsO <sub>6</sub> cg	Jodzusat bis zur Färbung nach dem Verdünnen auf 75 ccm, be- rechnet auf H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> AsO cg	Titrationsfehler nach d. Verdün- nung, berechnet auf H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> AsO g
		ccm	g				
25	26	1	0.0071	0.0062	- 0.0009	0.0071	0.0000
25	50	1	0.0071	0.0071	0.0000	0.0071	0.0000
25 <sup>1</sup>	50	1	0.0071	0.0079	+ 0.0008	0.0079	+ 0.0008
25	50	2	0.0141	0.0146	+ 0.0005	0.0146	+ 0.0005
25 <sup>1</sup>	50	2	0.0141	0.0157	+ 0.0016	0.0157	+ 0.0016
25	30	5	0.0353	0.0336	- 0.0017	0.0374	+ 0.0024
25	50	5	0.0353	0.0359	+ 0.0006	0.0359	+ 0.0006
25 <sup>1</sup>	50	5	0.0353	0.0411	+ 0.0058	0.0411	+ 0.0058

Die Acidität einer Lösung, die auf 50 ccm 25 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.16 enthält, entspricht der Acidität, die bei Beginn der Titration nach WILLIAMSON vorhanden ist. Um bei der Bestimmung der Arsensäure den Einfluss eines auf diese Weise auftretenden Fehlers unmittelbar erkennen zu lassen, sind Thiosulfat und Jod in Äquivalenten der Säure ausgedrückt.

Die erwähnten zwei Fehlerquellen, nämlich die Abscheidung von freiem Jod und die Zersetzung von Thiosulfat, würden natürlich in entgegengesetzter Richtung wirken; aber eine vollständige Aufhebung der in entgegengesetzter Richtung liegenden Fehler kann

<sup>1</sup> Bei diesen Versuchen blieb die Säure mit dem Thiosulfat vor der Titration 5 Minuten in Berührung.

natürlich unter den wechselnden Bedingungen einer Analyse immer nur eine rein zufällige sein.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche, bei denen 1, 2 resp. 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfat zu 50 oder 75 ccm Flüssigkeit mit einem Gehalt von 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.16 hinzugefügt und dann sofort oder nach 5 Minuten titriert wurden, dienten dazu, die Einflüsse der Verdünnung bei Beginn und am Ende der Titration festzustellen.

HCl vom spez. Gew. = 1.16	KJ	Volumen	Ca. $\frac{1}{10}$ n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Lösung, berechnet auf H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AsO		Zusatz von Jod, sofort nach der Mischung, be- rechnet auf H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AsO	Zusatz von Jod nach 5 Minuten, berechnet auf H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AsO	Fehler, berechnet auf H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AsO
			ccm	g			
25	2	50	1	0.0071	0.0057	—	-0.0014
25	2	75	1	0.0071	0.0071	—	0.0000
25	2	50	2	0.0141	0.0131	—	-0.0010
25	2	75	2	0.0141	0.0143	—	+0.0002
25	2	50	5	0.0353	0.0322	—	-0.0021
25	2	75	5	0.0353	0.0357	—	+0.0004
25	2	50	1	0.0071	—	0.0028	-0.0043
25	2	75	1	0.0071	—	0.0067	-0.0004
25	2	50	2	0.0141	—	0.0116	-0.0025
25	2	75	2	0.0141	—	0.0139	-0.0002
25	2	50	5	0.0353	—	0.0314	-0.0041
25	2	75	5	0.0353	—	0.0361	+0.0008

Es ist klar, daß unter den Verhältnissen, die bei den in den beiden letzten Tabellen verzeichneten Versuchen herrschten, eine Zersetzung des Thiosulfats in mehr oder weniger weitem Umfange stattfindet, und daß die Zersetzungsprodukte von Jod nicht vollständig oxydiert werden, wenn die Säure vom spez. Gew. 1.16 nicht stark verdünnt ist. Diese letztere Beobachtung steht ganz im Einklang mit der Thatsache, daß Schwefeldioxyd eine stark salzsaure Jodlösung nur langsam und unvollständig entfärbt. Durch Verdünnung wird in solchen Fällen die weitere Einwirkung des Jods begünstigt, aber die Resultate, die man bei der Titration mit Jod in der sauren, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Lösung erhielt, wurden bei der weiteren Verdünnung nicht mehr verändert.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Bestimmungen von Arsensäure nach WILLIAMSON'S Verfahren verzeichnet. Auf je 25 ccm der Arsenatlösung wurden 1, 2 oder 3 g Kaliumjodid und 25 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.16 angewendet. Das Jod wurde mit einer annähernd  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung entfärbt, jedoch ohne Anwendung von Stärke, weil dieser Indikator seine ganze Empfindlichkeit in stark saurer Lösung einbüßt. Für jede Titration waren ungefähr 5 Minuten erforderlich. Der Titer der Arseniatlösung wurde nach dem „Verflüchtungsverfahren“<sup>1</sup> bestimmt; die Reinheit der bei diesen Versuchen verwendeten Reagentien wurde kontrolliert durch die Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung einer Lösung von Arsensäure, die durch Oxydation von reiner  $\frac{1}{10}$ -Normallösung arseniger Säure mit Jod hergestellt war.

HCl ccm	KJ g	Vol. bei Beginn der Titration ccm	Vol. am Ende der Titration ccm	H <sub>2</sub> KAsO <sub>4</sub> , berechn. auf H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AsO g	Gefunden H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AsO g	Fehler g
25	2	50	51	0.0062	0.0085	+0.0023
25	2	50	52	0.0125	0.0156	+0.0031
25	2	50	55	0.0312	0.0350	+0.0038
25	2	50	55	0.0624	0.0666	+0.0042
25	2	50	73	0.1559	0.1588	+0.0029
25	2	50	73	0.1559	0.1587	+0.0028
25	2	50	73	0.1559	0.1591	+0.0032
25	2	50	73	0.1559	0.1595	+0.0036
25	3	50	73	0.1559	0.1595	+0.0036
25	1	50	73	0.1559	0.1581	+0.0022
25	2	50	73	0.1559	0.1581	+0.0022
25	2	50	73	0.1559	0.1588	+0.0029

Die Größe des Fehlers bei diesen Versuchen variiert von +0.0023 g bis +0.0042 g und beträgt im Mittel +0.0031 g; dieser Fehler ist also nicht sehr verschieden von dem, der allein aus der Einwirkung der starken Chlorwasserstoffsäure auf Jodid resultiert. Der durch die Zersetzung des Thiosulfats hervorgerufene entgegengesetzte Einfluss ist zwar nicht groß, äußert sich aber doch deutlich, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

<sup>1</sup> GOOCH u. BROWNING, l. c.

Bei der nächsten Versuchsreihe, die mit neuen Lösungen von anderem Gehalt angestellt wurde, bestimmte man die Arsensäure so, daßs man erstens das aus 25 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.16 und 3 g Kaliumjodid freigemachte Jod titrierte — und zwar hatte die Lösung bei Beginn der Titration ein Gesamtvolumen von 50 ccm und am Ende ein Volumen von 75 ccm — und dann zweitens auch die bei der ersten Reaktion entstandene arsenige Säure nach der Neutralisation der Lösung mit Kaliumbikarbonat unter Zusatz von Stärke mit Jod titrimetrisch maß.

Angewandt $H_2KAsO_4$ , berechnet auf $H_3O_3AsO$ g	Gefundene $H_3O_3AsO$ mit Thiosulfat g	Fehler g	Gef. $H_3O_3AsO$ durch Titration der $H_3O_3As$ mit Jod g	Fehler g
0.1767	0.1798	+0.0031	0.1776	+0.0009
0.1767	0.1798	+0.0031	0.1777	+0.0010
0.1767	0.1795	+0.0028	0.1785	+0.0018
0.1767	0.1793	+0.0026	0.1785	+0.0018
0.1767	0.1794	+0.0027	0.1780	+0.0013
0.1767	0.1798	+0.0031	0.1785	+0.0018

Der mittlere Fehler bei der ersten Operation beträgt 0.0029 g; er ist also nicht weit von dem Fehler der früheren Reihen entfernt. Bei der zweiten Operation — der Titration der arsenigen Säure — beläuft sich der mittlere Fehler auf 0.0014 g; es wird hier also der Fehler, der durch den Mehrverbrauch des Thiosulfats für das neben der Hauptreaktion freigemachte Jod entsteht, offenbar eliminiert. Das vorhandene Tetrathionat wird nach der Neutralisation mit Kaliumbikarbonat von Jod nicht angegriffen, wie sich ergab, als ein Gemisch von 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung mit 25 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.16 mit Thiosulfat titriert und dann mit Kaliumbikarbonat<sup>1</sup> neutralisiert wurde, worauf nach

<sup>1</sup> Bemerkenswert ist, das es nicht möglich ist, wie sich durch Versuche ergab, bei Beginn der Neutralisation das Karbonat durch Alkalihydroxyd zu ersetzen, weil dieses eine Zersetzung des Tetrathionats herbeiführt. Dieser Einfluss wird durch die Erhitzung der Lösung gesteigert, aber er ist auch nicht vollständig zu beseitigen, wenn man sie durch Hineinwerfen von Eis kühlt und eine Erhöhung der Temperatur mit der größten Sorgfalt vermeidet.

Zusatz von Stärke bereits ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung Bläuung hervorrief. — Der mittlere Fehler von 0.0014 g bei dieser Operation ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach zurückzuführen auf die vorhandenen Zersetzungsprodukte des Thiosulfats von der ersten Operation.

Aus den geschilderten Versuchen ergibt sich deutlich, daß an den nach WILLIAMSON'S Verfahren der direkten Titration mit Thiosulfat erhaltenen Ergebnissen eine Korrektur von 0.0030 g anzubringen ist, selbst wenn man mit der größten Sorgfalt unter den angegebenen Bedingungen gearbeitet hat; eine Korrektur, die von der Hälfte dieses Betrages (0.0015) bis Null schwankt (je nach der vorhandenen Menge arseniger Säure), ist anzubringen, wenn man die Bestimmung mit Jod nach der Neutralisation mit Kaliumbikarbonat ausführt. Wenn man diese willkürlichen Korrekturen bei den vorhergehenden Tabellen vornimmt, so fallen die individuellen Variationen in die üblichen Fehlergrenzen.

Andererseits giebt das „Verflüchtungsverfahren“, bei dem das Arseniat in der beschriebenen Weise<sup>1</sup> durch Kochen mit Schwefelsäure und Kaliumjodid reduziert wird, hinreichend regelmäßige und genaue Resultate ohne Anwendung einer willkürlichen Korrektur. Dieses Verfahren kann noch abgekürzt werden durch Verminderung des Volumens bei Beginn des Erhitzens, so daß das Kochen nur 5—6 Minuten zu dauern braucht. Nach dieser geringfügigen Abänderung wird das Verfahren nun so ausgeführt, daß man die Lösung des Arseniats in einem Erlenmeyerkolben mit einem Überschuß von Kaliumjodid (0.5 g mehr als theoretisch erforderlich) und 10 ccm halbverdünnter Schwefelsäure bei einem Gesamtvolumen von 50—75 ccm erhitzt. Man hält die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis im Gefäße oberhalb derselben keine Joddämpfe mehr sichtbar sind und dann entfärbt man die heiße, noch durch Jod dunkelgefärbte Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure, worauf man das Ganze mit kaltem Wasser schnell verdünnt und abkühlt. Man neutralisiert die Lösung nahezu mit Kaliumhydroxyd und dann vollständig mit Kaliumbikarbonat. Schliesslich titriert man die reduzierte Säure nach Zusatz von Jod als Indikator mit Jod. Nach dieser Methode wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten.

Volumen ccm	Angewandte $H_2O_3AsO$ g	Gefunden $H_2O_3AsO$ g	Fehler g
35	0.1559	0.1559	0.0000
35	0.1559	0.1560	+0.0001
40	0.1559	0.1559	0.0000
65	0.1559	0.1559	0.0000
50	0.2495	0.2499	+0.0004
50	0.2557	0.2449	-0.0008
60	0.3119	0.3117	-0.0002
60	0.3119	0.3120	+0.0001
75	0.3119	0.3124	+0.0005
75	0.3119	0.3132	+0.0013
75	0.3119	0.3121	+0.0002
75	0.3119	0.3115	-0.0004
75	0.3119	0.3124	+0.0005

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

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1900.

## Über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung.

Von

W. GAUS.

Als Maß der Elektroaffinität der Ionenbildner haben ABEGG und BODLÄNDER<sup>1</sup> die Neigung der Stoffe zur Komplexbildung hervorgehoben und durch mannigfache Erwägungen zu begründen versucht. Um diese Ansichten zu prüfen, handelt es sich vor allem darum, zahlenmäßiges Material zur Bemessung der Neigung zur Komplexbildung zu gewinnen.

Um vergleichbares Zahlenmaterial zu haben, muß man zur Untersuchung natürlich Komplexe wählen, bei denen die verschiedensten Einzelionen stets mit dem gleichen Neutralteil verbunden vorkommen. Derartige Komplexe sind z. B. die Hydrate.

Als quantitative Messungsmethode der Neigung zur Hydratisierung kann die Ermittlung der Wasserdampfpartialdrucke der verschiedenen festen Metallsalze dienen, denn je labiler die Verbindung des Salzes mit seinem Krystallwasser ist, um so höher ist die Tension des Wasserdampfes.

Derartige Messungen von Partialdrucken sind, zu diesem Zwecke wenigstens, noch nicht ausgeführt, dagegen geht aus Messungen einiger Wasserdampftensionen, die zu anderen Zwecken von MÜLLER-ERZBACH<sup>2</sup> und FROWEIN<sup>3</sup> ermittelt wurden, die Richtigkeit dieser Anschauungen hervor.<sup>4</sup>

Umfangreiche vergleichbare Messungen von Krystallwassertensionen sind jedoch kaum zu erhalten, aus praktischen Gründen. Einmal liegt die Schwierigkeit vor, zu entscheiden, welche Hydratations-

<sup>1</sup> ABEGG u. BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 453—499.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 19, 135 u. 21, 545. 1896.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 545. 1896; 1, 5. 1887.

<sup>4</sup> ABEGG u. BODLÄNDER, l. c. S. 492.



stufen der verschiedenen Salze einander gleichwertig sind, andererseits hat auf die Krystallwasserbindung auch das Anion einen bedeutenden Einfluss, welcher wohl so zu erklären ist, dass das Wasser infolge seines völlig neutralen Charakters sich sowohl dem Anion, als auch dem Kation als Neutralteil anlagern kann.

Eine andere Klasse von komplexen Metallsalzen, die der Messung besser zugänglich sind, bilden die komplexen Ammoniaksalze. Die Brauchbarkeit dieser Komplexe für die betreffenden Messungen liegt vor allem darin, dass ihr Gebiet ein sehr umfangreiches ist. Komplexe Ammoniakverbindungen sind von der Mehrzahl der Metallsalze bekannt und in fester Form hergestellt; in wässriger Lösung existieren sicherlich noch viel mehr. Um den Grad der Neigung der Kationen zur Addition von Ammoniak zu bestimmen, kann man sich ebenfalls der Dampfdruckmethode bedienen. Man kann zu diesem Zwecke die festen Ammoniakkomplexe herstellen und ihre Ammoniakpartialdrucke untersuchen. Diese Methode ist aber mit demselben Übelstande behaftet, den auch die Bestimmung der Wasserdampfdrücke von Hydraten besitzt.

Die Anzahl der Ammoniakkomplexe im festen Zustande ist ebenso beschränkt wie die der festen Hydrate, auch sind die verschiedenen festen Komplexe wechselnder Zusammensetzung nicht ohne weiteres vergleichbar.

Bei den Ammoniakkomplexen hat man jedoch die Möglichkeit, und darin beruht ihr Vorzug vor den Hydraten, ihre  $\text{NH}_3$ -Tension in wässriger Lösung zu untersuchen. Man setzt einfach zu wässrigen Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalte und bekanntem Ammoniakpartialdrucke die verschiedenen zu untersuchenden Metallsalze hinzu, soweit sie keine bleibenden Niederschläge bilden, und bestimmt die Ammoniakpartialdrucke; die Erniedrigung des Druckes gegenüber dem Ammoniakdrucke reiner Ammoniaklösung giebt uns dann ein Maß für die Neigung der Kationen, Ammoniak zu addieren. Bei dieser Art, die Stabilität der Ammoniakkomplexe zu messen, ist gegenüber den Hydraten noch der Vorteil, dass Ammoniakkomplexe mit Anionen seither nicht bekannt sind, während Hydrate sowohl von Kationen wie von Anionen existieren.

Die Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass mit der edleren Natur der Metalle die Stabilität ihrer Ammoniakkomplexe wächst, wird durch einige schon bekannte Thatsachen begründet. So sind von den stark positiven Alkaliionen keine Komplexe mit Ammoniak bekannt, die Erdalkalien bilden solche schon in beschränkter Zahl,

geradezu typisch sind sie für Cu, Ag, Co, Ni, Cr, Pt, etc. Kommen Ammoniakkomplexe bei Kationen wechselnder Valenz vor, so halten die Ionen höherer Valenz, weil sie schwächer elektroaffin sind, das Ammoniak fester, als die Ionen geringerer Wertigkeit. So z. B. verlieren die festen Ammoniakkomplexe des einwertigen Hg, sowie die des zweiwertigen Co ihr Ammoniak schon bei Zimmertemperatur an der Luft, während die Komplexe des zweiwertigen Hg und des dreiwertigen Co dies nicht thun.

Aus diesen Gesichtspunkten sind auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEGG die folgenden Messungen unternommen worden. Dieselben bestätigen in einigen Fällen gleicher Versuche die Angaben RAOULTS<sup>1</sup> und können zugleich zur Erklärung seiner Ergebnisse dienen.

### Dynamische Methode der Dampfdruckmessung.

#### Versuchsordnung.

Da man von vornherein gewärtigen mußte, daß die Ammoniak-tensionen der Komplexe nachstehender Metalle nur geringe Differenzen aufweisen würden, so handelte es sich hauptsächlich darum, eine empfindliche Methode ausfindig zu machen, mittels deren man die Partialdrucke mit einer solchen Genauigkeit bestimmen konnte, daß ihre Differenzen noch zu sicheren Schlüssen berechtigten. Eine derartige Methode, welche bei sorgfältiger Handhabung eine fast beliebige Genauigkeit ergab, fand sich in einer dynamischen Methode, wie sie ähnlich von GAHL<sup>2</sup> vor kurzem beschrieben worden ist.

Es wird ein bekanntes Volum eines indifferenten Gases mit der ammoniakalischen Flüssigkeit in innige Berührung gebracht, so daß sich der Gleichgewichtszustand des Ammoniaks in der Gasphase zu dem in der Flüssigkeitsphase vollkommen herstellt. Das mit  $\text{NH}_3$  beladene Gas wird dann in ein bekanntes Volum verdünnter Säure von festgestelltem Titer geleitet, welche das  $\text{NH}_3$  absorbiert. Aus der Leitfähigkeitsabnahme der Säure bei der Umwandlung in ihr Ammonsalz kann man dann die Anzahl Mol  $\text{NH}_3$  bestimmen, welche von der Säure aufgenommen wurden.

<sup>1</sup> RAOULT, *Ann. chim. phys.* [5] 1, 262. 1874 s. OSTWALD, *Lehrb. d. allg. Chem.* (2. Aufl.) I, 627.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 33, 178. 1900.

Die praktische Ausführung gestaltete ich folgendermaßen:

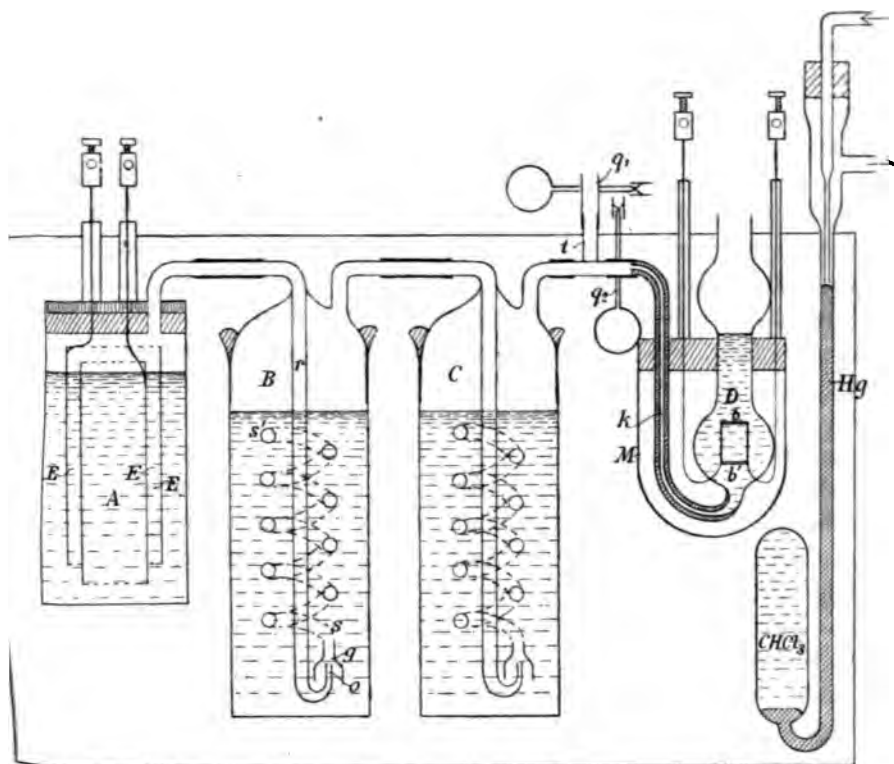


Fig. 1.

Zur Entwicklung eines konstanten Gasstromes, dessen Volum sich jederzeit messen liefs, diente ein Knallgasvoltmeter *A*. Dasselbe besafs als Elektroden zwei konzentrisch in einander gestellte Nickelbleche *E* und *E*<sub>1</sub>, welche in eine verdünnte Natronlauge von 15% tauchten. Diese Konstruktion ist von ÖTTEL<sup>1</sup> angegeben und soll die Entwicklung von  $H_2O_2$ , sowie von  $O_3$  vermeiden. Die Erfahrung lehrte, dafs diese Art Voltmeter ausgezeichnet funktionierte. Bei Anwendung reinen Natriumhydroxyds — es wurde das mit Alkohol gereinigte NaOH von KAHLBAUM verwandt — zeigte sich, dafs nach monatelangem Gebrauche die Nickelbleche noch vollständig ihre frühere blanke Oberfläche behalten hatten. Bei Anwendung unreinen Natriumhydroxyds bedeckten sich die Anoden mit einer dünnen braunen Schicht, vielleicht von Eisenoxyd. Die

<sup>1</sup> ÖTTEL, Elektrochem. Übungsaufgaben, Halle 1897. S. 5.

Anwendung von Natronlauge als Elektrolyt hat bei diesen Bestimmungen außerdem noch den Vorzug, daß das sich entwickelnde Knallgas nicht mit Säuredämpfen beladen ist, welche die Konzentration der ammoniakalischen Lösungen ändern können. Zwischen *A* und *B* wurde zur Reinigung des Gasstromes von mitgerissenen Nebeln ein kleines Watterrohr eingeschaltet.

In den Stromkreis, der das Knallgasvoltmeter versorgte, waren außerdem noch eingeschaltet ein Amperemeter, sowie ein Regulierwiderstand zur groben Einstellung, und zur genauen Messung des Stromes ein Kupfervoltmeter. Die Füllung des letzteren hatte die Zusammensetzung, wie sie ÖTTEL angiebt.<sup>1</sup> Das Kupfervoltmeter diente dazu, um aus der abgeschiedenen Kupfermenge nach Beendigung jeden Versuches die angewandte Knallgasmenge zu berechnen. Aus dem Knallgasvoltmeter kommend, passierte das Gas nun zwei Absorptionsflaschen<sup>2</sup> *B* und *C*, in denen sich die zu untersuchenden ammoniakalischen Lösungen befanden. Um eine vollständige Sättigung des Gases mit  $\text{NH}_3$  zu erreichen, war es nötig, dasselbe möglichst lange mit der Flüssigkeit in Berührung zu lassen, und dies wurde durch folgende Einrichtung bewirkt.

Das aus dem Rohre *r* bei *o* austretende Gas wurde verhindert, in Blasen senkrecht in der Flüssigkeit aufzusteigen, denn es mußte unter die über *o* befindliche Glocke *g* austreten und dann das gesamte Spiralrohr *ss'* passieren. Die Zeit, die eine Blase brauchte, um das Spiralrohr zu passieren, dauerte mehrere Sekunden. Da sich zwischen je zwei Blasen eine längere Flüssigkeitssäule befand, die beim Aufsteigen der Blasen mit nach oben gerissen wurde, so wurde gleichzeitig eine Rührung der Flüssigkeit bewirkt.

Eine Konzentrationsänderung des Ammoniaks in der ersten Absorptionsflasche nach langem Hindurchleiten des Gases konnte keine Fehler bedingen, da das in dieser Flasche schon so gut wie gesättigte Gas noch die zweite Flasche passieren mußte, deren Konzentration sich nicht meßbar änderte. Daß bei dieser Versuchsanordnung thatsächlich vollständige Sättigung des Gases mit  $\text{NH}_3$  eintritt, bewiesen einige Vorversuche. Die übergeführte Ammoniakmenge erwies sich nämlich bei gleichem Gasvolum stets als dieselbe, gleichviel, ob man das Gas sehr schnell oder langsam durch die Flüssigkeit leitete. Auch nach Entfernung einer Absorp-

<sup>1</sup> ÖTTEL, *Chem. Zeitung* 1893, 543.

<sup>2</sup> Von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen.

tionsflasche trat keine Änderung ein, wodurch zur Genüge bewiesen war, daß schon in der ersten Flasche vollständig das Gleichgewicht hergestellt wird. Diese Erfahrung erklärt sich aus der großen Diffusionsgeschwindigkeit des  $\text{NH}_3$  und ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von HANTZSCH und SEBALDT,<sup>1</sup> die auch bei Verteilungsbestimmungen von  $\text{NH}_3$  zwischen zwei flüssigen Systemen fanden, daß der Gleichgewichtszustand „fast momentan“ eintritt.

Ein Übelstand machte sich zu Anfang bemerkbar, daß nämlich durch den verhältnismäßig starken Druck, den das Gas besitzen muß, um die Flüssigkeitssäulen der beiden Absorptionsflaschen zu überwinden, oft der Helm der Flaschen, welcher eingeschliffen war, gehoben wurde. Dies wurde verhindert durch Verkitten des Helmes mit französischem Marineleim, der ein ausgezeichnetes, zähes und wasserbeständiges Dichtungsmittel darstellt.

Das mit  $\text{NH}_3$  beladene Knallgas trat nun in das Mefsinstrument, das Leitfähigkeitsgefäß *D*. Als Rohr *k*, welches die Verbindung mit dem Leitfähigkeitsgefäß herstellt, ist ein Kapillarrohr gewählt, um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern. Das Gefäß *D* enthält zwei platierte Platinelektroden von je 2 qcm Oberfläche. Durch zwei angeschmolzene Glasstäbchen *b* und *b'* sind die Elektroden gegeneinander fixiert. Das Gefäß *D* ist, um die zu den Elektroden führenden Platindrähte zu isolieren, von einem Glasmantel *M* umgeben; der Zwischenraum beider Gefäße ist mit flüssigem Paraffin gefüllt. Der Mantel ist oben mit einem Korkstopfen geschlossen und mit Marineleim gedichtet.

Zwei derartig angeordnete Apparate befanden sich in einem großen Blechthermostaten, dessen Temperaturregulierung durch einen Chloroformregulator<sup>2</sup> bewirkt wurde, wie ihn die Zeichnung erläutert. Die Temperaturschwankungen betragen bei guter Rührung höchstens  $\pm 0.01^\circ$ . Gerührt wurde in ebenso bequemer wie wirksamer Weise durch den Luftstrom eines Wasserstrahlgebläses.<sup>3</sup> Fast sämtliche Versuche sind bei  $25^\circ$  angestellt. Zur Temperaturmessung wurde ein in  $0.1^\circ$  eingeteiltes Thermometer benutzt, das geaicht war mit einem von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer.

Die Füllung der Leitfähigkeitsgefäße geschah mit einer abgemessenen Quantität (10 ccm) Salzsäure von ca.  $\frac{1}{40}$ , später  $\frac{1}{100}$  Normalität. Salzsäure wurde deshalb gewählt, weil der Leitfähig-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 265. 1899.

<sup>2</sup> CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 14. 1898.

<sup>3</sup> ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 392. 1893.

keitsabfall dieser Säure zu ihrem Ammoniumsalze am größten ist. Verluste, welche durch Verdampfen von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  während eines Versuches eintreten könnten, waren nicht zu befürchten, denn der Dampfdruck der  $\text{HCl}$  ist bei den angewandten Verdünnungen fast unmeßbar, und das Wasser kann nicht merklich verdampfen, da das durchstreichende Gas schon mit Wasserdampf nahezu gesättigt ist.

Es galt nun festzustellen, wie sich die Leitfähigkeit der angewandten  $\text{HCl}$  bei ihrer successiven Umwandlung in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ändert. Zu diesem Zwecke wurde  $D$  mit 10 ccm  $n/40$   $\text{HCl}$  beschickt und die Flaschen  $B$  und  $C$  mit ca.  $n/1$  wässerigem Ammoniak gefüllt. Nachdem die Salzsäure die Temperatur des Thermostaten ( $25^\circ$ ) angenommen hatte, wurde ihre Leitfähigkeit gemessen. Darauf wurde der Strom geschlossen, so daß die Knallgasentwicklung begann. Einige Minuten lang liefs man das mit  $\text{NH}_3$  beladene Gas durch das T-Rohr  $t$  bei geschlossenem Quetschhahn  $q_2$  entweichen, um überall in den Apparaten Gleichgewicht herzustellen. Sodann wurde der Gasstrom nach Schließung von  $q_1$  und Öffnung von  $q_2$  durch die Salzsäure des Leitfähigkeitsgefäßes geschickt und von 30 zu 30 Sek. die Leitfähigkeit bestimmt. Die Messung der Leitfähigkeiten geschah nach der Methode von KOHLRAUSCH mittels Telephons. Der Strom blieb während des Versuches vollkommen konstant. Die gefundenen Leitfähigkeitswerte wurden dann in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Ordinaten sie bildeten, während als Abscissen die Zeiten dienten. Den gleichen Zeitintervallen entsprechen natürlich, da der elektrische Strom und damit auch der Knallgasstrom konstant blieben, auch gleiche Ammoniakmengen. Die Kurve des Leitfähigkeitsabfalles verlief, wie die folgende Zeichnung Eig. 2 angiebt, vollkommen linear.

Dieses Resultat war auch zu erwarten, da in gleichen Zeiträumen stets gleiche Mengen der schnell wandernden  $\text{H}$ -Ionen durch die langsamen  $\text{NH}_4$ -Ionen ersetzt werden. Der plötzliche Knick in der Kurve und ihr so gut wie horizontales Weiterverlaufen zeigt an, daß hier vollständige Neutralisation eingetreten ist. Das fortan eintretende  $\text{NH}_3$  wird, solange es gegen die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Menge nicht viel wird, wegen der Massenwirkung der schon vorhandenen bedeutenden  $\text{NH}_4$ -Konzentration seinerseits nicht mehr merkliche Mengen von  $\text{OH}^-$ , also überhaupt von Ionen bilden, so daß die Leitfähigkeit der Lösung ungeändert bleibt. Erst nach halbstündigem Durch-

leiten des mit  $\text{NH}_3$  gesättigten Gases zeigte sich ein ganz schwaches Wiederansteigen der Leitfähigkeit.

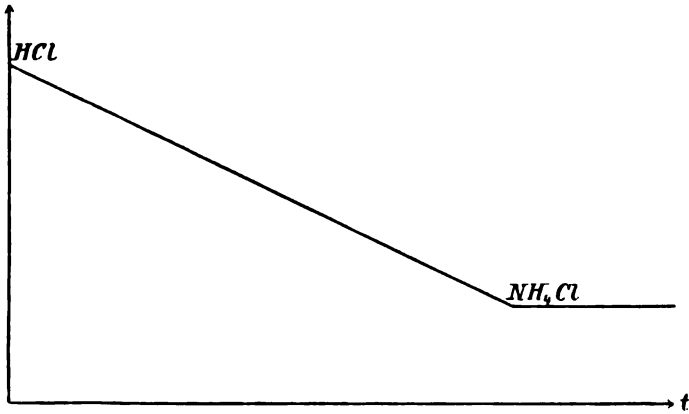


Fig. 2.

Nach dieser Ermittlung des Leitfähigkeitsabfalles von  $\text{HCl}$  zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist es leicht, aus einer gefundenen Leitfähigkeitsabnahme die von der Salzsäure aufgenommene  $\text{NH}_3$ -Menge zu bestimmen. Es ist die gesuchte Menge (in Millimol):

$$\text{NH}_3 = \frac{\text{gemessene Leitfähigkeitsabnahme}}{\text{Maximalabnahme der Leitfähigkeit}} \cdot \text{HCl (in Millimol)}.$$

Die Berechnung des  $\text{NH}_3$ -Partialdruckes geschieht dann nach einer Formel, die sich folgendermaßen ableitet. Die gesuchte  $\text{NH}_3$ -Tension ist:

$$= \frac{\text{ccm NH}_3}{\text{ccm Gesamtgas}} \cdot P.$$

$P$  giebt den Druck an, unter dem das Gas steht, wenn es in die Salzsäure eintritt.  $P$  ist also gleich dem Barometerstande  $B$ , vermehrt um die Druckhöhe der Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäße. Letztere beträgt 8 cm, in Quecksilber umgerechnet 6 mm. Die  $\text{NH}_3$ -Tension ist also:

$$= \frac{\text{ccm NH}_3 \cdot (B + 6)}{\text{ccm Gesamtgas}}. \quad (1)$$

Das Gesamtvolumen des Gases setzt sich zusammen aus den Kubikzentimetern  $\text{NH}_3$ , Knallgas und Wasserdampf.

Da ein Millimol  $\text{NH}_3$  unter den Normalbedingungen den Raum von 22,42 ccm einnimmt, so berechnet sich das Volum der aus der Leitfähigkeitsabnahme ermittelten  $m$  Millimol  $\text{NH}_3$ :

$$\text{ccm NH}_3 = 22.42 m \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right).$$

Die Knallgasmenge in Kubikzentimetern ist aus der äquivalenten Cu-Menge des Kupfervoltameters (in g) zu berechnen:

$$\text{ccm Knallgas} = 529.9 \cdot \text{Cu} \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right).$$

Das Volum des mit dem  $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{O}_2$  mitgehenden Wasserdampfes ist zu bestimmen aus der bekannten Tension  $T$  des Wasserdampfes:

$$\begin{aligned} \text{ccm Wasserdampf} &= \frac{T}{B + 6} (\text{ccm NH}_3 + \text{Knallgas}) \\ &= \left[ 22.42 m \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) + 529.9 \text{Cu} \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) \right] \cdot \frac{T}{B + 6}. \end{aligned}$$

Die Tension  $D$  des Ammoniaks ist also nach (1):

$$\begin{aligned} D &= \frac{\text{ccm NH}_3 \cdot (B + 6)}{\text{ccm NH}_3 + \text{ccm Knallgas} + \text{ccm Wasserdampf}} \\ &= \frac{22.42 m \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) (B + 6)}{\left[ 22.42 m \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) + 529.9 \text{Cu} \left( \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + 6} \right) \right] \left[ 1 + \frac{T}{B + 6} \right]} \\ &= \frac{22.42 m (B + 6)}{(22.42 m + 529.9 \text{Cu}) \left( 1 + \frac{T}{B + 6} \right)} = \frac{B + 6}{\left( 1 + \frac{529.9 \text{Cu}}{22.42 m} \right) \left( 1 + \frac{T}{B + 6} \right)} \\ &= \frac{(B + 6)^2}{\left( 1 + 23.63 \frac{\text{Cu}}{m} \right) (B + 6 + T)} \quad (2) \end{aligned}$$

Zu erwähnen ist, daß bei dieser Berechnung der Versuche die Tension des Wasserdampfes über den ammoniakalischen Lösungen gleich der Tension über reinem Wasser gesetzt wurde, was nicht



ganz korrekt ist, doch erniedrigt sich der Wasserdampfdruck  $T$  in einer Normallösung nur um 2 $\%$  und durch Zusatz von 0.4  $n$ -Salz, wie im folgenden geschieht, noch um etwa gleichviel, also in maximo um 5 $\%$ ; das macht, da bei 25 $^{\circ}$   $T = 23.5$  mm, etwas über 1 mm, was offenbar neben  $B + 6 + T$  unbedenklich zu vernachlässigen ist.

Die Ausführung einer  $\text{NH}_3$ -Dampfdruckmessung gestaltet sich nun folgendermaßen:

Zuerst werden die beiden Absorptionsflaschen  $B$  und  $C$  mit der ammoniakalischen Lösung, und das Leitfähigkeitsgefäß  $D$  mit 10 ccm einer  $n/40$  resp.  $n/100$  HCl gefüllt. Nachdem alle Gefäße die Temperatur des Thermostaten angenommen haben, schließt man den elektrischen Strom, welcher ca. 1.5—2 Amp. stark ist, und läßt das sich entwickelnde Knallgas samt dem mitgenommenen  $\text{NH}_3$  durch den geöffneten Quetschhahn  $q_1$  entweichen. Nach ca. 2 Minuten kann man annehmen, daß überall in den Apparaten der stationäre Zustand hergestellt ist; man unterbricht deshalb den Strom und schließt den Hahn  $q_1$  wieder. Nunmehr setzt man eine gewogene Kupferplatte ins Kupfervoltmeter, wodurch der Strom für den eigentlichen Versuch geschlossen wird, und öffnet sofort darauf den Hahn  $q_2$ . Jetzt geht der Knallgasstrom durch das Leitfähigkeitsgefäß, dessen Säure das mitgeführte  $\text{NH}_3$  absorbiert. Man verfolgt nun den Abfall der Leitfähigkeit der HCl mit dem Telefon und unterbricht kurz vor dem Sättigungspunkte der HCl den Strom durch Herausnehmen der gewogenen Kupferplatte. Man bestimmt dann die Anzahl Millimol  $\text{NH}_3$ , welche während des Versuches übergeführt wurden, aus der Leitfähigkeitsänderung, und berechnet nach Wägung der Kupferplatte und Ablesung des Barometerstandes die  $\text{NH}_3$ -Tension nach der angegebenen Formel (2).

Die untersuchten ammoniakalischen Lösungen waren größtenteils in Bezug auf  $\text{NH}_3$  normal. Die Lösungen wurden hergestellt durch Verdünnung des gewöhnlichen konzentrierten Ammoniaks. Auf den Gehalt an Karbonat wurde keine Rücksicht genommen, da er sehr gering war.

#### **Einfluß der Temperatur auf den $\text{NH}_3$ -Partialdruck.**

Die ersten Versuche dienten zur Ermittlung der Abhängigkeit des  $\text{NH}_3$ -Druckes von der Temperatur. Es wurden zu diesem Zwecke die Partialdrucke über normalem  $\text{NH}_3$  bei 23 $^{\circ}$ , 25 $^{\circ}$  und 27 $^{\circ}$  gemessen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 1.  
n/1 NH<sub>3</sub>

D 23°		D 25°		D 27°	
Hg mm	Im Mittel mm	Hg mm	Im Mittel mm	Hg mm	Im Mittel mm
12.0	12.1	13.45	13.45	14.6	14.8
12.2		13.5		15.0	
11.9		13.44		14.8	
12.2		13.4		14.6	
12.2		13.41		14.8	
11.9		13.52		14.8	
12.0		13.4		14.8	
12.3		—		14.9	

Die Depression für 2° beträgt also je 1.35 mm. Daraus folgt, daß die Dampfdruckkurve innerhalb dieses engen Temperaturbereiches noch linear verläuft, mit einem Temperaturkoeffizienten von 0.67 mm pro 1°. Es zeigt sich also, daß der Dampfdruck ziemlich stark von der Temperatur beeinflusst wird. Hieraus erklären sich auch die relativ großen Schwankungen in diesen zuerst gefundenen Dampfdruckwerten, denn bei diesen Versuchen geschah die Temperaturregulierung des Thermostaten noch ohne Thermoregulator, nur durch Handregulierung der Heizflamme. Um also die Tensionen auf 0.1 mm genau zu haben, dürfen die Temperaturschwankungen 0.1° nicht übersteigen.

**Dampfdrucke von verschiedenen Konzentrationen des NH<sub>3</sub>.**

Die folgenden Messungen galten der Untersuchung, ob bei Ammoniaklösungen bis zu normaler Konzentration wesentliche Abweichungen vom HENRY'schen Verteilungssatze stattfinden. Es wurden außer 1-n NH<sub>3</sub> Lösungen solche von 0.702-n und 0.456-n NH<sub>3</sub> untersucht. Die entsprechenden Dampfdrucke sind: -

Tabelle 2.  
25°

1-n NH <sub>3</sub>	0.702-n NH <sub>3</sub>		0.456-n NH <sub>3</sub>	
D mm	D mm	Im Mittel mm	D mm	Im Mittel mm
13.45	9.32 9.37	9.35	5.94 6.00	5.97

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so zeigt sich, daß die Kurve ziemlich in Übereinstimmung mit dem HENRY'schen Verteilungssatze nahezu linear verläuft, daß sich also die Konzentration des  $\text{NH}_3$  in der Gasphase proportional der Konzentration  $c$  in der flüssigen Phase ändert.

Für  $\frac{D}{c}$  ergibt sich nämlich:

$c$	$D/c$
0.456	13.1
0.702	13.3
1.00	13.45

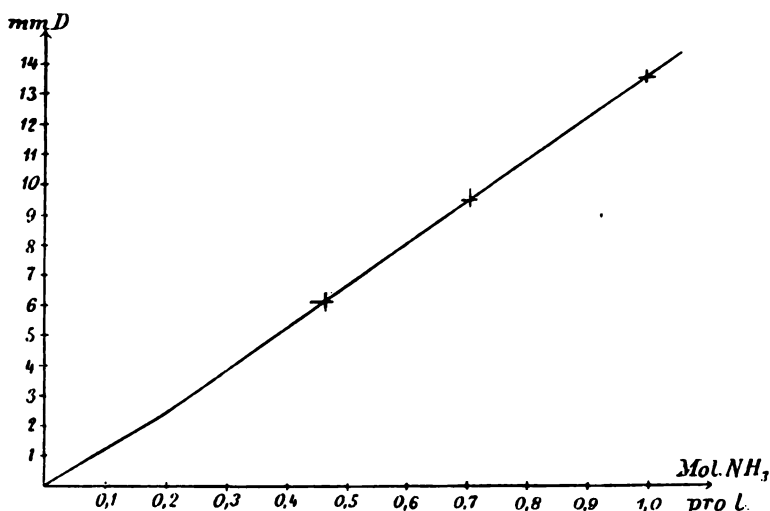


Fig. 3.

Daraus geht hervor, wie zu erwarten, daß bei der geringen Zunahme der Verdünnung die kleine Änderung des kleinen Dissoziationsgrades für den  $\text{NH}_3$ -Druck nicht von Belang ist.

#### **Einfluß gleichioniger Zusätze.**

Nach diesen Bestimmungen begannen die Versuche über die Wirkung gleichioniger Zusätze. Zuerst wurde die OH'-Konzentration vermehrt. Es war zu erwarten, daß durch eine Vermehrung der OH' infolge Zurückdrängung der Dissoziation der Dampfdruck steigen würde. Da aber die Konzentration der OH' in wässrigem Ammoniak sicher sehr klein ist, wie die Leitfähigkeitsmessungen

ergeben, so konnte man annehmen, daß die Steigerung des Dampfdruckes nur gering ausfallen würde.

Die Vermehrung der OH' geschah durch Zusatz von festem NaOH. Zu diesem Zwecke wurde mit Alkohol gereinigtes NaOH benutzt; der Gehalt an freiem NaOH wurde festgestellt durch Ausfällen des Karbonats mit BaCl<sub>2</sub> und Titration. Die Prüfung ergab 2% Karbonat. Es wurde nun soviel NaOH abgewogen, daß die ammoniakalische Lösung 0,4fach normal an NaOH war. Die Dampfdrucke von 4 Versuchen waren folgende:

Tabelle 3.  
1-n NH<sub>3</sub> + 0.4-n NaOH (25°)

D mm	Im Mittel mm	Tensionsänderung <sup>1</sup> mm
14.95	14.96	+ 1.51
14.9		
15.0		
15.0		

Es zeigte sich, daß, wie erwartet war, eine Erhöhung des Dampfdruckes eintrat, doch die Erhöhung der Tension um über 10% kann nur zum geringsten Teil auf eine Zurückdrängung der Dissoziation in NH<sub>4</sub>' und OH' zurückzuführen sein. Die abnorme Erhöhung des Partialdruckes kann man wohl durch eine Löslichkeitsverminderung des NH<sub>3</sub> in Wasser infolge des Zusatzes eines anderen gelösten Körpers erklären.<sup>2</sup>

Nunmehr wurde eine Vermehrung der NH<sub>4</sub>' in der ammoniakalischen Lösung bewirkt durch Zusatz von Ammonsalzen. Dieselben wurden in äquivalenten Mengen zu n/1 NH<sub>3</sub>-Lösung zugesetzt, so daß stets der NH<sub>4</sub>-Titer des Zusatzes gleichfalls 0.4fach normal war. Da es unvermeidlich war, daß bei dem Lösen der Salze in der NH<sub>3</sub>-Flüssigkeit, sowie bei dem Umfüllen in die Absorptionsflaschen ein, wenn auch geringer, Teil des NH<sub>3</sub> aus der Lösung verdampfte, so wurden die Lösungen nach den Versuchen titriert und dann die gefundenen Dampfdruckwerte auf 1-n Normalität des NH<sub>3</sub> umgerechnet. Die gemessenen Dampfdrucke sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

<sup>1</sup> Dies ist hier wie im folgenden die Differenz gegen die Tension von salzfreien Ammoniak gleicher Konzentration, also die Wirkung des Salzzusatzes.

<sup>2</sup> Siehe ROTHMUND, *Zeitschr. phys. Chem.* 33, 410. 1900.

Aus den Zahlen geht mit Deutlichkeit hervor, daß der Zusatz von  $\text{NH}_4^+$  in äquivalenter Menge wie  $\text{OH}^-$  nicht, wie erwartet wurde, eine Erhöhung des Dampfdruckes bedingt.<sup>1</sup> Man muß bedenken, daß die Werte sich infolge des in Wirklichkeit geringeren Wasservolums, sowie infolge der Löslichkeitserniedrigung noch um ein Geringes verkleinern. Die geringe Dampfdruckerhöhung beim  $\text{NH}_4\text{Cl}$  würde dann auch wegfallen. Es tritt geradezu eine Erniedrigung der Dampfdrucke ein, die man sich vielleicht so erklären könnte, daß die zugeführten  $\text{NH}_4^+$  einen Teil des gasförmig gelösten  $\text{NH}_3$  addieren und Komplexe bilden von etwa der Form  $(\text{NH}_4)_n\text{NH}_3$ .

Tabelle 4.  
1-n  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{R}$  (25°)

Zusatz von 0.4-n	D	Im Mittel	auf 1-n $\text{NH}_3$ umgerechnet	Tensions- änderung
$\text{NH}_4\text{Cl}$	13.31	13.34	13.54	+0.09
	13.34			
	13.35			
	13.35			
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	13.15	13.16	13.43	-0.02
	13.17			
$\text{NH}_4\text{J}$	12.82	12.83	13.2	-0.25
	12.85			
$\text{NH}_4\text{CNS}$	12.83	12.82	13.18	-0.27
	12.82			

Will man die Dampfdruckwerte einer Korrektur unterziehen, dadurch, daß man die Wassermenge in der Salzlösung auf ihren wirklichen Wert reduziert, so hat man das Volum des in der Lösung befindlichen Salzes zu ermitteln und von dem Gesamtvolum abzuziehen. Das Salzvolum berechnet man nach der Formel:

$$\Delta_v = \frac{M + m}{s} - \frac{m}{s_0} \cdot s$$

In dieser Formel bedeutet:

$M$  die Salzmenge in g,

$m$  g Lösungsmittel,

$s$  das spez. Gewicht des Gemisches,

$s_0$  das spez. Gewicht des Lösungsmittels.

<sup>1</sup> Im Einklang mit den Resultaten von **RAOULT** (loc. cit.).

<sup>2</sup> **NERNST**, theor. Chem. 3. Aufl. S. 368.

Das spez. Gewicht des 1-n  $\text{NH}_3$  ist bei  $25^\circ = 0.990$ .

Die spez. Gewichte der ammoniakalischen Salzlösungen waren:

1-n $\text{NH}_3$ + 0.4 Mol.	spez. Gew.
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.9995
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1.0054
$\text{NH}_4\text{CNS}$	1.0002

Daraus berechnen sich die Salzvolumina in 1 l Lösung:

0.4 Mol	Salzvolum in Lösung	Volum von 0.4 Mol festen Salzes
$\text{NH}_4\text{Cl}$	ca. 12 ccm	14 ccm
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	„ 17 „	19 „
$\text{NH}_4\text{CNS}$	„ 20 „	23 „

Man erkennt daraus, daß die Korrektur in dieser Beziehung den Wert von 2% nicht übersteigt. Die Dampfdrucke würden also noch 1.2—2% zu hoch sein, wenn man annimmt, daß nur das Verhältnis  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$  dafür in Betracht käme, und das Volum der Lösung keine Rolle spielt.

Die Möglichkeit der Existenz von komplexen Ionen der Form  $(\text{NH}_4 \cdot [\text{NH}_3]_n)$ , die obige Befunde erklären könnte, gewinnt durch eine andere Thatsache an Wahrscheinlichkeit. So ist seit längerer Zeit eine Verbindung von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bekannt.<sup>1</sup> Man schreibt zum Teil hier dem  $\text{NH}_3$  die Rolle von Krystallammoniak zu, zum Teil wird dieses Salz auch als eine Verbindung der Form  $(\text{NH}_4\text{NH}_3)\text{NO}_3$ , also als ein Komplexsalz, angesehen. Jedoch besteht kein Gegensatz zwischen diesen beiden Anschauungen, da man auch die Hydrate, mithin auch die entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Verbindungen, als Komplexe ansehen kann; denn die Annahme hydratisierter Ionen gewinnt immer mehr an Wahrscheinlichkeit.<sup>2</sup>

Die auf ihre Wirkung bisher untersuchten Ammonsalze waren Salze einbasischer Säuren. Zur Vervollständigung der Zahlen wurden nun auch Messungen von Dampfdrucken angestellt unter Zusatz von  $\text{NH}_4$ -Salzen zweibasischer Säuren. Die Normalität des Zusatzes an  $\text{NH}_4$  war wieder gleich 0.4. Es wurden verwandt das Sulfat,

<sup>1</sup> RAOULT, *Compt. rend.* 76, 1261.

<sup>2</sup> AREGG u. BODLÄNDER, l. c. 490.

Oxalat und Tartrat. Die Zahl der anzuwendenden Salze ist insofern beschränkt, als viele zweibasischen  $\text{NH}_4$ -Salze Ammoniak hydrolytisch abspalten, was natürlich eine beträchtliche Erhöhung des  $\text{NH}_3$ -Partialdruckes zur Folge haben würde.

Die Messungen ergaben folgende Zahlen:

Tabelle 5.

$1-n \text{ NH}_3 + (\text{NH}_4)_n\text{R}$  (25°)

Zusatz von 0.4 Mol	D	Im Mittel	auf $1-n \text{ NH}_3$ umgerechnet	Tensions- änderung
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14.10	14.12	14.42	+0.97
	14.14			
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	13.95	13.96	14.27	+0.82
	13.97			
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	13.70	13.69	13.83	+0.38
	13.67			

Ein großer Unterschied gegenüber der Wirkungsweise der Ammonsalze einbasischer Säuren springt sofort in die Augen. Man erkennt nämlich, daß die Dampfdrucke bedeutend höher liegen, als die Dampfdrucke bei Zusatz von einbasischen  $\text{NH}_4$ -Salzen. Die Differenz beträgt fast 1 mm. Während die Ammonsalze einbasischer Säuren den Dampfdruck erniedrigen, wirken die Salze zweibasischer Säuren umgekehrt, sie erhöhen den Druck beträchtlich.

Eine Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens in einer hydrolytischen Abspaltung von  $\text{NH}_3$  zu suchen, wäre falsch, denn einerseits besitzen die Lösungen der betreffenden Salze keinen meßbaren  $\text{NH}_3$ -Partialdruck, ihre Hydrolyse kann mithin nur sehr gering sein, andererseits müßte sich die Wirkung der Hydrolyse am deutlichsten bei dem  $\text{NH}_4$ -Salz der schwachen Weinsäure zeigen; die Reihenfolge der Dampfdrucke weist aber auf ein umgekehrtes Verhalten hin.

Ebensowenig kann der Grund in einer größeren Konzentration der  $\text{NH}_4$  bei den zweibasischen Salzen liegen, denn die Dissoziationsgrade der zweibasischen Säuren sind durchweg geringer, als die der einbasischen. Ein Erklärungsversuch für diesen eigentümlichen Unterschied im Verhalten der ein- und zweibasischen Ammonsalze dürfte ohne eingehendere Untersuchungen in dieser Richtung verfrüht sein.

Analoge Beobachtungen der abnormen Wirkungsweise der  $\text{NH}_4$ -Salze sind schon früher gemacht, nämlich von HANTZSCH und SEBALDT.<sup>1</sup> Sie untersuchten die Verteilung von  $\text{NH}_3$  zwischen Wasser und Chloroform bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zum Wasser und fanden, daß eine successive Steigerung des Zusatzes von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  keine Änderung des Verteilungskoeffizienten bewirkt, während doch eine Vermehrung der  $\text{NH}_3$  im Wasser eine Vergrößerung des ins  $\text{CHCl}_3$  gehenden Anteils von  $\text{NH}_3$  zur Folge haben sollte. Dasselbe Resultat fanden sie bei der Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol unter Zusatz von Piperidiniumchlorid zum Wasser. Das Verteilungsverhältnis änderte sich ebenfalls nicht, trotzdem das Piperidin viel weitgehender dissoziiert ist, als Ammoniak. Andererseits rief aber eine Vermehrung der  $\text{OH}'$  durch Zusatz von  $\text{NaOH}$  eine Vergrößerung des ins Benzol gehenden Anteils hervor. Die unter Tabelle 4 angeführten Resultate lassen erkennen, dass bei Zusatz von  $\text{NH}_4'$  nicht nur keine Vermehrung des in die Gasphase übergehenden Anteils von  $\text{NH}_3$  eintritt, hingegen zeigen sie direkt ein Zurückgehen desselben. Die genannten Forscher haben leider keine Untersuchung über die Wirkung eines Zusatzes von zweibasischen Ammonsalzen angestellt.

Dagegen fand ARRHENIUS<sup>2</sup> bei der Untersuchung des Einflusses von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch Basen ebenfalls einen prinzipiellen Unterschied in der Wirkungsweise der ein- und zweibasischen  $\text{NH}_4$ -Salze. ARRHENIUS fand, dass die einbasischen  $\text{NH}_4$ -Salze die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung durch Ammoniak beträchtlich vermindern, daß dagegen das Sulfat einen wesentlich geringeren Einfluß ausübt. Einen ähnlichen, aber den in dieser Arbeit gefundenen Resultaten noch näherstehenden Unterschied in der Wirkungsweise der Salze einbasischer und zweibasischer Säuren fand ARRHENIUS bei der Einwirkung des Zusatzes von K-, Na- und Ba-Salzen zu den entsprechenden Basen. Das Resultat seiner Messungen drückt er wörtlich so aus:

a) „die untersuchten Salze von Halogenen wie auch die Nitrate erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit. . . . .“

b) die drei untersuchten Sulfate und Hyposulfit erhöhen alle die Reaktionsgeschwindigkeit.“

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 258, 1899.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 110, 1887.



Dazu bemerkt ARRHENIUS noch:

„Auch beim Ammoniak haben die entsprechenden Salze (Sulfat und Oxalat) eine kleinere erniedrigende Wirkung als die Salze einbasischer Säuren.“

Eine Erklärung für diese Erscheinung giebt uns ARRHENIUS in dieser Arbeit nicht.

Eine Regelmäßigkeit, die sich in der Wirkungsweise sowohl der einbasischen wie der zweibasischen Ammonsalze findet, ist die folgende:

Die Dampfdrucke steigen durchweg mit zunehmender Elektroaffinität des Anion.

#### Einfluss von K' und Na'.

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich um Zusatz von KCl und NaCl, welche Salze in der ammoniakalischen Lösung ebenfalls 0.4fach normal gelöst wurden.

Es war zu erwarten, daß die starken Ionen von K und Na höchstens in sehr geringem Maße  $\text{NH}_3$  addieren würden. Diese Erwartung wurde bestätigt, denn die in folgender Tabelle angeführten Resultate zeigen, daß der erniedrigende Einfluss der Addition von  $\text{NH}_3$  zur Komplexbildung noch bedeutend überwogen wird von der physikalischen Wirkung der zugesetzten Salze, welche in einer Veränderung des Wassers als Lösungsmittel für  $\text{NH}_3$  besteht.

Tabelle 6.

1-n  $\text{NH}_3$  + RCl (25°)

0.4 Mol	D	im Mittel	auf 1-n $\text{NH}_3$ umgerechnet	Tensions- änderung
KCl	14.22	14.19	14.45	+1.00
	14.17			
NaCl	13.96	13.96	14.24	+0.79
	13.97			

Der Dampfdruck über der ammoniakalischen NaCl-Lösung liegt tiefer, wie der Druck über der entsprechenden KCl-Lösung, woraus man wohl schließen darf, daß Na' als das schwächere Ion schon, wenn auch in geringem Maße,  $\text{NH}_3$  zu addieren vermag, da nach ROTHMUND (loc. cit.) die physikalische Salzwirkung von K- und Na-Salzen sehr nahe dieselbe ist.

**Einfluss von Ba<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> und Mg<sup>++</sup>.**

Die nächsten Untersuchungen galten den Metallen der Erdalkalien Ba, Sr, Ca und Mg.

Von den genannten Metallen wurden ebenfalls die Chloride angewandt, und zwar BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Die ammoniakalischen Lösungen enthielten wieder von diesen Salzen je 0.4 Mol pro Liter. Die Lösungen waren also mit den vorher angewandten Lösungen der NH<sub>4</sub>-, K- und Na-Salze äquimolekular, nicht äquivalent. Da das Ca-Salz überschüssiges Wasser enthielt, so musste der Ca-Gehalt des angewandten Salzes bestimmt werden, dies geschah durch Titration der Cl<sup>-</sup> mit AgNO<sub>3</sub>. Der Überschuss an Wasser betrug 0.6%. Beim Lösen des SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> bildete sich eine schwache Trübung von Karbonat, die sich später als Niederschlag absetzte.

Dieser Niederschlag wurde wegen seiner Geringfügigkeit nicht in Betracht gezogen. Die Lösung von CaCl<sub>2</sub> in Wasser blieb vollständig klar. Die ammoniakalischen Flüssigkeiten mussten nun natürlich auch sorgfältig vor Absorption von CO<sub>2</sub> geschützt werden. Zur Herstellung der Magnesiumlösung musste ebenfalls wieder zur Bestimmung des überschüssigen Wassers im MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O eine Probe titriert werden. Um eine Ausfällung von Mg(OH)<sub>2</sub> durch Ammoniak zu vermeiden, wurden 35 g NH<sub>4</sub>Cl zu 1 l = ca. 0.6 n zugesetzt. Dieser Zusatz kann den Dampfdruck nicht erheblich beeinflussen, da, wie Tabelle 4 zeigt, der NH<sub>3</sub>-Druck durch Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl nicht wesentlich geändert wird. Die Messungen der Dampfdrucke ergaben folgende Zahlen:

Tabelle 7.  
1-n NH<sub>3</sub> + R<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25°)

0.4 Mol	D	Im Mittel	Auf 1-n NH <sub>3</sub> umgerechnet	Tensions- änderung
BaCl <sub>2</sub>	13.28	13.25	13.43	-0.02
	13.22			
SrCl <sub>2</sub>	12.55	12.58	13.16	-0.29
	12.61			
CaCl <sub>2</sub>	12.00	11.96	12.68	-0.77
	11.92			
	11.95			
MgCl <sub>2</sub>	10.45	10.43	11.44	-2.01
	10.44			
	10.41			

Die Drucke liegen sämtlich unterhalb des  $\text{NH}_3$ -Partialdruckes über reinem wässerigen Ammoniak. Die physikalische Wirkung des Salzzusatzes wird also schon überwogen von dem Bestreben der Metallionen,  $\text{NH}_3$  zu addieren.

Bei der Erniedrigung der Dampfdrucke spielt hier allerdings die Addition von  $\text{NH}_3$  zur Bildung von Komplexen nicht die einzige Rolle; es ist noch folgender Vorgang in Betracht zu ziehen, der geeignet ist, die aktive  $\text{NH}_3$ -Menge in der Lösung zu vermindern. Bei dem Versetzen der  $\text{NH}_3$ -Lösung mit den entsprechenden Metallchloriden verteilt sich der elektronegative Bestandteil des Salzes, also hier Cl, auf die beiden positiven Bestandteile, die sich in der Lösung befinden, also  $\text{Me}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ ; nach Maßgabe der Stärke der beiden Radikale. Es handelt sich also auch um eine Verteilung einer Säure zwischen zwei verschiedenen starken Basen. Das Verteilungsverhältnis läßt sich aus den Dissoziationsgraden der Basen berechnen, je stärker die Base, oder was auf dasselbe hinauskommt, das Kation ist, um so mehr wird es von dem Cl für sich beanspruchen, d. h. um so mehr freies  $\text{NH}_3$  wird in der Lösung bleiben. Man sieht daraus, daß dieser Einfluss genau in derselben Richtung wirkt, wie die Addition von  $\text{NH}_3$  zu Komplexen. Die Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{OH}$  — wenn solches überhaupt in meßbarer Menge existiert — zu  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$  ist jedoch im Vergleich zu den Dissoziationsgraden von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sehr gering, so daß die Verminderung der  $\text{NH}_3$ -Menge auf diesem Wege jedenfalls in den Hintergrund tritt gegenüber der Verwendung von  $\text{NH}_3$  zur Komplexbildung.

Die gefundenen Dampfdruckwerte der Ba-, Sr-, Ca-, und Mg-Lösung geben uns die Elektroaffinitätsreihenfolge der Metalle in der richtigen Weise an. Da die Neigung zur Komplexbildung nach ABEGG und BODLÄNDER<sup>1</sup> wahrscheinlich eine Funktion des Atomvolums der Radikale ist, so seien zum Vergleich in der folgenden Tabelle die Atomvolumina  $V$  der untersuchten Metalle angeführt:

	$V$	$\Delta$
Ba	36.5	1.6
Sr	34.9	9.5
Ca	25.4	11.5
Mg	13.9	

<sup>1</sup> l. c. 475.

Die  $\text{NH}_3$ -Dampfdrucke lassen ferner das gegenseitige Verhältnis der Radikale zu einander erkennen. Wie die Differenzen der Atomvolumina zeigen, steht z. B. Sr dem Ba viel näher wie dem Ca, ein ähnliches Verhältnis kommt in der Differenz der Dampfdrucke untereinander zum Ausdruck.

Den Zusammenhang mit dem Atomvolumen kann man am deutlichsten erkennen, wenn man die Tensionsänderungen  $\Delta D$  der Metallsalze als Ordinaten in ein Koordinatensystem einträgt, dessen Abscissen die Atomvolumina sind.

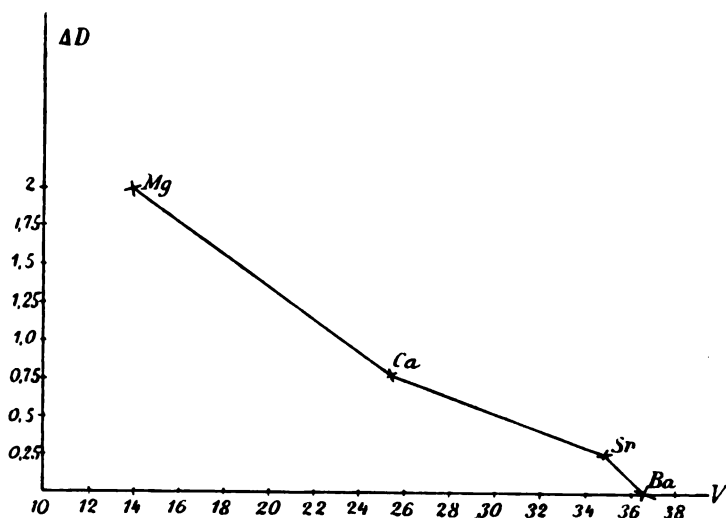


Fig. 4.

Man erhält so eine annähernd linear verlaufende Kurve. Die kleinen Abweichungen sind mindestens teilweise auf Unsicherheiten der Atomvolumenzahlen zurückzuführen.

#### **Einfluss von Ag.**

Die nun folgende Untersuchung hatte die Komplexbildung von  $\text{AgCl}$  in  $\text{NH}_3$  zum Gegenstande. Da sich  $\text{AgCl}$  in der Konzentration, wie sie bisher angewandt wurde, nicht in Ammoniak löst, so wurde eine gesättigte Lösung von  $\text{AgCl}$  in Ammoniak benutzt. Zu diesem Zwecke wurde frisch gefälltes und bei  $100^\circ$  getrocknetes  $\text{AgCl}$  drei Tage lang im Thermostaten bei  $25^\circ$  mit 1000 ccm 1- $n$   $\text{NH}_3$ -Lösung digeriert. Von dieser so gesättigten Lösung wurde in 50 ccm das Ag auf elektroanalytischem Wege bestimmt. Der Silber-

titer ergab sich zu 0.0491 g Atom pro Liter. Sodann wurde der  $\text{NH}_3$ -Druck dieser Lösung bestimmt.

Tabelle 8.

0.0491- <i>n</i>	D	Im Mittel	Tensions- änderung
AgCl	12.05 12.07	12.06	- 1.39

Hier brauchte nicht auf 1-*n*  $\text{NH}_3$  umgerechnet werden, da die Lösung normal geblieben war. Die bedeutende Abnahme des Partialdruckes trotz der geringen Ag-Konzentration in der Lösung beweist, daß wir es hier mit einer sehr weitgehenden Komplexbildung zu thun haben. Das gefundene Resultat ist natürlich nicht ohne weiteres mit den früheren Resultaten vergleichbar wegen der verschiedenen Konzentration der Metallsalze in der  $\text{NH}_3$ -Lösung. Man müßte erst feststellen, wie sich der Dampfdruck mit der Konzentration des Komplexbildners in der Lösung ändert. Jedenfalls würde man bei einer Umrechnung des bei AgCl gefundenen Dampfdruckes auf die Konzentration 0.4-*n* einen Dampfdruck bekommen, der sehr weit unterhalb der bisher gemessenen liegt.

Bei dem Versuche mit AgCl wurde übrigens als Leitfähigkeitsflüssigkeit nicht mehr *n*/40, sondern *n*/100 HCl benutzt, da bei der geringeren Konzentration der Säure die Messung schneller beendet ist. Zur Kontrolle wurde noch einmal der Dampfdruck von 1-*n*  $\text{NH}_3$ -Lösung gemessen, derselbe ergab sich wieder zu 13.45. Die späteren Versuche sind alle mit *n*/100 HCl angestellt.

Die Korrekturen des durch AgCl verminderten Dampfdruckes sind wegen der geringen AgCl-Konzentration zu vernachlässigen, es fällt so fast ganz die Korrektur des Wasservolums weg, ebenso die Korrektur infolge der physikalischen Wirkung der Salzlösung.

#### Der Einfluss von Cu.

Dem Silberion am nächsten steht wohl das Ion des einwertigen Kupfers. Die Salze beider Metalle zeigen bemerkenswerte Ähnlichkeiten ihrer chemischen wie physikalischen Eigenschaften. Vor allem auffallend ist die geringe Löslichkeit der Halogensalze, ferner deren Löslichkeit in Ammoniak, in Salzsäure, Thiosulfaten und Chloriden unter Komplexbildung.

Ausgezeichnet sind ferner die Chloride sowohl von Ag wie von Cu<sup>I</sup> durch ihre Lichtempfindlichkeit. Es lag daher nahe, zu vermuten, daß auch der Grad der Komplexbildung nicht weit von einander verschieden sei.

Zur Untersuchung des Cu<sup>I</sup> wurde CuCl hergestellt, und zwar aus einer konzentrierten Lösung von äquivalenten Mengen CuSO<sub>4</sub> und NaCl durch Einleiten von SO<sub>2</sub>. Es bildet sich hierbei zuerst ein Komplex aus CuCl und CuCl<sub>2</sub>, was man daran erkennen kann, daß die grüne Farbe der Lösung in eine dunkelbraune übergeht. Dieser Komplex zerfällt schon beim Verdünnen mit Wasser in CuCl und CuCl<sub>2</sub>. Nach längerem Einleiten von SO<sub>2</sub> scheidet sich CuCl in kleinen glänzend weißen Tetraëdern ab. Das abfiltrierte Salz wurde schnell mit SO<sub>2</sub>-Wasser und Eisessig gewaschen und bei 100° getrocknet; es blieb dabei vollkommen weiß, ein Zeichen, daß keine merkliche Oxydation eingetreten war. Von dem so hergestellten CuCl wurde eine dem beim vorigen Versuche benutzten AgCl äquivalente Menge abgewogen und in 11 n/1 NH<sub>3</sub>-Lösung eingetragen; es zeigte sich, dass sich das Salz sehr schwierig löst; nach tagelangem Stehen hatte es sich erst zum Teil in der Flüssigkeit gelöst. Es wurde deshalb eine geringere Menge angewandt, und zwar war die Lösung 0.02fach normal an Cu<sup>I</sup>.

Auch jetzt trat erst nach stundenlangem Schütteln Lösung ein. Die Lösung hatte nur einen schwachen Stich ins Blaue und mußte unter einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt werden, da sie ohne diese Vorsichtsmaßregel sehr schnell Sauerstoff absorbiert und die tiefblaue Farbe der Cupriammoniakionen annimmt. Das Überfüllen der Lösung in die Absorptionsflaschen geschah in der Weise, daß letztere erst vollständig mit Wasserstoff gefüllt wurden, und dann die Lösung aus der zum Aufbewahren dienenden Flasche durch Wasserstoff in die Absorptionsgefäße gedrückt wurde.

Als Gasentwickler bei der Ausführung der Versuche konnten natürlich auch nicht die gewöhnlichen Knallgasvoltmeter benutzt werden, da ein großer Teil des Sauerstoffs von der Cuprolösung absorbiert worden wäre.

Die quantitative Beseitigung des Sauerstoffs aus dem Knallgase durch pyrogallussaures Kalium gelang nicht, es mußte also ein Knallgasvoltmeter mit getrennter Entwicklung konstruiert werden. Zu diesem Zwecke wurde die Anodenflüssigkeit von der Kathodenflüssigkeit durch eine Thonzelle getrennt, die, soweit sie nicht in die Flüssigkeit eintauchte, paraffiniert war. Das Paraffinieren hatte

den Zweck, die Diffusion beider Gase durch die poröse Thonzelle zu verhindern. Der erste Versuch scheiterte daran, daß infolge des hohen Druckes, unter dem der Wasserstoff stand, weil er mehrere Flüssigkeitssäulen überwinden mußte, die Kathodenflüssigkeit durch die Thonzelle zur Anode gedrückt wurde, wodurch man natürlich ein falsches Gasvolum bekam. Es wurde daher auch der Sauerstoff in eine Wasserschicht von der berechneten Höhe geleitet, so daß beide Gase unter gleichem Drucke standen. Die Resultate waren folgende:

Tabelle 9.

1-n NH<sub>3</sub> + CuCl (25°)

0.02-n	D	Im Mittel	Tensionsänderung
CuCl	12.99 13.04	13.01	-0.44

Die Dampfdruckerniedrigung stellt sich wiederum als ganz beträchtlich heraus, wenn man die geringe Cu-Konzentration mit in Betracht zieht. Nimmt man an, daß die Werte der Dampfdruckerniedrigung proportional der Menge des zugesetzten Komplexbildners sind, eine Annahme, deren Richtigkeit vom Typus des Cu-Ammoniakkomplexes (s. Schluss) abhängt, und rechnet den NH<sub>3</sub>-Dampfdruck über der CuCl-Lösung auf die Konzentration des Silbers (0.0491) um, so erhält man eine Dampfdruckerniedrigung  $\Delta$  beim CuCl von 1.08 mm gegen 1.39 bei AgCl. Das Ag<sup>+</sup> ist also edler, als das Ion des einwertigen Kupfers.

#### **Einfluss von Cu<sup>++</sup>.**

Schon vor der Untersuchung des zweiwertigen Cu konnte man mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten, daß dieses Ion weniger elektropositiven Charakter haben würde, als das einwertige Cu<sup>+</sup>. Zu diesem Schlusse führen einerseits theoretische Erwägungen, denn man kann sich leicht vorstellen, daß das mit der doppelten elektrischen Ladung versehene Metallatom leichter geneigt ist, dieselbe abzugeben, als das mit nur einer Ladung versehene. Andererseits kommt man zu diesem Schlusse durch Analogie im Verhalten der

übrigen Metalle. Den schwächsten elektropositiven Charakter haben die hochwertigen Metalle, z. B. das vierwertige Zinn, Wismut, Uran, die Metalle der Platingruppe u. s. w. Ferner schwächt sich bei Metallen wechselnder Valenz der metallische, also elektropositive, Charakter mit zunehmender Valenz ab, was sich darin äußert, daß vielfach die höchsten Oxydationsstufen ausgesprochene Säuren sind. Bei der Untersuchung des zweiwertigen Kupfers fragt es sich nur, ob der Grad seiner Elektroaffinität noch unter dem des Silbers steht, oder ob es zwischen das Silber und das einwertige Kupfer einzureihen ist. Letzteres war zu erwarten nach der Zersetzungsspannung des  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Die betreffenden Zahlen sind:

$$\text{Cu}^{2+} = - 0.34 \text{ Volt,}$$

$$\text{Ag}^+ = - 0.78 \text{ Volt.}$$

Es wurde eine Lösung von  $\text{CuSO}_4$  in 1-n  $\text{NH}_3$ -Lösung hergestellt; die Konzentration wurde so gewählt, daß 1 l der Flüssigkeit, wie bei dem Versuche mit  $\text{AgCl}$ , 0.0491 Mol  $\text{Cu}^{2+}$  enthielt. Gleichzeitig wurde eine ammoniakalische Kupferlösung hergestellt, welche die doppelte Kupfermenge enthielt, also 0.0982fach normal an  $\text{Cu}^{2+}$  war.

Die Untersuchung der beiden Lösungen geschah, um festzustellen, ob sich der Dampfdruck annähernd proportional mit der zugesetzten Salzmenge ändert. Bestätigte sich hierin die Vermutung, so konnte man die Dampfdrucke, die bei verschiedenen Metallkonzentrationen gemessen waren, auf gleiche Konzentration umrechnen. Die Dampfdruckmessung ergab folgende Resultate:

Tabelle 10.  
1-n  $\text{NH}_3$  +  $\text{CuSO}_4$

$\text{CuSO}_4$	D	Im Mittel	Tensions- änderung
0.0491-n	10.95	10.96	- 2.49
	10.98		
0.0982-n	8.435	8.48	- 5.02
	8.424		

Die Dampfdruckerniedrigung beträgt also von

0 Mol bis 0.0491 Mol Cu 2.49 mm

0.0491 „ „ 0.0982 „ „ 2.53 „



Dieses Resultat beweist, daß man bei  $\text{Cu}^{++}$ , wenigstens bei den angewandten geringen Metallkonzentrationen, eine Proportionalität zwischen der Dampfdruckänderung und der Menge des zugesetzten Komplexbildners annehmen kann, denn es entspricht der doppelten  $\text{Cu}$ -Menge auch die doppelte Tensionerniedrigung; die kleine Differenz ist wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Man ist also berechtigt, die Dampfdrucke innerhalb enger Grenzen auf andere Konzentrationen umzurechnen. Ferner scheinen die gefundenen Resultate zu ergeben, daß das zweiwertige  $\text{Cu}^{++}$  noch schwächeren elektropositiven Charakter hat, als das Silberion. Dies würde also im Widerspruche mit den Zahlen der Zersetzungsspannungen stehen. Der Grund der größeren Neigung zur Komplexbildung beim  $\text{Cu}^{++}$  gegenüber dem  $\text{Ag}^+$  könnte wohl wieder in den betreffenden Atomvolumen zu suchen sein. Die Zahlen derselben sind:

$$\text{Cu} = 7.1,$$

$$\text{Ag} = 10.2.$$

Dem Silber kommt also ein größeres Atomvolum zu, wie dem Kupfer und die Komplexbildung ist ja, wie schon oben erwähnt, in hohem Maße vom Atomvolum abhängig. Die Unterschiede der Atomvolumina werden noch dadurch erhöht, daß das kleinere  $\text{Cu}$ -Atom die doppelte Ladung aufzunehmen hat, wie das  $\text{Ag}$ -Atom. Daß alle diese Schlüsse aber nicht zutreffen, wird weiter unten auseinandergesetzt werden.

#### **Einfluss von $\text{Zn}^{++}$ und $\text{Cd}^{++}$ .**

Die Versuche mit diesen beiden Elementen bildeten den Schluss der Untersuchungen über die  $\text{NH}_3$ -Additionsfähigkeit der Metallionen. Es wurden die Sulfate beider Metalle benutzt und zwar  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $3(\text{CdSO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

In der zuerst versuchten Konzentration von 0.02 Normalität löste sich nur das Zinksulfat, während das Cadmiumsalz sich nicht quantitativ im Ammoniak löste. Es wurden daher beide Metallsalze in 0.01facher Normalität verwandt. Das Cadmiumsulfat löste sich auch in dieser geringen Konzentration erst nach langem Schütteln und tagelangem Digerieren im Thermostaten. Der Grund für die so schwierig vor sich gehende Komplexbildung des Cadmiums liegt vielleicht darin, daß dieses Salz schon in wässriger Lösung

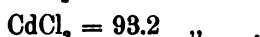
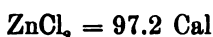
komplex ist,<sup>1</sup> was man aus der merkwürdigen Konstitution des Hydrates  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  schliessen kann, ferner aus seiner geringen elektrolytischen Dissoziation.

Die  $\text{NH}_3$ -Dampfdrucke waren:

Tabelle 11.  
1-n  $\text{NH}_3$  +  $\text{RSO}_4$  (25°)

0.01 Mol	D	Im Mittel	Tensions- änderung
$\text{ZnSO}_4$	12.99	13.01	- 0.44
	13.08		
$\text{CdSO}_4$	12.94	12.93	- 0.52
	12.98		

Die Zahlen lehren, dass Zn und Cd einander ziemlich nahe stehen, wofür auch das übrige chemische Verhalten der beiden Metalle spricht. So sind z. B. die Bildungswärmen der Chloride:



Die Zersetzungsspannungen lassen uns auf eine erheblich gröfsere Verschiedenheit beider Elemente zu einander schliessen. Die betreffenden Zahlen sind:

$$\text{Zn}^{\cdot\cdot} = + 0.74 \text{ Volt}$$

$$\text{Cd}^{\cdot\cdot} = + 0.38 \text{ „}$$

Das Cadmium ist also, nach dem Grade der Komplexbildung beurteilt, nur wenig edler als das Zink, der Sinn des Unterschiedes entspricht jedoch dem elektrischen und dem chemischen Befunde.

Um die Resultate der Dampfdruckänderungen  $\Delta D$ , welche durch Zusätze zum Ammoniak hervorgerufen wurden, übersichtlicher zu gestalten, sind in der folgenden Tabelle noch einmal die zugesetzten Salze mit ihren molekularen Konzentrationen und den dazu gehörigen  $\Delta D$ -Werten zusammengestellt:

(Siehe Tabelle S. 263.)

<sup>1</sup> Siehe ABEGG u. BODLÄNDER, l. c. S. 473.

Zugesetztes Salz	Konzentr. Mol/l.	$\Delta D$	Zugesetztes Salz	Konzentr. Mol/l.	$\Delta D$
NaOH	0.4	+1.51	CuSO <sub>4</sub>	0.0982	-5.02
KCl	0.4	+1.00	CuSO <sub>4</sub>	0.0491	-2.49
NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	0.4	+0.97	CuCl	0.02	-0.44
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.4	+0.82	AgCl	0.0491	-1.39
NaCl	0.4	+0.79	ZnSO <sub>4</sub>	0.01	-0.44
NH <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	0.4	+0.38	CdSO <sub>4</sub>	0.01	-0.52
NH <sub>4</sub> Cl	0.4	+0.09			
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.4	-0.02			
BaCl <sub>2</sub>	0.4	-0.02			
NH <sub>4</sub> J	0.4	-0.25			
NH <sub>4</sub> CNS	0.4	-0.27			
IrCl <sub>2</sub>	0.4	-0.29			
CaCl <sub>2</sub>	0.4	-0.77			
HgCl <sub>2</sub>	0.4	-2.01			

Bei den aus dieser Zusammenstellung zu ziehenden Schlüssen muß nun noch ein wichtiger Punkt Berücksichtigung finden, der die unbedingte Vergleichbarkeit der verschiedenen Zahlen ausliefert. Wir können dies am klarsten durch die Diskussion der Frage machen: bleibt die Reihenfolge der Salze nach  $\Delta D$  die gleiche, wenn wir die  $\Delta D$ -Werte aus anderen (unter sich äquivalenten) Salzkonzentrationen bestimmen würden? Und wie hängt  $\text{NH}_3$ -Konzentration und Salzkonzentration zusammen? Das GULDBERG-WAAGE'sche Massenwirkungsgesetz lehrt, daß für einen Komplex des Typus  $(\text{NH}_3)_m$  die Bildung des Komplexes:

$$[\text{R}_n(\text{NH}_3)_m] = \text{konst} \cdot [\text{R}]^n [\text{NH}_3]^m$$

die Symbole in [ ] bedeuten die Konzentrationen der betreffenden Stoffe),

proportional der  $m$ -ten Potenz der  $\text{NH}_3$ -Konzentration und der  $n$ -ten Potenz der Konzentration des Radikals R ist. Bei gleicher  $\text{NH}_3$ -Konzentration, wie in obigen Versuchen, also nur von  $[\text{R}]^n$  hängt. Man ersieht daraus, daß nur für solche Stoffe die äquivalente Konzentration von R vergleichbar ist, für die auch  $n$  den gleichen Wert besitzt, also z. B. nicht für Komplexe wie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$  und  $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_3^{++}$ , wo im ersteren Falle  $n = 1$ , im zweiten  $n = 2$  ist.

Die Vergleichbarkeit ist mit anderen Worten bei äquivalenten Konzentrationen der Komplexkomponenten nur vollständig, wenn die Komplexe von gleichem Typus sind. Durch Variation

der Salz- und  $\text{NH}_3$ -Konzentration wird sich der Typus gemäß dem Massenwirkungsgesetz uns durch auf dem in dieser Untersuchung beschrittenen Wege ermitteln lassen. Solange solche Bestimmungen noch nicht vorliegen, muß man die Vergleichung jedoch auf solche Salze beschränken, deren Ammoniakate als vom gleichen Typus aus chemischen Analogieen anzunehmen sind, wie dies oben für die Erdalkalien gethan wurde;<sup>1</sup> dasselbe gilt für K, Na,  $\text{NH}_4$  und für Zn und Cd. Dagegen müssen wir aus den oben gefundenen Zahlen vorläufig auf einen Vergleich von  $\text{Cu}^{++}$  und  $\text{Ag}^+$  verzichten, während der von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Ag}^+$  statthaft erscheint und bestätigt, daß letzteres Metall das erheblich edlere ist.

Für die Ausdehnung der Untersuchung in den soeben ange-deuteten Richtungen ist also noch manches wichtige Resultat zu erwarten.

Aus den positiven  $\Delta D$ -Werten ist schließlic zu entnehmen, daß sich der erniedrigenden Wirkung der Komplexbildung noch eine unter Umständen erhebliche erhöhende Wirkung superponiert, die wir oben als „physikalische Salzwirkung“ bezeichneten und die sich im wesentlichen mit der von ROTHMUND u. a. studierten Löslichkeitserniedrigung (= Dampfdruckerhöhung) durch Salze deckt.

Ein Versuch, diesen letzteren Einfluß von ersterem zu sondern, ist leider nicht durchführbar, da die in beider Hinsicht untersuchten Salze nur  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sind, sodaß auch hier erst noch weiteres Material beschafft werden muß.

Auch der Einfluß der verschiedenen Anionen auf die  $\text{NH}_3$ -Addition scheint interessant zu untersuchen.

Die mannigfachen Probleme, die diese Untersuchung also ergibt, hindern jedoch nicht, in den Resultaten eine genügende Bestätigung der ABEGG-BODLÄNDER'schen Ansichten zu sehen, wenn auch die quantitative Resultate noch der Erweiterung bedürfen.

<sup>1</sup> Vgl. jedoch ISAMBERT, *Compt. rend.* 70, 456. 1870.

## Notiz zur Konstitution der Hyperborate.

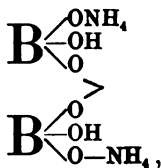
Von

E. J. CONSTAM und J. CORA BENNETT.

Die von MELIKOFF und PISSARJEWSKY<sup>1</sup> durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lösungen von Orthoboraten gewonnenen Hyperborate verhalten sich in mancher Beziehung den Persulfaten und Perkarbonaten analog.

Das liefs uns vermuten, dafs die von den Entdeckern den Hyperboraten zugeschriebenen Formeln,  $\text{BO}_3\text{X}$ , zu verdoppeln seien. Allerdings war die Thatsache, dafs das Ammoniumsalz der Überborsäure als  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthaltend beschrieben worden war, nicht mit unserer Annahme in Übereinstimmung zu bringen, allein es gelingt — wie unten gezeigt werden wird —, dieses Salz vollkommen wasserfrei darzustellen.

Vergleicht man die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3$  mit der folgenden:

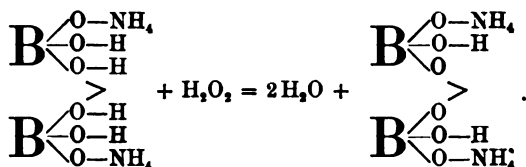


so leuchtet ein, dafs Ammoniak-, Sauerstoff- und Borsäuregehalt des Salzes bei beiden sehr annähernd gleich gefunden werden müssen.

die Formel $\text{NH}_4\text{BO}_3$ verlangt:	O	$\text{NH}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$
	20.78	22.10	45.45
Die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_6$ verlangt:	20.51	21.80	44.88

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 678. 955.

Wir nahmen also an, daß bei der Auflösung von Borsäure in Ammoniak das zweifachsaure Ammoniumorthoborat,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ , entstanden sei (wie ja auch in einer Lösung, welche auf 1 Molekül Borsäure 1 Molekül Natriumhydroxyd enthält, Moleküle  $\text{NaH}_2\text{BO}_3$ ,<sup>1</sup> enthalten sind) und daß Wasserstoffsuperoxyd darauf im Sinne folgender Gleichung einwirke:



Im Einverständnis mit Herrn Prof. MELKOFF haben wir Natrium- und Ammoniumhyperborat analysiert und das Natriumsalz auf sein Verhalten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Bei der Darstellung der Salze verfahren wir genau nach den Angaben der Entdecker,<sup>2</sup> nur brachten wir die Salze, nach dem Abpressen, in Exsiccatoren über Phosphorperoxyd zur Trocknung.

#### Analyse des Natriumhyperborats.

Das in einem tarierten Porzellanschiffchen befindliche Salz wurde in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase im trockenen Luftstrome erhitzt, wobei das ausgetriebene Wasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohre aufgefangen und zur Wägung gebracht wurde. Der Glührückstand, aus Natriummetaborat bestehend, wurde im Schiffchen gewogen.

Der Sauerstoffgehalt des Salzes wurde durch Titration besonderer Proben mittels Permanganatlösung von bekannter Stärke ermittelt.

#### a) Gewichtsanalyse.

Angewandtes Salz	0.3789 g:	Die Formel $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt:
Gef.: $\text{H}_2\text{O}$	0.1737 g = 45.84 %	46.75 %
„ $\text{NaBO}_3$	0.1628 g = 42.96 „	42.86 „

#### b) Sauerstoffbestimmung.

Koeffizient der verwendeten Permanganatlösung: 1.610  $\frac{1}{10}$ -norm.

<sup>1</sup> Vgl. KAHLBERG u. SCHREINER, *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 555.

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

0.1986 g Salz verbrauchten 15.99 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend: 10.37 % O  
 0.2637 g „ „ 21.33 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, „ 10.37 „ O  
 Die Formel  $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  verlangt: 10.39 %.

Unsere Analysen des Natriumsalzes stimmen also mit denjenigen der Herren MELIKOFF und PISSARJEWSKY vollkommen überein.

### Analyse des Ammoniumhyperborats.

#### a) Sauerstoffbestimmung.

Zur Titration wurde dieselbe Permanganatlösung wie bei der Untersuchung des Natriumsalzes benutzt. Die mit Proben verschiedene Darstellungen ausgeführten Titrations ergaben folgende Resultate:

			Sauerstoff gefunden:
0.0807 g Salz verbrauchten	12.74 ccm	Permanganatlösung	20.33 %
0.1127 g „ „	17.79 ccm	„	20.33 „
0.0906 g „ „	14.30 ccm	„	20.32 „
0.2411 g „ „	38.56 ccm	„	20.59 „
0.0547 g „ „	8.73 ccm	„	20.55 „

Die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3$  verlangt:  
20.76 %

Die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verlangt:  
18.58 %

#### b) Ammoniakbestimmung.

Zur Ammoniakbestimmung wandten wir die Destillationsmethode an und erhielten mit drei verschiedenen Proben des Ammoniumsalzes folgende Werte:

Ammoniak gefunden:	Die Formel $\text{NH}_4\text{BO}_3$ verlangt:	Die Formel $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt:
I. 21.39 %	22.10 %	19.83 %
II. 21.32 „		
III. 22.8 „		

Aus obigen Analysen geht also mit Bestimmtheit hervor, daß das überborsaure Ammonium nach einigem Verweilen über Phosphorpentoxyd gar kein Krystallwasser mehr enthält.

Während also aus den Analysenresultaten ein Rückschluss auf die Molekulargröße der Überborsäure nicht gezogen werden konnte, ermöglichte die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes die Entscheidung dieser Frage. Die Messung der Leitfähigkeit wurde nach der Methode von KOHLRAUSCH mit

Wechselstrom und Telephon mittels Tauchelektroden bei 0° ausgeführt. Zur Messung dienten zwei Lösungen des Salzes, die  $\frac{1}{32}$  resp.  $\frac{1}{1024}$  Molekül im Liter Wasser enthielten. Die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten sind:

$$\begin{array}{r} \mu_{1024} = 40.1 \text{ Einheiten} \\ \mu_{32} = 30.7 \text{ „} \\ \hline \Delta = 9.4 \text{ Einheiten.} \end{array}$$

Die Überborsäure ist demnach zweifellos eine einbasische Säure und die von den Entdeckern der Hyperborate denselben zugeschriebenen einfachen Formeln,  $\text{BO}_3\text{X}$ , entsprechen in jeder Beziehung dem chemischen und physikalischen Verhalten dieser Substanzen.

Herr TANATAR<sup>1</sup> hatte vermeintlich bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung, welche Natriumorthoborat enthielt, Natriumhyperborat erhalten. In einer späteren Notiz<sup>2</sup> bemerkte er dann, daß der elektrische Strom die Hyperborate zersetze, daß dieselben sich daher bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Boraten nur in geringen Mengen bilden.

Wir haben den Versuch des Herrn TANATAR wiederholt und die bei der Elektrolyse des Natriumorthoborats entwickelten Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) getrennt aufgefangen und gemessen. 20 g Borax wurden mit 4 g Ätznatron in 60 ccm Wasser gelöst, diese Lösung in einen kleinen Cylinder aus PUKALL'scher Masse gegeben, der seinerseits in die Kathodenlösung — zehnpromzentige Natronlauge — eintauchte. Das Ganze wurde mit Eis gekühlt und die Temperatur während der Dauer des Versuches möglichst konstant gehalten. Es wurde mit einer Stromstärke von 0.5 Amp. während 4 Stunden elektrolysiert. Die Temperatur im Anodenraume schwankte zwischen 4 und 6.5° C.

Temperatur:	Entwickelter Wasserstoff:	Entwickelter Sauerstoff:
4°	50	24.5 %
5°	50	24.3 „
4 $\frac{1}{2}$ °	50	24.5 „
6°	50	25.0 „
6°	50	24.7 „
6°	50	25.0 „

Während des Ganges der Elektrolyse wurde der entwickelte Sauerstoff durch Jodkaliumstärkelösung hindurchgeleitet. Es tr

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 26, 132.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 29, 162.



keine Blaufärbung auf, also war kein Ozon gebildet worden. Die Anodenflüssigkeit selbst wurde von Zeit zu Zeit auf ihr Verhalten gegen Jodkaliumstärke und gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung geprüft: nach einer Stunde wurde die Jodkaliumstärkelösung durch 1 ccm der Anodenflüssigkeit schwach blau gefärbt; 1 ccm der Flüssigkeit entfärbte einen Tropfen der Chamäleonlösung, hingegen zwei Tropfen nicht mehr. Aus dem Mitgeteilten erhellt, daß bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Natriumorthoborat keine Spur von Hyperborat gebildet wird, sondern es entsteht an der Anode nur in geringer Menge Wasserstoffsperoxyd.

Dies ist auch begreiflich; nachdem wir jetzt erkannt haben, daß den Hyperboraten die einfachen und nicht die verdoppelten Formeln zukommen, erscheint es aussichtslos, zu versuchen, sie auf elektrischem Wege unter ähnlichen Bedingungen zu gewinnen, wie man die Persulfate und Perkarbonate darstellt. Diese entstehen durch Vereinigung der infolge stufenweiser Dissoziation in konzentrierten Lösungen gebildeten Molekülreste,  $\text{SO}_4\text{X}$  resp.  $\text{CO}_3\text{X}$ . Die Hyperborate hingegen bilden sich durch Einwirkung oxydierender Agentien auf die borsauren Salze und können, da sie sich mit Wasser zersetzen, nicht durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Orthoboraten gewonnen werden.

*Zürich, Physikal.-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, 27. Juli 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1900.

---

## Litteraturübersicht.

### Anorganische Chemie.

**Explosion eines Acetylgasometers**, von T. GIGLI. (*Chem. Ztg.* **24**, 37—38.)

**Explosion eines Acetylgasometers**, von A. KIESEWALTER. (*Chem. Ztg.* **24**, 264—265.)

**Über Salze des Thoriums**, von A. ROSENHEIM und J. SCHILLING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 977—980.)

**Ein neues radioaktives Element, das Actinium**, von A. DEBIERNE. (*Compt. rend.* **130**, 906—908.)

**Physikalisch-chemische Studien am Zinn**, zweite Mitteilung, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 57—62.)

**Bericht über die Analysen der Wasser der königlichen Salinen und Bäder von Salsomaggiore**, von R. MASINI und F. ANDERLINI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 305—333.)

**Über die Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks**, von C. FRENZEL. (*Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 477—480.)

Die elektrische Leitfähigkeit des reinen flüssigen Ammoniaks ist sehr viel kleiner, als bislang angegeben, etwa nur vier- bis fünfmal so groß, als die reinen Wassers, nämlich  $1.33 \cdot 10^{-7}$  ( $\text{Ohm}^{-1} \text{ccm}^{-1}$ ) bei  $-79.3^\circ$ . Der Temperaturkoeffizient ist groß, etwa  $1.9\%$  für  $1^\circ$ .

F. W. Küster.

**Über die Beziehung des Ammoniaks zu Salzen in wässriger Lösung**, von D. KONOWALOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31**, 985—1008. Nach *Chem. Centrbl.* **1900**, I, 938—940; Ref. DAUGE.)

Der Verfasser hat weitgehende Versuche darüber angestellt, wie die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser durch Zusatz verschiedener Salze beeinflusst wird. Bei der Diskussion der Resultate verschmähst es der Verfasser, zur Erklärung seine Zuflucht zu den „geheimnisvollen“ Ionen zu nehmen; die „reale“ Eigenschaft der Hydratation leistet ihm hier viel bessere Dienste, als die elektrolytische Dissoziation. F. W. Küster.

**Über zufällige Verunreinigung des Calciumkarbids**, von F. B. AHRENS. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 439—440.)

**Reduzierende Wirkung von Calciumkarbid**, von GEELMUYDEN. (*Compt. rend.* 130, 1026—1029.)

**Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrids**, von H. VATER. (*Sitzungsb. Kgl. pr. Akad. Wissensch. Berl.* 17—18, 269 bis 294. Sep. vom Verf.)

**Entwässerung des Selenits und Wasseraufnahme des Anhydrits**, von V. ZUNINO. (*Gazz. chim.* 30, I, 333—339.)

**Bildungswärme des wasserhaltigen und wasserfreien Strontiumdioxids**, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* 130, 1017—1019.)

**Über radioaktives Baryum**, von B. VON LENGYEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1237—1240.)

Der Verfasser bezweifelt die Existenz von Radium, Polonium u. s. w.  
F. W. Küster.

**Baryumsuperhydroxyde**, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* 130, 834 bis 837.)

**Über Zinkselenid und seine Dimorphie**, von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* 130, 832—834.)

**Dampfdichten von getrocknetem Quecksilber und Merkurochlorid**, von H. B. BAKER. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 68.)

Im Anschluß an ein Referat über diese Arbeit hatte ich angegeben, daß nach noch nicht veröffentlichten, in meinem Laboratorium angestellten Versuchen in den äußerst verdünnten Lösungen des Quecksilberchlorürs die Merkuroionen einwertig seien. Von befreundeter Seite bin ich jedoch darauf aufmerksam gemacht worden, dass mein Schluß nicht bindend ist, da auch die Annahme zweiwertiger Merkuroionen mit den beobachteten Thatsachen in Übereinstimmung ist.  
F. W. Küster.

**Über die Reduktion von Quecksilber durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und über die Bereitung von Quecksilbersalbe**, von A. ARCHETTI. (*Boll. Chim. Farm.* 39, 260—262.)

**Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid**, von W. REINDERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 494—536.)

**Bildung von Ammoniumquecksilberjodid durch mäfsige Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Diammoniumquecksilberjodid**, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* 130, 1021—1024.)

**Einwirkung von Wasserstoff auf Selenquecksilber und die umgekehrte Reaktion**, von H. PELABON. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 23, 211—216.)

**Über Bronzen aus Ephesus**, von K. NATTERER. (*Monatsh. Chem.* 21, 256—262.)

- Verbindungswärme von Metallen bei der Bildung von Legierungen.**  
von A. GALT. (*Phil. Mag.* [5], **49**, 405—410.)
- Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln,** von V. v. CORDIER. (*Monatsh. Chem.* **21**, 184 bis 199.)
- Ganz trockenes Chlor wirkt überhaupt kaum auf Silber, feuchtes Chlor wirkt bei Belichtung stärker, als im Dunkeln. *F. W. Küster.*
- Über Bleiselenide und Bleichlorselenide,** von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **130**, 1131—1133.)
- Über die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn,** von F. KOHL-RAUSCH. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 257—279.)
- Neue mikrochemische Reaktion des Palladiums,** von M. E. POZZI-ESCOT und H. C. COUQUET. (*Compt. rend.* **130**, 1073.)
- Neue Fraktionierungsmethode seltener Erden,** von E. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **130**, 1019—1022.)
- Mikrochemische Untersuchungen über Yttrium, Erbium und Didym,** von M. E. POZZI-ESCOT und H. C. COUQUET. (*Compt. rend.* **130**, 1136.)
- Beitrag zur Kenntnis der Ceriterden,** von O. N. WITT und W. THEEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1315—1324.)
- Über das Samarium,** von E. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **130**, 1185 bis 1188.)
- Nickelarsenid,** von A. GRANGER und G. DIDIER. (*Compt. rend.* **130**, 914—915.)
- Untersuchung von Manganfluorür,** von H. MOISSAN und VENTURI. (*Compt. rend.* **130**, 1158—1162.)
- Krystallisiertes Manganselenid und über ein Oxyselenid,** von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **130**, 1025—1026.)
- Die Ursache der Sauerstoffentwicklung bei der Absorption oxydierbarer Gase durch Übermangansäure,** von H. N. MORSE und H. G. BYERS. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 313—322.)
- Neue Methode zur Darstellung von Chromdoppelsulfaten,** von C. PAGEL. (*Compt. rend.* **130**, 1030—1032.)
- Wolframdiphosphid,** von E. DEFACQZ. (*Compt. rend.* **130**, 915—917.)
- Über Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von Natriumwolframat,** von BR. PAWLEWSKI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1223—1224.)
- Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zum Wasser,** von J. ZEHENTER. (*Monatsh. Chem.* **21**, 235 bis 255.)

# Über die Zersetzungsspannung geschmolzener und fester Elektrolyte.<sup>1</sup>

Von

CHARLES CORNFIELD GARRARD.

## Vorbemerkungen.

Seit langer Zeit ist das Verhalten chemischer Substanzen dem elektrischen Strom gegenüber von vielen Seiten untersucht worden. Von solchen Untersuchungen sind diejenigen über die Leitfähigkeit und die Zersetzungsspannung am meisten im stande, uns über die chemische Konstitution Auskunft zu liefern.

In neuerer Zeit ist, infolge der Entwicklung der Theorie von NERNST<sup>2</sup> und ihrer Anwendung auf die Elektrolyse von LE BLANC,<sup>3</sup> die letztere der Gegenstand von Untersuchungen vieler Forscher<sup>4</sup> gewesen, und in mehreren Fällen sind wir über die dabei herrschenden Verhältnisse ziemlich genau unterrichtet.

Gegenüber den vielfachen Untersuchungen an wässrigen Lösungen sind diejenigen an anderen Elektrolyten, z. B. festen und geschmolzenen Salzen, nur in kleiner Anzahl ausgeführt worden. Zwar ist die Leitfähigkeit geschmolzener Salze von einigen Beobachtern gemessen, doch gerade in diesem Falle kann diese Eigenschaft nur relativ wenig Einblick in die innere Beschaffenheit der Stoffe gewähren. Die Dissoziation kennen wir nicht und sind über die Wanderungsgeschwindigkeit, innere Reibung der Ionen u. s. w. in diesem Falle ganz im Dunkeln. In neuester Zeit ist eine Arbeit von GORDON<sup>5</sup> erschienen, in welcher der Verfasser die elektromotorische Kraft verschiedener Konzentrationsketten von geschmolzenem Silbernitrat, in Kalium- und Natriumnitrat misst und daraus die elektrolytische Dissoziation des Silbernitrats unter Anwendung der NERNST'schen Formel berechnet. Es scheint mir aber, daß die

<sup>1</sup> Ein kurzer Auszug dieser Arbeit ist in der *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1899), 214 erschienen, von CHARLES CORNFIELD GARRARD aus dem Göttinger Institut für physikalische Chemie.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1547.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 299; 12 (1893), 333.

<sup>4</sup> GLASER, *Zeitschr. Elektrochemie* 4 (1898), 355, 373 u. 397. -- LOBE, *Elektrochemie* 5, 153.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 302.

dabei gemachten Voraussetzungen ziemlich bedenklich sind, doch ist auf diesem Wege gewiß viel Auskunft zu bekommen. EXNER<sup>1</sup> untersuchte im Jahre 1879 die Polarisation von einigen geschmolzenen Salzen, indem er die Salze zwischen Elektroden mittels eines primären Stromes elektrolysierte und dann die elektromotorische Kraft der Polarisation mit einem Elektrometer maß und die THOMSON'sche Regel anzuwenden versuchte. Diese Beobachtungsmethode ist aber anfechtbar. Alle möglichen Übersättigungserscheinungen können eintreten und die Resultate verdecken, ferner giebt es thatsächlich kein Polarisationsmaximum unter diesen Bedingungen (vgl. LE BLANC, Elektrochemie, S. 199). Man bekommt einen Wert, der mehr oder weniger unterhalb der angewandten Spannung liegt.

Neuerdings ist eine Arbeit von CZEPINSKI<sup>2</sup> erschienen, dessen Beobachtungsmethode wesentlich dieselbe war wie diejenige von EXNER. Aus denselben Gründen wie oben sind die Resultate nur mit Vorsicht zu benutzen. Über die Zersetzungsspannung und Polarisation geschmolzener und fester Substanzen ist außer dem Erörterten bis jetzt fast nichts bekannt. Um einige Fortschritte in dieser Richtung zu machen, wurde diese Arbeit, auf Veranlassung von Herrn Professor NERNST, unternommen.

### Experimentalmethode.

Als

#### elektrolytischer Trog

dienten Röhren (ca. 10 cm lang und 1 cm inneren Durchmesser) aus schwer schmelzbarem Glas. Dieselben wurden jedesmal mit so viel Salz beschickt, daß (geschmolzen) ca. 1—2 cm des unteren Endes gefüllt waren.

Die Elektroden, aus reinen Kohlenstäben, ca. 3 mm Durchmesser, hatten einen Widerstand von 4.5 Ohm pro Meter, sie waren von sehr gleicher Zusammensetzung und zeigten sich als chemisch rein. Sie wurden von den Elektrolyten (mit Ausnahme des Bleibromids, siehe S. 292) gar nicht angegriffen. Am oberen Ende wurden sie ca. 3 cm elektrolytisch mit Kupfer überzogen. Dadurch wurde ein guter Kontakt mit dem Elektrodenhalter hergestellt. Vor jeder Messungsreihe wurden die Elektroden in Wasser ausgekocht und dann gegläht.

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 6, (1879), 353.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 19 (1899), 208.

Als Heizvorrichtung probierte ich zuerst Dampfbäder aus Schwefel, Zinnchlorid u. s. w. Wegen der langen Dauer der Versuche, der Zersetzlichkeit des Zinnchlorids u. s. w. erwiesen sich dieselben als ungeeignet. Ich ging daher zu einem Bleibad über. Die nachfolgende Figur 1 zeigt die Gestalt des Bades und Ofens. Das Ganze wurde mit einer dicken Doppelwand von Asbest umhüllt (nach der Form eines **LOTHAR MEYER'schen**<sup>1</sup> Luftbades) und oben

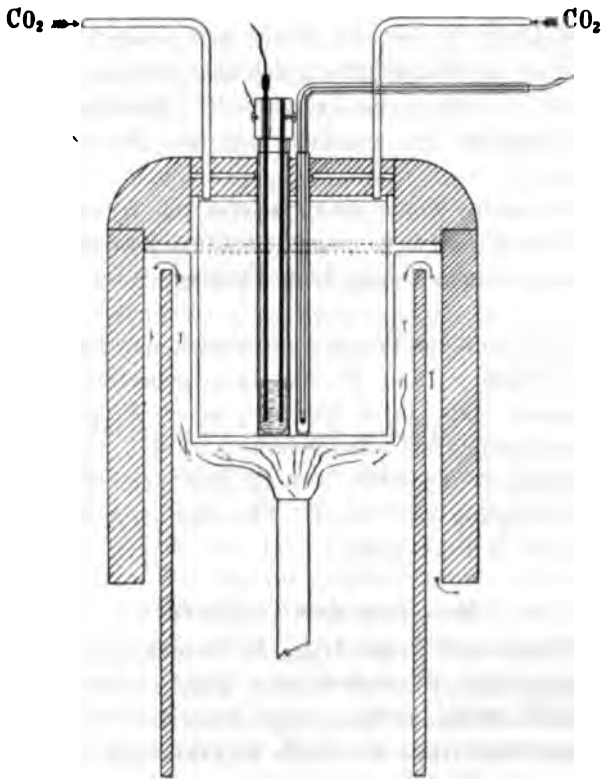


Fig. 1.

mit einer etwa 2 cm dicken Schicht aus einem Gemisch von Gips und Asbestfaser verschlossen. Der eiserne Deckel, mit dickem Asbest unterlegt, wurde mit zwei Röhren versehen, durch welche  $\text{CO}_2$ -Gas eingeleitet wurde. Dasselbe verhindert größtenteils das Oxydieren des Bleis. Die zwei dünnwandigen eisernen Röhren, in die der Zersetzungstrog resp. die Thermolemente (siehe Fig. 1) paßten, wurden auch am Deckel befestigt, aber isoliert da-

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1883, 1087.

von durch Asbest. Sie reichten bis an den Boden des Gefäßes (ein eiserner cylindrischer Tiegel, 11 cm breit, 13 cm hoch, mit Absatz seitwärts) und waren von gleicher Wanddicke; ein etwaiger Unterschied in der Temperatur zwischen jeder Röhre und dem Bade würde daher bei beiden nahe gleich sein. Das Bad wurde mit einem großen Bunsenbrenner erhitzt. Ein guter Gasdruckregulator (nach MOITTESSIER) hielt den Gasdruck ganz konstant. Eine allmähliche Änderung der kalorischen Werte des Gases konnte durch eine geringe Drehung des mit Skala und Zeiger versehenen Gasregulatorhahnes zur Kompensation gebracht werden. Die gesammten Vorrichtungen funktionierten vorzüglich. Stundenlang blieb die Temperatur konstant bis auf Schwankungen innerhalb eines oder zweier Grade.

Als Stromquelle diente eine Batterie von Akkumulatoren, kurz geschlossen durch einen Konstantendraht mit einem Quecksilberschleifkontakt. Damit konnte man beliebig große Spannungen abzweigen.

Der Widerstand des Troges wurde nach der KOHLBAUSCH'schen Methode mit Telephon und Wechselstrom gemessen. Die Schaltung war so getroffen, daß durch Umlegen einer Wippe das Voltmeter und der Hauptstromkreis ausgeschaltet wurden und der Brückenkreis eingeschaltet. Dadurch vermag man den Widerstand gleich nach Stromdurchgang zu messen. Ein ziemlich gutes Minimum war im allgemeinen zu bekommen.

Zur

#### Messung der Temperatur

wurde ein Platin- und Platin-Iridium-Thermoelement benutzt. Die zusammengeschweißten Drähte wurden mittels eines Thonrohres isoliert und in einem dünnwandigen, zugeschmolzenen Rohre aus Hartglas eingeschlossen. Das Glasrohr wurde rechtwinkelig gebogen und das zugeschmolzene Ende in das oben beschriebene Eisenröhrchen gesetzt. Die beiden anderen Enden der Drähte waren in Wasser getaucht. Zur Aichung wurden die Siedepunkte des Naphtalins und des Schwefels, und der Schmelzpunkt des Aluminiums verwendet, welche Werte genau festgestellt sind. Die Aichung wurde während der Dauer der Versuche mittels Schwefel kontrolliert; es ergab sich fast vollständige Konstanz. Die Spannung des Elementes wurde an einem D'ARSONVAL Galvanometer (Dosenform) abgelesen. Die Empfindlichkeit war eine solche, daß 1° C. geschätzt werden konnte.



Die

### Beobachtungsmethode

war folgende. Eine bestimmte Spannung wurde an die Zelle gelegt und die Stromintensität, sobald dieselbe ihren konstanten Wert erreichte, gemessen. Zu diesem Ende war es nötig, im allgemeinen einige Minuten, manchmal aber länger zu warten. Gleichzeitig mit der Strommessung wurde auch die Spannung beobachtet. Durch Umlegen der Wippe wurde der Brückenkreis eingeschaltet und der Widerstand des Troges sofort gemessen. Die Spannung wurde dann vergrößert und dasselbe wiederholt. In der Nähe des Zersetzungspunktes (der annähernde Wert desselben wurde mittels eines groben Vorversuches an einer anderen Portion Salz bestimmt) waren die Vergrößerungen der Spannung jedesmal sehr klein. Für jede Messungsreihe wurde stets frische Substanz benutzt. Die Werte der Spannung und des Stromes wurden auf Koordinatenpapier aufgetragen. Die so bestimmten Zersetzungspunkte (die scharfen Knicke in den Kurven) wurden stets unter Berücksichtigung des Widerstandes des Troges, Aichung und Nullstellung des Voltmeters u. s. w. korrigiert.

#### Zersetzungspunkt des Jodnatriums.

Das Jodnatrium schmilzt nach CARNELLEY bei 628°. Der Zersetzungspunkt des reinen Salzes wurde durch zwei Messungsreihen bestimmt, welche den allgemeinen Verlauf bei einwertigen Salzen ganz gut darstellen. Wie man ersehen kann, verläuft die Kurve der Stromstärke unter dem Zersetzungspunkt ganz geradlinig, sehr wenig gegen die Abscisse geneigt. Bei einem bestimmten Werte (Zersetzungspunkt) fängt die Kurve an steil in die Höhe zu gehen, und krümmt sich allmählich nach oben. Diese kleine Krümmung ist höchstwahrscheinlich durch die Diffusion der Zersetzungsprodukte zwischen den Elektroden verursacht. Ein zweiter Zersetzungspunkt ist aber nicht zu finden.

Die beiden Kurven geben die Werte:

Temperatur	Spannung
646° Cels.	0.824 Volt
654° „	0.800 „

Man darf daher als Mittelwert setzen:

650° Cels.                      0.812 Volt.

Mit steigender Temperatur fällt der Zersetzungspunkt.

Im Vergleich mit den anderen Jodiden scheint dieser Wert merkwürdig niedrig zu sein. In normaler wässriger Lösung bei 18° z. B. sind die Zersetzungsspannungen berechnet aus den Haftintensitäten für

$$\text{NaJ}; 2.8 + 0.52 = 3.32 \text{ Volt,}$$

$$\text{CdJ}_2; 0.420 + 0.52 = 0.94 \text{ Volt.}^1$$

Der Wert für Na wurde mir von Herrn WILSMORE freundlichst mitgeteilt.

Es ist sehr wohl möglich, daß diejenigen Funktionen der Bestandteile, die für die GröÙe der Zersetzungsspannung auÙer der Ionenkonzentration maafsgebend sind, nämlich die „Lösungstensionen“, bei höheren Temperaturen alle sich nähern, d. h. die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten bei wachsender Temperatur kleiner werden. DaÙ dies wirklich der Fall ist, dafür sprechen die niedrigen Spannungen bei Natriumjodid und Kaliumjodid (siehe folgendes).

Es möge hier bemerkt sein, daß, obwohl die Zersetzungspunkte bei den geschmolzenen Salzen mehr oder weniger scharf zu Tage treten, es doch stets wohl definierte eckige Knicke sind. Bei wöhnlichen wässrigen Lösungen dagegen sind die Zersetzungspunkte meistens abgerundet. Dies hat nach BOSE<sup>2</sup> seine Ursache in den Ionenkonzentrationsänderungen an den Elektroden. Dieselben können bei geschmolzenen Salzen, mit der benutzten Versuchsanordnung, gewiß nicht so leicht eintreten.

Temperatur 646° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.067	0.4	0.886	2.6
0.128	0.7	0.981	3.9
0.213	0.8	1.069	5.1
0.275	0.9	1.185	7.3
0.399	1.1	1.299	9.8
0.512	1.1	1.397	12.9
0.655	1.3	1.502	17
0.760	1.6	1.608	22.8
0.821	2.0	1.706	29

Zersetzungsspannung: 0.824 Volt.

<sup>1</sup> NERNST, Theoretische Chemie. 3. Aufl. S. 675.

<sup>2</sup> Zeitschr. Elektrochemie 5, 153.

**Jodkalium.**

Chemisch reines Kaliumjodid wurde der Elektrolyse unterworfen. Es schmilzt bei 634° zu einer klaren, ganz farblosen, durchsichtigen Masse. Zwei Messungsreihen wurden ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

Temperatur	Zersetzungsspannung
669°	0.833
679°	0.833
Mittel 674°	0.833

Der Verlauf der Kurven ist derselbe wie bei Jodnatrium. Nur ein Zersetzungspunkt läßt sich erkennen. Sein Wert ist etwas höher als der des Jodnatrium, was aus der größeren Lösungstension des Kaliums zu erwarten war.

Temperatur 669° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.259	0.3	0.901	2.2
0.480	0.8	0.945	2.9
0.622	1.0	0.995	3.4
0.683	1.1	1.043	4.9
0.729	1.1	1.080	6.4
0.769	1.2	1.187	9.1
0.810	1.4	1.310	14
0.852	1.9	1.455	20.9

Zersetzungsspannung: 0.833 Volt.

**Bleijodid.**

Das Bleijodid wurde durch Fällung aus reinem, umkrystallisierten Bleiacetat mit Kaliumjodid dargestellt. Die beiden Substanzen wurden von KAHLBAUM als chemisch rein bezogen. Der Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser fünf oder sechsmal gewaschen und im Luftschrank getrocknet. Verschiedene Mengen der Substanz wurden auf verschiedene Temperaturen erhitzt und elektrolysiert. Eine Kurve soll hier gegeben werden.

(Siehe Tabelle S. 280.)

Der allgemeine Verlauf der Kurven ist ungefähr derselbe. Zuerst nimmt die Stromstärke ziemlich stark zu mit der Spannung,

Temperatur 470° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.140	4.9	0.713	42.4
0.228	9.7	0.830	41.5
0.313	13.7	0.867	53.2
0.406	18.2	0.890	59.9
0.481	19.7	0.935	73.6
0.548	25.2	0.981	88.4
0.591	29.0	1.039	107.8
0.629	33.9	1.100	128.4
0.679	40.0	1.2025	162.2

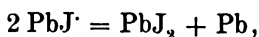
Widerstand: 1.525 Ohm. Zersetzungspunkte { erster 0.435  
zweiter 0.728.

Empfindlichkeit des Strommessers: 1 Teilstrich = 0.001802 Amp.

dann verläuft die Kurve eine kurze Strecke so ziemlich der Abscisse parallel. Diese Verhältnisse sind immer zugegen unterhalb jedes Zersetzungspunktes und sind nach der Arbeit von SALOMON<sup>1</sup> die Eigenschaften des Reststromes, welches der Strom unterhalb des Zersetzungspunktes ist. Die ins Auge fallende Eigentümlichkeit ist, dass es zwei Zersetzungspunkte giebt. Die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer solchen Zersetzung liegt nicht fern und zwar nach dem Schema:

1.  $\text{PbJ}_2 = \text{PbJ} + \text{J}'$ ,
2.  $\text{PbJ} = \text{Pb}'' + \text{J}'$ .

Wäre ein Punkt der Zersetzungspunkt der Ionengattungen der ersten Gleichung, so müßte eine zweite Reaktion an der Kathode stattfinden wie folgt:

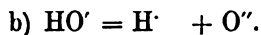
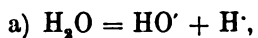


weil Bleimonojodid unbeständig ist. Dem Unterschied zwischen den beiden Zersetzungspunkten entspricht die freie Energie, die in dieser Nebenreaktion verloren geht. Es folgt daraus, dass die reversible Zersetzung die beim ersten niedrigeren Punkt ist.

Erinnern wir uns an den Fall des Wassers. Die Versuche von

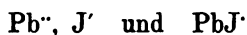
<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 24, 55 (1897).

SMALE, GLASKE, BOSE u. a. haben wohl gezeigt, daß wir mit zwei Zersetzungen zu thun haben:



Von diesen sind es die Ionen der zweiten Gleichung, die sich beim ersten reversiblen Punkt des Wassers ausscheiden. Der Punkt befindet sich bei 1.08 Volt und sein gefundener Temperaturkoeffizient stimmt mit dem aus der HELMHOLTZ'schen Gleichung und den thermochemischen Daten überein.

Es ist auch festgestellt, dass bei weitem die größte Dissoziation des Wassers eine solche nach Gleichung a) ist, weil der Punkt bei 1.08 sehr undeutlich ist und daher einen Mangel an Ionen zeigt, die bei demselben ausscheiden können; aber demgegenüber ist der Punkt bei 1.67 sehr deutlich. Es ist dementsprechend hier sehr wohl anzunehmen, daß wir in dem Schmelzfluß die Ionen



in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen haben.

Nach der Anschauung der Elektrolyse muß sich, wenn man einen solchen Schmelzfluß zwischen unangreifbaren neutralen Elektroden elektrolysiert, jenes Paar Ionen zuerst ausscheiden, deren Abscheidung der geringsten elektrischen Arbeit bedarf. In diesem Falle müssen daher die Ionen  $\text{Pb}''$  und  $\text{J}'$ , wie oben angegeben, zuerst und nachher, bei einer gewissen höheren Spannung, die Ionen  $\text{PbJ}'$  und  $\text{J}'$  ausscheiden.

Die Kurven zeigen, daß der erste Punkt sehr schwach zu Tage tritt, während der zweite dagegen sehr scharf ist. Um zu konstatieren, daß eine Zersetzung wirklich stattfindet unterhalb des zweiten Zersetzungspunktes, wurde eine Menge Bleijodid längere Zeit elektrolysiert mit einer Spannung, die niedriger war als die, welche für die Elektrolyse der ersten Ionengattungen (Gleichung I, Seite 280) nötig war. Es wurde gefunden, daß Blei sich ausscheidet, während ein anderer Versuch unter ganz denselben Bedingungen der Zeit u. s. w. zeigte, daß allein durch Reduktion, ohne Strom (d. h. durch die Kohlenelektroden) fast gar kein Blei reduziert wurde.

Die Anwendung der HELMHOLTZ'schen Gleichung

$$E - Q = T \frac{dE}{dT}$$

gibt uns eine Methode an die Hand, die Zersetzungspunkte zu kontrollieren. Die Werte der Zersetzungsspannung wurden, den verschiedenen Temperaturen entsprechend, auf Koordinatenpapier aufgetragen. Es wurde gefunden, daß dieselben ungefähr auf einer geraden Linie liegen. Die Gerade, welche eine Mittellage in Bezug auf die Punkte einnimmt, wurde gezeichnet und deren Neigung gleich  $\frac{dE}{dT}$  gesetzt. Beim zweiten Punkte ist der Temperaturkoeffizient genau zu bestimmen, dagegen konnte derselbe beim ersten nicht so genau beobachtet werden, wegen der Schwachheit des Punktes und der dementsprechenden Ungenauigkeit der Messung. In folgenden Tabellen stehen sämtliche Werte (vergl. S. 283).

In Kolumne IV der Tabelle sind die Werte von  $T \times \frac{dE}{dT}$  (die, nach v. HELMHOLTZ, „gebundene Energie“ des Systems) gegeben. Kolumne V enthält die Wärmetönung, berechnet aus den experimentellen Daten. Der kalorische Wert ist aus dem Wert in Volt durch Multiplikation mit der Wertigkeit und der Zahl 23110<sup>1</sup> und Division durch 100 erhalten, d. h

$$E_{\text{cal}} = \frac{E_{\text{volt}} \times 2 \times 23110}{100} K.$$

Um die Bildungswärme, berechnet aus der Zersetzungsspannung und Temperaturkoeffizient mit der thermochemisch gefundenen Wärmetönung, Kolumne VI, vergleichen zu können, muß letztere auf die entsprechende Temperatur umgerechnet werden.

Diese Umrechnung läßt sich bekanntlich leicht ausführen unter Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre. Nach dieser besteht folgende Gleichung:

$$Q_t = Q_{t_0} + \int_{t_0}^t c_1 dt + \int_{t_0}^t c_2 dt + S_1 + S_2 - \int_{t_0}^t c dt - S,$$

wo

$Q_t$  = Bildungswärme bei Temperatur  $t$ ,

$Q_{t_0}$  = Bildungswärme bei Temperatur  $t_0$  (gewöhnliche Temperatur),

<sup>1</sup> NERNST, *Theoret. Chem.* Dritte Aufl. S. 646.

## Erster Zersetzungspunkt.

Absolute Temperatur	Zersetzungsspannung $E$	Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$	$T \times \frac{dE}{dT}$	Wärmetönung berechnet		Wärmetönung aus thermochemischen Daten
				aus $Q = E - T \frac{dE}{dT}$	Calorisch	
278 + 470° C.	0.435	} $-7.7 \times 10^{-4}$	-0.572	1.007	465 K	449 K
495° C.	0.396		-0.591	0.987	465 K	446 K
552° C.	0.395		-0.635	[1.030]	[476] K	440 K
591° C.	0.305		-0.665	0.970	448 K	436 K
591° C.	0.310		-0.665	0.975	451 K	436 K

## Zweiter Zersetzungspunkt.

Absolute Temperatur	Zersetzungsspannung $E$	Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$	$T \times \frac{dE}{dT}$	Wärmetönung berechnet		Wärmetönung aus thermochemischen Daten
				aus $Q = E - T \frac{dE}{dT}$	Calorisch	
278 + 470° C.	0.728	} $-6.2 \times 10^{-4}$	-0.461	1.189	550 K	449 K
495° C.	0.705		-0.476	1.181	546 K	446 K
552° C.	0.667		-0.511	1.178	544 K	440 K
591° C.	0.651		-0.536	1.187	549 K	438 K
591° C.	0.658		-0.536	1.189	550 K	436 K
602° C.	0.648	-0.542	1.185	548 K	435 K	
624° C.	0.629	-0.556	1.185	548 K	432 K	

- $c_1 + c_2$  = die Atom- resp. Molekularwärmern der Bestandteile,  
 $c$  = die Molekularwärme der Substanz,  
 $S_1 + S_2$  = die Summe der Atom- resp. Molekularschmelz- resp. Verdampfungswärmern der Bestandteile,  
 $S$  = die Molekularschmelzwärme der Substanz.

$Q_0$  ist in jedem Falle die Bildungswärme bei 18°, die von THOMSON herrührt. Dieselbe ist die Bildungswärme ohne Leistung äußerer Arbeit (d. h. die Werte sind für den sehr kleinen Betrag an äußerer Arbeit korrigiert). Daher ist  $Q_t$  die Bildungswärme bei der Temperatur  $t$  ohne Leistung äußerer Arbeit — und ist dementsprechend nach v. HELMHOLTZ „die Änderung der Gesamtenergie“ der Substanzen.

Für die Berechnung der Werte bei Bleijodid haben wir folgende thermochemischen Daten.

Die spezifische Wärme des Bleis ist von LE VERRIER bestimmt worden zu

$$\begin{aligned} 0^\circ \text{ bis } 230^\circ &= 0.038 \text{ cal.} \\ 250^\circ \text{ „ } 300^\circ &= 0.0465 \text{ cal.} \end{aligned}$$

PERSON hat dieselbe in dem Temperaturintervall 340—450° zu 0.0402 bestimmt. Diese Zahl ist höchst wahrscheinlich zu klein, da SPRING die spezifische Wärme bis 360° untersucht hat und 0.04096 fand, und es kaum möglich ist, daß bei höherer Temperatur die spezifische Wärme sinkt. Über 300° können wir annähernd die spezifische Wärme = 0.048 setzen. Die Schmelzwärme ist von RUDBERG zu 5.858 und von PERSON zu 5.369 bestimmt worden. Es wurde das Mittel 5.61 genommen.

Schmelztemperatur = 326°. Die Schmelz- und Siedepunkte des Jods liegen bei 114 und ca. 200° resp. die Schmelzwärme beträgt nach FAVRE und SILBERMANN für das Atomgewicht 15.0  $K$  und die Verdampfungswärme 30.4  $K$ . Die spezifische Wärme des festen Jods ist 0.05412 und die Atomwärme ist daher  $126.9 \times 0.05412 = 0.0687 K$  (REGNAULT). Im flüssigen Zustande zeigt es nach FAVRE und SILBERMANN den doppelten Wert 0.1374  $K$  (Atomwärme). Joddampf bei konstantem Druck hat nach STRECKER zwischen 206° und 377° die spezifische Wärme 0.0336. Man darf diesen Wert als ungefähr richtig bis 600° annehmen.

Die spezifische Wärme des Bleijodids ist

		Atomwärme	
bis 100°	0.0427	0.197 $K$	OSTWALD
von 160—315°	0.0430		ERHARD
über 375°	0.0645		ERHARD.



Die latente Schmelzwärme (Schmelzpunkt =  $383 \pm 5$ ) ist nach EHRHARD 11.5 cal. Die Molekularschmelzwärme ist daher 53.0 K. Bei  $18^\circ$  ist die Bildungswärme = 398 K (THOMSON).

Die Berechnung gestaltet sich folgendermaassen ( $t = 470^\circ$  C.):

$$\begin{aligned} \int_6^t c_1 dt + S_1 &= \text{Wärme zur Erhitzung des Bleis von } 18\text{--}470^\circ \\ &= (230 - 18) \times 207 \times 0.038 + (300 - 230) \times 207 \times 0.0465 \\ &\quad + (470 - 300) \times 207 \times 0.048 + 207 \times 5.61 = 51.9 \text{ K.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_6^t c_2 dt + S_2 &= \text{Wärme zur Erhitzung des Jods von } 18\text{--}470^\circ \\ &= (114 - 18) \times 2 \times 0.0687 \text{ K} \\ &\quad + (200 - 114) \times 2 \times 0.1374 \text{ K} \\ &\quad + (470 - 200) \times 2 \times 126.9 \times 0.0336 \\ &\quad + 2 \times 15 \text{ K} + 2 \times 30.4 \text{ K} = 150.6 \text{ K.} \end{aligned}$$

$$Q_6 = 398 \text{ K.}$$

$$\begin{aligned} \int_6^t c dt + S &= \text{Wärme bekommen mittels Abkühlung des Jodbleis} \\ &\quad \text{von } 470\text{--}18^\circ \\ &= 53.0 \text{ K} + (470 - 375) \times 0.0645 \times 461 \\ &\quad + (375 - 100) \times 0.0430 \times 461 \\ &\quad + (100 - 18) \times 0.197 \text{ K} = 151.9 \text{ K.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{470} &= 398 \text{ K} + 51.9 \text{ K} + 150.6 \text{ K} \\ &\quad - 151.9 \text{ K} = 448.6 \text{ K.} \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung zwischen den auf beiden Wegen bestimmten Wärmetönungen ist beim ersten Punkte eine gute. Die Unterschiede betragen nur etwa 2%, was bei solchen Messungen als eine befriedigende Übereinstimmung angesehen werden darf. Im Falle des zweiten, nicht reversiblen Zersetzungspunktes ist, wie zu erwarten, von Übereinstimmung keine Rede. Die Resultate gehorchen daher den Forderungen der Theorie ausgezeichnet, ein Beweis dafür, daß sie richtig sind; umgekehrt kann man sagen, die HELMHOLTZ'sche Formel ist auf diesen Fall angewandt und ihre Richtigkeit bewiesen worden.

**Chlorblei.**

Reines Bleichlorid wurde durch Krystallisation aus Wasser weiter gereinigt und im Luftschrank getrocknet. Da das geschmolzene Chlorid in Berührung mit der Luft die Neigung hat zu zerfallen, wurde die Elektrolyse in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen. Die Kohlensäure wurde im KIPP'schen Apparat entwickelt mittels  $K_2CO_3$ -Lösung und konzentrierter  $H_2SO_4$  und zwei großen Calciumchloridröhren gereinigt und getrocknet und durch eine kleine Glasröhre im Elektrodenhalter in den oberen Teil des Elektrolysierrohres langsam eingeleitet.

Eine Kurve sei hier gegeben.

Erster Punkt		Zweiter Punkt	
Temperatur 669° C.		Temperatur 566° C.	
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.228	18	0.301	1.5
0.418	26	0.528	2.8
0.544	27.5	0.706	3.9
0.629	30.5	0.998	5
0.708	[33.2]	1.169	6
0.801	31.5	1.277	6.2
0.836	32	1.355	14.9
0.898	34.5	1.379	20.8
0.955	36.5	1.419	30.4
1.025	40	1.467	42.1
		1.582	58.9
		1.591	74.2

Widerstand: 1.34 Ohm      Widerstand: 1.05 Ohm  
 Korrigierte Zersetzungsspannung: 0.80.      Korrigierte Zersetzungsspannung 1.321.

Auch hier gab es zwei Zersetzungspunkte, aber in diesem Falle war der erste bedeutend schwächer als bei Bleijodid. Daher wurden die beiden Gebiete beider Punkte separat untersucht, da eine größere Empfindlichkeit des Galvanometers für den ersten als für den zweiten Punkt nötig war. Wegen dieser Schwachheit des Knickes war der Punkt nicht sehr genau festzustellen.

Der zweite Punkt hingegen war sehr scharf und läßt sich gut beobachten.

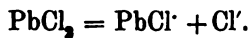
Hier wurde auch ein Versuch gemacht, um zu konstatieren, ob die erste Zersetzung wirklich stattfindet. Zwei Mengen des

Salzes wurden unter denselben Bedingungen elektrolysiert während eines Zeitraumes von zwei Stunden, mit dem Unterschiede, daß für die eine Menge eine Spannung angewendet wurde zwischen dem ersten und zweiten Zersetzungspunkte, und für die andere eine solche unterhalb des niedrigeren Zersetzungspunktes. Es wurde gefunden, daß im ersten Falle sechsmal soviel Blei ausgeschieden wurde, als im zweiten. Die geringfügige Menge im zweiten Falle rührt zweifellos von einem geringen Reduktionseffekt der Kohlenelektroden u. s. w. her.

Im allgemeinen sind die Eigenschaften der Kurven ganz dieselben wie bei Bleijodid. Was die Anwendung der HELMHOLTZ'schen Gleichung anbelangt, sind dieselben Schlüsse zu ziehen. Es giebt drei Ionengattungen:



und das Salz ist größtenteils dissociirt nach der Gleichung



Die nachfolgenden Tabellen (vergl. S. 288) geben die Zersetzungsspannungen bei verschiedenen Temperaturen an, mitsammt gefundenen und aus den thermochemischen Daten berechneten Wärmetönungen.

Man berechnet die Bildungswärme bei höherer Temperatur unter Benutzung folgender Daten. Die spezifische Wärme des Bleichlorids ist:

		Atomwärme	
bis 100°	0.0664	0.185 K	OSTWALD
160—380°	0.0707	—	ERHARD.

Den Wert von ERHARD darf man ohne beträchtlichen Fehler als konstant in das Intervall einsetzen: 100—485° (Schmelzpunkt). Über 485° (flüssig) 0.1035 (ERHARD). Die Schmelzwärme ist auch von ERHARD zu 20.90 bestimmt worden.

Wegen der physikalischen Daten für Blei siehe S. 284.

Die spezifische Wärme des gasförmigen Chlors bei konstantem Druck ist von STRECKER zwischen 16 und 343° zu 0.1155 gegeben. Dieser Wert wurde als konstant bis 670° angenommen.

Die Messungen des ersten Punktes beanspruchen keine große Genauigkeit, doch ist die ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Theorie ein Beweis dafür, daß dieselben den richtigen Werten entsprechen.

Erster Punkt.

Absolute Temperatur	Erster Zersetzungspunkt $E$	Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$	$T \times \frac{dE}{dT}$	Wärmetönung berechnet		Wärmetönung berechnet aus thermochemischen Daten
				aus $Q = E - T \frac{dE}{dT}$ Volt	Calorisch	
273 + 396° C.	0.87	} $-8.9 \times 10^{-4}$	-0.773	1.643	759 K	758 K
608° C.	0.83		-0.784	1.634	755 K	757 K
669° C.	0.80		-0.838	1.638	757 K	750 K

Zweiter Punkt.

Absolute Temperatur	Zweiter Zersetzungspunkt $E$	Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$	$T \times \frac{dE}{dT}$	Wärmetönung berechnet		Wärmetönung berechnet aus thermochemischen Daten
				aus $Q = E - T \frac{dE}{dT}$ Volt	Calorisch	
273 + 566° C.	1.321	} $-8 \times 10^{-4}$	-0.671	1.992	921 K	761 K
634° C.	1.254		-0.726	1.980	915 K	754 K
673° C.	1.238		-0.757	1.995	922 K	750 K

Wie man sieht, sind die beiden Temperaturkoeffizienten der beiden Punkte ungefähr gleich. Übereinstimmung mit der thermochemisch gefundenen Wärmetönung ist, wie zu erwarten, beim zweiten Punkte gar nicht vorhanden. Ferner ist hier wieder die HELMHOLTZ'sche Formel angewandt und bewiesen worden.

Die Analogie der stufenweisen Dissoziation des Bleijodids und Bleichlorids mit der Wasserdissoziation verleiht der letzteren umgekehrt eine nicht unbedeutliche Stütze.

#### Gesättigte Lösung von Chlorblei.

Es wurden die Zersetzungspunkte einer gesättigten Lösung Chlorbleis bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Experimentalmethode siehe unter Bromblei). Es stellte sich heraus, daß der gesuchte Punkt nicht zu finden war, da derselbe ganz verdeckt wurde durch den Zersetzungspunkt für die  $PbO_2'$ -Ionen. Dieser letztere Punkt war sehr scharf und liefs sich gut messen. Bei jeder Elektrolyse wurde die Anode mit einem schwarzen Überzuge von Bleisuperoxyd bedeckt. Die gefundenen Werte sind in folgender Tabelle wiedergegeben, da dieselben vielleicht von Interesse sein mögen:

Zersetzungsspannung für Abscheidung  $PbO_2' + Pb^{--}$ -Ionen.

Temperatur	Zersetzungs- punkt	Temperatur	Zersetzungs- punkt
0.8°	1.568	54.5°	1.338
14.3	1.491	70	1.347
30.5	1.452	100	1.309
41	1.433	100	1.311
50	1.402		

Temperaturkoeffizient:  $- 26 \times 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{^\circ \text{C.}}$

#### Bleibromid.

#### Oxalsäure.

Das Bleibromid wurde wie das Jodid dargestellt. Die Elektrolyse wurde in kohlensaurer Atmosphäre vorgenommen. In diesem Falle aber traten besondere Verhältnisse auf, die eine Besprechung verdienen. Es zeigte sich nämlich eine eigentümliche Steigerung und dann ein Abfall der Stromstärke mit Zunahme der Spannung. Die Stromstärke nimmt zuerst zu, bis ein gewisses Maximum

erreicht ist, fällt dann rapide, um nachher wieder zu steigen und wieder abzufallen. Die folgende Tabelle stellt unter anderem den allgemeinen Verlauf dar.

Temperatur 550° C.			
Spannung Volt	Stromstärke Teilstriche	Spannung Volt	Stromstärke Teilstriche
0.197	20	1.241	45.2
0.292	26	1.284	50.8
0.353	34	1.571	21
0.396	40	1.627	21.2
0.440	46	1.714	22.4
0.480	51	1.764	24.5
0.860	17.5	1.864	25.5
0.914	18.3	1.94	26.2
0.965	18.6	2.19	30.4
1.046	19.5	2.34	35
1.088	21	2.44	37.1
1.116	25.1	2.65	39.3
1.146	39.7	2.82	40.5
1.174	34.1	3.02	42.5
1.204	39.2		

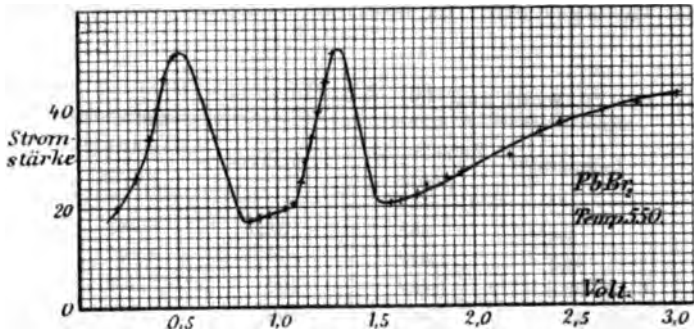


Fig. 2.

Aus der Kurve ist leicht zu ersehen, dass bei ungefähr 0.3 und 1.1 Volt zwei deutliche Zersetzungspunkte vorliegen.

Solche Verhältnisse bei Zersetzungspunktbestimmungen sind von einigen Beobachtern gefunden, besonders von Bosc<sup>1</sup> beim Fall der Elektrolyse der gesättigten Oxalsäurelösungen. Bosc hat es erklärt durch eine Theorie, die einen Ionenmangel an der kleinen Elektrode (Anode) voraussetzt. Mir scheint aber diese Erklärung nicht zulässig und spätere Versuche haben mich überzeugt, dass

<sup>1</sup> Bosc, Inauguraldissertation, Göttingen 1898; *Zeitschr. Elektrochem.* (1898), 153. 5

das Phänomen von anderen Ursachen herrührt. Ich beobachtete nämlich, daß eine starke Vermehrung des Widerstandes stattfand, nachdem ein gewisser Wert der Spannung überschritten war. Es lag der Gedanke sehr nahe, daß das Ganze durch einen Übergangswiderstand zu erklären sei, welcher eintritt nach dem Zersetzungspunkt und der durch das Anhäufen der Produkte der Elektrolyse an den Elektroden verursacht wird. Nach dieser Anschauung würden die beiden Steigungen und Abfälle der Kurve die Existenz von zwei Zersetzungspunkten nachweisen, welche auch nach Analogie des Jodids und Chlorids sehr wahrscheinlich sind. Um dieses zu konstatieren, wurde der Widerstand des Troges während des Stromdurchganges gemessen. Das Verfahren von NERNST und HAAGN<sup>1</sup> giebt uns eine Methode an die Hand, solche Messungen auszuführen. Die Erfahrungen bestätigen die Annahme eines Übergangswiderstandes ausgezeichnet. Der Widerstand des Troges blieb, bis ein gewisser Wert der Spannung (erster Zersetzungspunkt), erreicht war konstant. Sobald diese Spannung überschritten, tritt eine große Zunahme des Widerstandes ein, welche den 100- oder 200fachen Wert erreicht; siehe folgende Tabelle zum Beispiel:

Temperatur 602° C.

0.064 Volt	2.1 Ohm	} Nach Unterbrechung der Elektrolyse für einige Zeit geht der Widerstand auf den Anfangswert zurück.
0.234 "	2.3 "	
0.301 "	2.2 "	
0.842 "	25.5 "	
1.339 "	32.2 "	
1.582 "	57.9 "	

Eine solche große Zunahme des inneren Widerstandes erklärt den Verlauf der Stromstärkekurve vollständig. Die Vermehrung des Widerstandes verursacht, daß die Spannung zwischen Elektrolyten und Elektroden noch unter dem Zersetzungspunkte bleibt, daher fällt der Strom.

Eine ähnliche Erscheinung, wie oben, glaubte STREINTZ<sup>2</sup> beobachtet zu haben in dem Falle der Polarisation an Platinelektroden in Schwefelsäure. Doch sind hier die eigentümlichen Verhältnisse, die in der Arbeit von HAAGN aus einander gesetzt und geprüft sind, wohl auf die Mitwirkung der Polarisation, auf deren Einfluß STREINTZ, wie es scheint, nicht genügend geachtet hat, zurückzu-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 23 (1897).

<sup>2</sup> *Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien* 2a, 104 (1895), 834.

führen. Also hat es das Aussehen, als ob STREINTZ eine wirkliche Erscheinung entdeckt hat, aber an einem Orte, wo sie nicht existiert.

Da es sehr interessant war, zu konstatieren, ob bei der Elektrolyse der Oxalsäure (siehe die Arbeit von BOSE) ähnliche Zustände vorhanden waren, untersuchte ich auch diesen Fall. Die gesättigte Lösung wurde aus vollkommen chemisch reiner Oxalsäure dargestellt. Als Anode diente eine kleine Platinspitze und als Kathode eine große Wasserstoffelektrode. Auch hier tritt eine Vermehrung des inneren Widerstandes zu Tage, wie die folgende Tabelle deutlich zeigt. Die Messungen wurden mittels der Methode von NERNST und HAAGN ausgeführt.

Spannung	Widerstand
0	282 $\Omega$
0.44	282
0.52	290
1.12	350
1.80	450
2.60	1163
3.30	viel größer

Nachdem man ein paar Minuten hat stehen lassen, ohne zu elektrolysieren, wurde der Widerstand wieder 282 Ohm.

Bei Trögen mit größerer Widerstandskapazität fand die Zunahme auch statt, wie aus der Tabelle ersichtlich:

Spannung Volt	Widerstand	Spannung Volt	Widerstand
0.33	5181 $\Omega$	1.18	5291
0.43	5155	1.84	5747
0.57	5181	2.53	6452
0.69	5291	3.00	9010
0.87	5051	3.80	viel größer

Nach einigen Minuten ging der Widerstand auf seinen Anfangswert zurück. BOSE hat Tröge benutzt, die kleine Widerstandskapazität hatten, daher ist die oben konstatierte Zunahme des Widerstandes eine gute Erklärung für den eigentümlichen Verlauf seiner Kurven. Eine Zunahme des Widerstandes ist übrigens von vornherein als sehr wahrscheinlich anzunehmen, weil  $\text{CO}_2$  auf der kleinen Anode sich absondert. Dieses Gas wird nicht von dem Platin gelöst und nur sehr wenig von der Lösung. Es kondensiert sich auf der Elektrode und bildet einen großen Widerstand.



Aus dieser Überlegung scheint hervorzugehen, daß in Zukunft bei Zersetzungspunktbestimmungen es von großem Vorteile sein wird, immer den Widerstand während des Stromdurchganges zu messen, falls ein wie oben konstaterter Übergangswiderstand sich bildet, der natürlich die Verhältnisse erheblich kompliziert.

Da der Zersetzungspunkt des geschmolzenen Bleibromids sich nicht finden läßt durch eine plötzliche Änderung des Bruches  $\frac{d i}{d v}$  (wie gewöhnlich), dachte ich, daß vielleicht derselbe zu beobachten wäre durch Änderung des Widerstandes mit der Spannung. In der That, auf diese Weise lassen sich die Versuche ausführen. Eine allmählich steigende Spannung wurde an die Zelle angelegt und gleichzeitig die Stromstärke und der Widerstand gemessen. Bei einem gewissen Punkte (Zersetzungspunkt) fand eine große Vermehrung des letzteren statt (vorher blieb er vollständig konstant) und gleichzeitig der eigentümliche Abfall der Stromstärke — ein sicherer Beweis dafür, daß derselbe mit der Widerstandszunahme in engster Verbindung steht. Die untenstehende Tabelle zeigt dies sehr deutlich. Es wurden mehrere derart aufgestellt, welche alle dasselbe zeigten.

Temperatur 645° C.					
Spannung Volt	Widerstand Ohm	Stromstärke Ampère	Spannung Volt	Widerstand Ohm	Stromstärke Ampère
0.053	2.00	0.0810	0.66	7.00	0.0804
0.101	2.10	0.0416	0.69	8.13	0.0681
0.136	2.02	0.0521	0.76	10.75	0.0542
0.168	2.00	0.0609	0.82	14.7	0.046
0.223	2.04	0.0764	0.85	20.4	0.041
0.274	2.03	0.0868	0.88	29.4	0.037
0.440	2.49	0.0933	0.95	62.5	0.028
0.503	3.16	0.0868	0.97	125	0.026
0.56	3.91	0.0804			

Zersetzungsspannung: 0.22 Volt.

Der erste so bestimmte Zersetzungspunkt beträgt 0.22 Volt. Derselbe ist im Vergleich mit dem Jodid und Chlorid, deren Werte bei dieser Temperatur 0.290 und 0.820 betragen, zu niedrig. Es wurde aber beobachtet, daß derjenige Teil der Kohleanode, welcher in das Salz eintauchte, ganz zerfressen war. Es findet daher wahrscheinlich eine Art Verbindung zwischen dem Brom und dem

Materiale der Elektrode statt. Dies hätte zur Folge, daß die Zersetzungsspannung erniedrigt würde, woraus sich der niedrige Beobachtungswert erklären ließe.

### Gesättigte Lösung $\text{PbBr}_2$ .

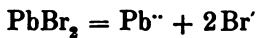
Elektrolysiert man eine gesättigte Lösung eines Elektrolyten, in dem das Salz als wasserfreier Bodenkörper zugegen ist, so geht das Salz in Lösung in demselben Maafsstabe, wie es herauselektrolysiert wird, die Lösung wird nicht verändert — der Anfangszustand ist daher festes Salz und der Endzustand dessen Bestandteile — die Zersetzungsspannung unter solchen Bedingungen ist die Zersetzungsspannung des festen Salzes. Eine gesättigte Lösung von Bleibromid wurde bei verschiedenen Temperaturen elektrolysiert zwischen zwei kleinen Platinspitzen als Elektroden. Die Lösung mit dem Salz als Bodenkörper wurde jedesmal vor der Messung gekocht, in einen Thermostaten gebracht und sich überlassen, bis dieselbe zur gewählten Temperatur sich abgekühlt hatte; man konnte dann sicher sein, daß die Lösung wirklich eine gesättigte war. Die Ergebnisse waren folgende:

Temperatur	Zersetzungspunkt Volt	Temperatur	Zersetzungspunkt Volt
16.3°	1.306	56°	1.219
16.5°	1.303	70.2°	1.195
28.3°	1.269	100°	1.183
44.4°	1.240	100°	1.182

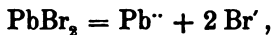
Um festzustellen, daß die Zersetzungsprodukte wirklich Blei und Brom waren, wurde die gesättigte Lösung in einem Platintiegel als Kathode und mit einer Platinanode, bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 15°), 14 Stunden lang elektrolysiert mit einer Spannung von 1.318—1.331 Volt. Am Schlusse des Versuches war an der Kathode ein Niederschlag von metallischem Pulver, welches sich als Blei herausstellte. Die Anode war unverändert, sie enthielt kein Bleisuperoxyd, aber die Lösung war braun gefärbt und roch stark nach Brom. Eine Probe mit Zinkjodstärkelösung versetzt zeigte die Gegenwart von viel freiem Brom. Man darf daher mit Gewissheit annehmen, daß bei dem obigen Zersetzungspunkt als letztes Ausscheidungsprodukt Blei und Brom auftreten.

Die Zersetzungspunkte waren scharf und genau meßbar. Letzteres ist daraus ersichtlich, daß die unabhängig von einander vorgenommenen Messungen bei 16.3° und 16.5° resp. die beiden bei 100° sehr gut nebeneinander stimmen.

Der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsspannung ist nicht konstant, sondern ändert sich plötzlich in der Nähe von 63° Von 15° — 63° beträgt derselbe  $-22 \times 10^{-4}$ ; von 63° — 100°  $-4 \times 10^{-4}$ . 63° ist aber die Verdampfungstemperatur des Broms, eine Änderung war also hier zu erwarten, aber sie sollte in der entgegengesetzten Richtung stattfinden. Die Werte stimmen mit der Theorie gar nicht, angenommen, daß dieselben der reversiblen Zersetzung nach Gleichung



entsprechen. Auch die daraus berechnete Bildungswärme stimmt mit der von THOMSEN nicht überein. Es liegt die Vermutung sehr nahe, daß die Ursache dieser Unregelmäßigkeiten darin liegt, daß die gefundenen Zersetzungspunkte nicht der Zersetzung nach



sondern der irreversiblen Zersetzung nach



entsprechen.

Der folgende Versuch zeigte die Richtigkeit letzterer Annahme. Es wurde eine gesättigte  $\text{PbBr}_2$ -Lösung zwischen Bleielektroden elektrolysiert, und zwar mit einer großen Anode und einer kleinen Spitze als Kathode. Unter diesen Bedingungen muß der Strom von Anfang an ohne Polarisation durch die Lösung gehen. Bleiionen gehen an der Anode in und gleichzeitig an der Kathode aus der Lösung. Die Kurve muß daher geradlinig verlaufen, bis die Spannung, die erforderlich ist, die  $\text{PbBr}'$ -Ionen aus der Lösung zu treiben, erreicht ist. Hier muß ein Zersetzungspunkt vorhanden sein. Die Erfahrung bestätigt die Voraussetzung vollständig wie die Tabelle zeigt.

(Siehe Tabelle, S. 296.)

Der Zersetzungspunkt befindet sich bei 0.320 Volt; dieser Wert ist daher gleich dem Unterschied zwischen den Spannungen für die Ionen  $\text{Pb}''$  und  $\text{PbBr}'$ . Daß dieser Zersetzungspunkt der Abscheidung von  $\text{PbO}_2$ -Ionen nicht entspricht, wurde konstatiert, in-

Temperatur 13.5° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.017	0.7	0.247	7.0
0.031	1.0	0.302	8.2
0.049	1.5	0.333	9.9
0.069	2.1	0.366	11.9
0.096	2.9	0.403	15.7
0.142	5.1	0.445	18.1
0.194	5.7	0.514	22.3
		0.612	27

Widerstand: 700 Ohm.

dem die Lösung zwischen den Bleielektroden  $4\frac{1}{2}$  Stunden bei einer Spannung von 0.355 Volt (d. h. oberhalb des Zersetzungspunktes) elektrolysiert wurde. Eine Abscheidung von Bleisuperoxyd läßt sich nicht erkennen die Anode wurde aber mit weißem Bleibromid bedeckt.

#### Cadmiumchlorid.

Cadmiumchlorid schmilzt nach CARNELLY bei 541° C. Bald nach dem Schmelzpunkte fängt dasselbe an zu sublimieren und kleine Mengen von Krystallen kondensieren im oberen Teile der Zersetzungsröhre. Reines, getrocknetes Cadmiumchlorid (KAHLBAUM'sches) wurde in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre zwischen Kohlenelektroden elektrolysiert. Wegen der großen Diffusion und des großen Reststromes, der nicht absolut konstant zu halten, und der Flüchtigkeit des Salzes und des Cadmiums waren die Zersetzungspunkte nicht so genau zu bestimmen, wie beim Silber oder Blei; die Genauigkeit betrug etwa  $1\frac{1}{2}$  Hundertstel Volt. Die folgende Kurve bei einer Temperatur von 564° zeigt den Verlauf der Elektrolyse.

(Siehe Tabelle, S. 297.)

Der allgemeine Verlauf ist ganz dem Falle des Bleichlorids analog. Zuerst ist der Strom ein reiner Reststrom, nimmt zu, bis ein gewisses Maximum erreicht ist, dem folgt alsdann eine schwache Zersetzung, wieder ein Maximum und dann der Haupt-, wie man sieht, sehr scharfe Zersetzungspunkt. Dadurch ist es bestätigt, daß bei zweiwertigen Salzen zwei Zersetzungspunkte vorhanden sind.

Temperatur 564° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.347	3.8	1.096	15.9
0.415	4.9	1.119	16.0
0.451	5.5	1.149	15.7
0.516	6.2	1.192	15.1
0.567	6.9	1.213	15.8
0.620	7.1	1.266	15.0
0.661	7.7	1.282	15.2
0.714	8.0	1.298	16.4
0.738	8.1	1.306	17.6
0.767	8.7	1.315	18.9
0.804	9.1	1.325	20.1
0.845	10.1	1.346	23.9
0.881	11.1	1.365	27.8
0.894	11.4	1.381	30.9
0.968	13.4	1.402	35.4
1.000	14.5	1.426	40.9
1.037	15.0	1.434	46.1
1.074	15.6	1.515	61.3
		1.580	78.1

Widerstand: 2.20 Ohm.

Zersetzungspunkte { erster 0.722  
zweiter 1.335.

**Cadmiumbromid.**

Die Verhältnisse bei Cadmiumbromid waren ungefähr dieselben e beim Chlorid, wie z. B. aus folgender Tabelle hervorgeht:

Temperatur 596° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.075	0.6	0.810	3.1
0.169	0.9	0.838	3.2
0.233	1.0	0.878	3.9
0.293	1.1	0.906	4.1
0.361	1.25	0.929	4.9
0.402	1.6	0.956	5.1
0.446	1.8	0.978	6.1
0.481	1.9	1.022	9
0.542	2.0	1.046	11.1
0.628	2.1	1.067	13.1
0.666	2.3	1.093	15.9
0.713	2.6	1.133	18.9
0.753	2.9	1.191	23.1
		1.235	26.1
		1.307	32

Widerstand: 2.65 Ohm.

Zersetzungspunkte { erster 0.636  
zweiter 0.917.

Der Hauptunterschied war der, daß der erste Punkt viel weniger scharf zu Tage tritt. Die Deutlichkeit eines Zersetzungspunktes ist unmittelbar bestimmt durch die Konzentration der Ionen, die bei demselben zur Ausscheidung gebracht werden. Daß der erste Punkt für Cadmiumbromid weniger ausgeprägt ist als für Cadmiumchlorid bedeutet, daß die Dissoziation im letzteren Falle größer ist als im ersteren. Der Reststrom ist viel kleiner, als beim Chlorid. Die Elektroden wurden gar nicht angegriffen.

#### Cadmiumjodid.

Hier war der erste Punkt so schwach, daß derselbe kaum zu finden war. Doch bei recht sorgfältigem Arbeiten konnte seine Gegenwart nachgewiesen werden. Die Genauigkeit der Messungen war, wie es aus den Tabellen hervorgeht, die gleiche, wie beim Cadmiumchlorid.

Temperatur 469° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.101	0.2	0.758	5.9
0.199	0.2	0.784	7.9
0.300	0.2	0.800	9.3
0.359	0.3	0.814	11
0.410	0.3	0.832	13.1
0.463	0.6	0.845	14.8
0.493	0.8	0.867	17.9
0.553	1.0	0.893	21.9
0.602	1.4	0.918	26.1
0.652	2.2	0.944	31
0.703	3.2	0.977	37
0.787	4.9		

Widerstand: 2.1 Ohm.

Zersetzungspunkte { erster 0.519  
zweiter 0.682.

Nimmt man die mittleren Werte, so bekommt man folgende Zusammensetzung:

Substanz	Temperatur	Zersetzungsspannung	
		Erster Punkt	Zweiter Punkt
Cadmiumchlorid	563° C.	0.722	1.235
		0.704	
Cadmiumbromid	591° C.	0.636	0.917
		0.598	
Cadmiumjodid	468° C.	0.519	0.682
		0.509	

Wir haben es hier wieder mit einer stufenweisen Dissoziation zu thun. Im Schmelzflusse existieren daher z. B. die Ionen



Die Reihenfolge der Werte zeigt, daß das Chlorid, Bromid und Jodid sich hinter einander nach abnehmender Stabilität ordnen. Der Deutlichkeit der Zersetzungspunkte nach ist das Chlorid am meisten elektrolytisch dissoziiert, das Jodid am wenigsten.

#### Gesättigte Lösung von $\text{CdCl}_2$ .

Da es von Wichtigkeit ist, zu erfahren, ob auch in wässriger Lösung (wie beim Blei) eine stufenweise Dissoziation stattfindet, wurde eine gesättigte Lösung von  $\text{CdCl}_2$  hergestellt und deren Zersetzungspunkt zwischen zwei kleinen Platinspitzen als Elektroden bestimmt. Die Kurve zeigt zwei Knicke. Der erste ist allerdings äußerst schwach und liegt bei etwa 1.595, der zweite ist dagegen sehr stark und sein Wert beträgt 1.846 Volt.

Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.011	0.2	0.922	18.4
0.035	1.8	0.954	20.1
0.048	2.2	0.381	21.9
0.070	3.7	0.422	24.6
0.089	4.9	0.462	27
0.116	6.2	0.501	31.7
0.149	8.1	0.523	35.1
0.180	10	0.601	44.3
0.219	12.3	0.645	48.9
0.252	14.6	0.710	55
0.289	16.6	0.802	62.3
		0.938	76

Zersetzungspunkt: 0.481 Volt.

Wenn die erste Zersetzung wirklich vorhanden, muß eine Abscheidung von Cd an der Kathode mit einer Spannung, die niedriger ist als der zweite Zersetzungspunkt, stattfinden. Die gesättigte Lösung wurde daher vier- oder fünfmal lange Zeit elektrolysiert, und zwar mit einer Spannung von ca. 0.07 oder 0.08 Volt, unterhalb des zweiten Punktes. Jedesmal wurde die Kathode mit einem metallischen Niederschlage bedeckt. Derselbe löst sich in einem Tropfen HCl (Cd löst sich in Gegenwart von Platin leicht in HCl) unter Entwicklung von Wasserstoff und die Lösung ergab die chemische Reaktion für Cadmium.

Der Zersetzungspunkt einer gesättigten  $\text{CdCl}_2$ -Lösung wurde auch bestimmt unter Benutzung von Cadmielektroden (wie beim Blei, siehe S. 295), eine große Anode und eine kleine Spitze als Kathode. Die Kurve der Stromstärke und der angewandten Spannung (Seite 299) war bis 0.481 Volt genau geradlinig, siehe Kurve 1, Fig. 3, d. h. der Strom wird nach dem OHM'schen Gesetz ohne Polarisation geleitet. Bei dieser Spannung aber findet ein großer Sprung statt und die Kurve steigt in die Höhe. Ein zweiter irreversibler Zersetzungspunkt ist daher vorhanden. Da das Cadmiumchlorid in Gegenwart von Wasser wasserhaltig ist, entsprechen die Zersetzungspunkte einer gesättigten Lösung nicht den Zersetzungspunkten des festen Salzes, sondern denjenigen des wasserhaltigen Salzes.

Aus obigen drei Versuchen geht hervor, daß auch in wässriger Lösung Cadmiumchlorid stufenweise dissoziiert ist.

#### Die Silberhaloidsalze

eignen sich sehr zu Zersetzungspunktbestimmungen. Es läßt sich leicht mit denselben arbeiten, sie verflüchtigen nicht und liefern sehr kleine Restströme. Allein durch die (vermutlich) sehr kleine Dissoziation sind die Punkte sehr unscharf; es bedarf daher äußerst sorgfältiger Messungen, um genaue Werte zu bekommen. Die angewandte Spannung wurde jedesmal sehr allmählich gesteigert und die Ablesungen des Strommessers vorgenommen, sobald der Strom seinen konstanten Wert erreicht hatte.

#### Das Silberchlorid

war chemisch rein und stammte von KAHLBAUM. Es sah ganz weiß aus und schmolz ganz gut ohne Zersetzung. Die Elektrolyse wurde in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre vorgenommen. Sein Schmelzpunkt nach CARNELLY ist  $451^\circ$ . Das Silberchlorid hat unter den Silberhaloidsalzen den schärfsten Zersetzungspunkt. Der Verlauf des Stromes mit steigender Spannung war folgender: Unterhalb des Zersetzungspunktes verlief derselbe ziemlich geradlinig, bis der Zersetzungspunkt erreicht war; hier fängt die Kurve an rapide zu steigen und dann noch rapider, so daß dieselbe sich in der Höhe krümmt. Diese Abrundung (siehe Kurve 3, Fig. 3) ist wohl verursacht durch die Diffusionsvorgänge.

Der Punkt, war ziemlich genau zu finden. Mit jeder Spannungssteigerung unterhalb des Zersetzungspunktes steigt während eines Augenblickes der Strom, um alsdann auf einen gewissen Wert zu-



rückzugehen und stehen zu bleiben. Nachdem der Zersetzungspunkt überschritten ist, erreicht der Strom seinen konstanten Wert viel schneller. Der Strom steigt jedesmal direkt in die Höhe auf seinen konstanten Wert, d. h. eine allmähliche Änderung in der entgegengesetzten Richtung, als unter dem Zersetzungspunkte. Nur ein Zersetzungspunkt war zu finden. Der Widerstand des Troges blieb während der Dauer des Versuches (ca. 3—4 Stunden) konstant.

Die folgende Kurve mag als Beispiel dienen:

Temperatur 560° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.149	1.1	0.787	7
0.389	3.0	0.798	7.4
0.439	3.8	0.803	7.9
0.558	4.9	0.810	8.1
0.643	5.7	0.819	8.8
0.682	5.9	0.831	9.6
0.713	6.1	0.849	11.0
0.729	6.0	0.855	11.9
0.740	6.1	0.880	15.1
0.745	6.1	0.889	17
0.750	6.1	0.898	19.1
0.754	6.2	0.911	21.8
0.761	6.2	0.928	26.1
0.768	6.3	0.933	29.2
0.778	6.8	0.946	32.1
		0.941	36.0

Widerstand: 2.03 Ohm.

Zersetzungsspannung: 0.752 Volt.

Während der Elektrolyse wachsen feine Silberdendriten an der Kathode. Wegen der Geringfügigkeit des Stromes war aber keine Gefahr vorhanden, daß dieselben Kurzschluss verursachen könnten.

Die Messungen an den Silbersalzen wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und daraus der Temperaturkoeffizient berechnet, wie beim Blei. Die Ergebnisse für Silberchlorid befinden sich in folgender Tabelle:

Absolute Temperatur	Zersetzungsspannung = E	Temp.-Koeffizient der Zersetzungsspannung $\frac{dE}{dT}$ (gefunden)	Wärmetönung berechnet aus $Q = + E - T \frac{dE}{dT}$		Wärmetönung berechnet aus thermochemischen Daten
			Volt	Calorie(K)	
273 + 536°	0.760	} - 6.5 × 10 <sup>-4</sup>	1.286	} Mittel 298 K	281 K
273 + 560°	0.752		1.293		281 K
273 + 614°	0.713		1.289		280 K
273 + 630°	0.701		1.288		279 K

Zur Berechnung der „Änderung der Gesamtenergie“ (Kolumne V der Tabelle) des Silberchlorids sind folgende Daten vorhanden: Die spezifische Wärme des Silbers für verschiedene Temperaturintervalle ist von LE VERRIERE bestimmt worden, und zwar wie folgt:

	Atomwärme	
0—260°	0.0565	6.102
260—660	0.075	8.100

Bei den Temperaturen der Versuche ist das Silber noch fest.

Die spezifische Wärme des Silberchlorids ist bei allen Temperaturen noch nicht bestimmt worden. Ohne grofse Fehler dürfen wir sie setzen:

Temperatur:	Spez. Wärme:	Molek.-Wärme:	Beobachter:
15—98	0.0911	13.07	REGNAULT
98—160	0.0945	13.56	(Mittelwert)
160—380	0.0978	14.03	EBHARD
380—660	0.098	14.06	

Die latente Schmelzwärme des Chlorids ist bisher noch nicht bekannt. Die Bildungswärme, die von THOMSON u. a. herrührt, bezieht sich aber auf eine Fällung des Chlorids aus einer Lösung. Es ist bekannt, dafs unter gewöhnlichen Bedingungen das AgCl im amorphen Zustande niedergeschlagen wird. Ein amorpher Körper hat nun weder einen bestimmten Schmelzpunkt, noch eine Schmelzwärme. Es ist sehr wohl zulässig, daher die Bildungswärme des geschmolzenen Salzes aus der Bildungswärme bei gewöhnlicher Temperatur zu berechnen ohne Rücksicht auf eine latente Schmelzwärme. Die so berechneten Werte stehen in der Tabelle in Kolumne V.

Bildungswärme bei  $18^{\circ} = 294 K$  (THOMSON).

Es möge bemerkt sein, dafs das AgCl und überhaupt alle die untersuchten Silberhaloidsalze ganz amorph und hornartig sind und mit grofser Zähigkeit erstarren; man kann sie sogar biegen. Nach einer beträchtlichen Zeit (einige Tage) fangen sie an zu springen, indem sie in den krystallinischen Zustand übergehen.

Wenn man den grofsen Mangel an thermochemischen Daten und die grofsen möglichen Versuchsfehler in der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten berücksichtigt, kann man sagen, dafs die Übereinstimmung zwischen den Werten von  $Q$ , berechnet aus den thermochemischen Daten und aus den gefundenen Zersetzungsspannungen und deren Temperaturkoeffizienten, eine befriedigende ist.

Die HELMHOLTZ'sche Formel ist damit auf diesen Fall angewandt.

Das KAHLBAUM'sche

Silberbromid

wurde unter ganz denselben Bedingungen wie bei beim Chlorid elektrolysiert und die Ergebnisse waren ganz ähnliche. Die Kurven unterscheiden sich von denjenigen des Chlorids, indem die Zersetzungspunkte bedeutend schwächer sind. Dies, wie oben erwähnt, beruht höchstwahrscheinlich auf der kleineren Dissoziation des Bromids.

In der nachstehenden Tabelle sind alle Werte, sowie Temperaturkoeffizient und Wärmetönungen gegeben.

Absolute Temperatur	Zersetzungsspannung = $E$	Temp.-Koeffizient der Zersetzungsspannung $\frac{dE}{dT}$ (gefunden)	Wärmetönung berechnet aus $Q = +E - T \frac{dE}{dT}$		Wärmetönung berechnet aus thermochemischen Daten
			Volt	Calorie(K)	
273 + 566°	0.469	} $- 7.3 \times 10^{-4}$	1.081	250 K	253 K
273 + 597°	0.457		1.092	252 K	252 K
273 + 613°	0.401		1.048	242 K	252 K
273 + 674°	0.383		1.074	248 K	251 K

Zur Berechnung der Werte aus den thermochemischen Daten ist folgendes bekannt.

Die Bildungswärme von Silberbromid beträgt nach THOMSON bei 18° C. 227 K, bezogen auf flüssiges Brom.

Die für die Umrechnung der Bildungswärme auf höhere Temperaturen erforderlichen spezifischen Wärmen des Silbers sind auf Seite 301 mitgeteilt.

Die Verdampfungswärme des Broms ist von ANDREWS gleich 45.6 cal. (die molekulare gleich 36.5 K) bestimmt worden, bei einer Verdampfungstemperatur von 58°. ANDREWS hat auch die spezifische Wärme zwischen 13 und 45° zu 0.1071 gegeben. In Dampf- form hat sie, bei konstantem Druck nach REGNAULT, zwischen 83 und 228° den Wert: 0.0555. Zwischen 19 und 388° ist sie nach STRECKER 0.0553. In den Berechnungen wurde der Wert zwischen 63 und 566° gleich 0.0555 benutzt.

Die spezifische Wärme des Bromsilbers ist in dem Temperaturintervall 15—98° von REGNAULT zu 0.07391 bestimmt worden.

Daraus berechnet sich die Atomwärme zu 0.139 K. Bei höheren Temperaturen ist die spezifische Wärme nicht bekannt. Es wurde für die Berechnung stets der letztgenannte Wert benutzt.

Die Übereinstimmung zwischen den beiden auf den zwei verschiedenen Wegen berechneten Wärmetönungen ist, wie man sieht, gut.

Auf diesen Fall kann man auch mit Recht sagen, ist die HELMHOLTZ'sche Formel anwendbar.

Das

### Silberjodid

stammt von KAHLBAUM und schmolz gut, ohne sich zu zersetzen. Es wurde der Elektrolyse unterworfen wie bei dem Chlorid und Bromid mit ähnlichen Ergebnissen. Eine Messungsreihe sei hier gegeben.

Temperatur 646° C.			
Spannung Volt	Ausschlag	Spannung Volt	Ausschlag
0.067	0.2	0.322	2.0
0.112	0.4	0.321	2.1
0.147	0.6	0.342	2.3
0.171	0.8	0.353	2.9
0.190	0.8	0.365	3.1
0.218	0.9	0.377	3.8
0.242	1.0	0.387	4.1
0.248	1.0	0.408	5.2
0.257	1.0	0.430	6.9
0.264	1.1	0.464	9.5
0.272	1.1	0.474	10.9
0.278	1.1	0.495	13.7
0.285	1.2	0.505	16.6
0.294	1.5	0.521	18.8
0.303	1.8	0.533	20.5
0.313	1.9	0.525	25.0

Widerstand: 2.4 Ohm.

Zersetzungsspannung: 0.280.

Auch hier war der Zersetzungspunkt schwächer als beim Chlorid. Der Reststrom war aber (wie im Fall des Bromids) kleiner als derjenige des Chlorids.

Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle gegeben. -

(Siehe Tabelle, S. 305).

Die folgenden thermochemischen Daten sind zur Berechnung der „Gesamtenergie“ des Jodids benutzt.

Absolute Temperatur	Zer- setzungs- spannung = $E$	Temp.-Koeffizient der Zersetzungs- spannung $\frac{dE}{dT}$ (gefunden)	Wärmetönung berechnet aus $Q = E - T \frac{dE}{dT}$		Wärme- tönung be- rechnet aus thermochemi- schen Daten
			Volt	Calorie(K)	
273 + 564°	0.348	} $- 6.5 \times 10^{-4}$	0.892	206 K	183 K
273 + 626°	0.299		0.883	204 K	182 K
273 + 646°	0.280		0.877	203 K	182 K
273 + 697°	0.267		0.897	207 K	181 K

Die spezifische Wärme des Jodsilbers zwischen 14 und 142° C. beträgt 0.0573 und zwischen 136 und 264° C. 0.0577; beide Zahlen rühren von BELLATI und ROMANESE her. Die spezifische Wärme des geschmolzenen Salzes ist nicht bekannt. Bei höheren Temperaturen wurde der Wert 0.0577 verwendet.

Nach THOMSON ist die Bildungswärme bei 18°, bezogen auf festes Jod, gleich 138 K. Die Werte der Bildungswärme schwanken unter einander, da alle die Haloidverbindungen des Silbers nach Umständen unter verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten, deren Bildungswärme erheblich wechselt. Insbesondere beim Jodsilber können die Unterschiede bis auf 60 K ansteigen. Die Messungen THOMSON's beziehen sich auf eine Fällung des Jodsilbers. Es ist also sehr wohl möglich, daß dies der Wert für amorphes Jodsilber ist. Bei der Umrechnung wurde daher die Schmelzwärme, die übrigens noch nicht bestimmt worden ist, vernachlässigt.

Die thermochemischen Daten für Silber und Jod sind schon früher mitgeteilt.

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten der Wärmetönung ist hier nicht besonders gut (etwa 10% Unterschied). Aber gerade in diesem Fall ist, wie oben erwähnt, die Unsicherheit der thermochemisch gefundenen Wärmetönung groß. Unter Berücksichtigung dieses und der unvermeidlichen Versuchsfehler darf man wohl sagen, daß die Übereinstimmung eben so gut ist, wie man erwarten kann, und daß die HELMHOLTZ'sche Formel auch hier Anwendung findet und ihre Richtigkeit bewiesen ist.

#### Festes Jodsilber.

Das Jodsilber leitet (wie die anderen Silberhaloidsalze) bekanntlich die Elektrizität, wenn es noch fest ist. Messungen dieser

Leitfähigkeit sind von KOHLRAUSCH<sup>1</sup> u. s. w. schon ausgeführt. Dafs die Leitung eine elektrolytische ist, ist von LEHMANN<sup>2</sup> durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt worden. Es wäre interessant, zu erfahren, ob dem Salz im festen Zustand ein bestimmter Zersetzungspunkt zuzuschreiben ist. Zu diesem Zweck wurde die Zersetzungsspannung des festen Jodids bei einer Temperatur von 465° (d. h. fest) untersucht. Der Schmelzpunkt des Jodsilbers ist von CARNELLY zu 530° gegeben. Wegen der Kleinheit des durchfließenden Stromes war der Punkt durch plötzliche Änderung der Stromstärke nicht zu beobachten. Ist aber der Punkt vorhanden, so mufs der Widerstand des Troges auf einmal rapide steigen, da nämlich beim Zersetzungspunkt ein Niederschlag von Jod an der Anode sich bilden mufs, der eine Widerstandsvermehrung verursachen sollte.

Eine Elektrolysierröhre wurde mit Jodsilber, wie gewöhnlich beschickt, die Elektroden in das geschmolzene Salz eingetaucht und das Gas so reguliert, bis die Temperatur des Bades 465° war. Das Jodsilber war dann ganz fest, eine durchsichtige, helle, rotbraune Masse. Eine allmählich steigende Spannung wurde angewandt und gleichzeitig der Widerstand mittels der NERNST und HAAGN'schen Methode gemessen. Die Tabelle zeigt unter anderem den Verlauf.

Temperatur: 465° C.			
Spannung Volt	Widerstand Ohm	Spannung Volt	Widerstand Ohm
0.112	3	0.420	3.02
0.145	3	0.429	3.04
0.176	3	0.430	3.04
0.207	3.02	0.447	3.04
0.233	3.04	0.457	3.04
0.259	3.03	0.482	3.04
0.280	3.04	0.506	3.03
0.298	3.05	0.511	3.07
0.322	3.05	0.515	3.15
0.343	3.04	0.521	3.27
0.369	3.04	0.523	3.47
0.395	3.04	0.528	3.90
0.413	3.02	etwa 0.540 Grösser	über 10 Zu groß zu messen.

Zersetzungsspannung: 0.500 Volt.

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 17 (1882), 642.

<sup>2</sup> *Wied. Ann.* 38 (1889), 896.

Bis zu 0.500 Volt blieb der Widerstand vollständig konstant; bei diesem Punkt aber fängt derselbe an, rapide zu steigen, um bald so groß zu werden, daß derselbe nicht mehr zu messen war. Gleichzeitig fiel die Stromstärke bis auf fast Null. Es ist damit konstatiert, daß festes Jodsilber ebenso wie das flüssige einen bestimmten Zersetzungspunkt hat.

Es ist wohl möglich, daß diese Methode zur Zersetzungspunktbestimmung sich mit Erfolg anwenden lassen wird in mehreren Fällen, wo die gewöhnliche Methode infolge von Übergangswiderständen u. s. w. versagt.

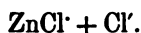
#### Chlorzink.

Das Salz wurde durch Lösen von reinem Zink in reiner Salzsäure, Eindampfen und Schmelzen dargestellt. Bei einer solchen Methode ist die Anwesenheit von Zinkoxychlorid nicht zu vermeiden. Die Elektrolyse, in kohlenaurer Atmosphäre ausgeführt, gab Andeutungen dreier Zersetzungspunkte, die beiden ersten schwach, der andere stark. Dieser liegt bei

1.505 Volt. Temperatur 467°.

Dieser Wert stimmt überein mit demjenigen von Herrn LORENZ,<sup>1</sup> der 1.49—1.50 fand. Herr LORENZ hatte aber die Temperatur nicht gemessen.

Der Wert von 1.505 entspricht höchstwahrscheinlich dem nicht reversiblen Zersetzungspunkt der Ionen



#### Bromzink.

Chemisch reines, wasserfreies Zinkbromid wurde elektrolysiert in kohlenaurer Atmosphäre. Der Hauptzersetzungspunkt befand sich bei

1.21 Volt.  
Temperatur = 504°.

Der Widerstand (gemessen mittels der NERNST und HAAGN'schen Methode) blieb während der ganzen Elektrolyse konstant; eine Vermehrung fand, wie beim Bromid des Bleis, nicht statt.

Die Messungen der Zinksalze lassen sich nicht sehr genau ausführen, daher wurden die Temperaturkoeffizienten der Zersetzungspunkte nicht untersucht.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 12, 272.

### Kupferchlorür.

Chemisch reines KAHLBAUM'sches Kupferchlorür wurde elektrolysiert. Die Zelle polarisierte sich aber nicht und der Strom floß

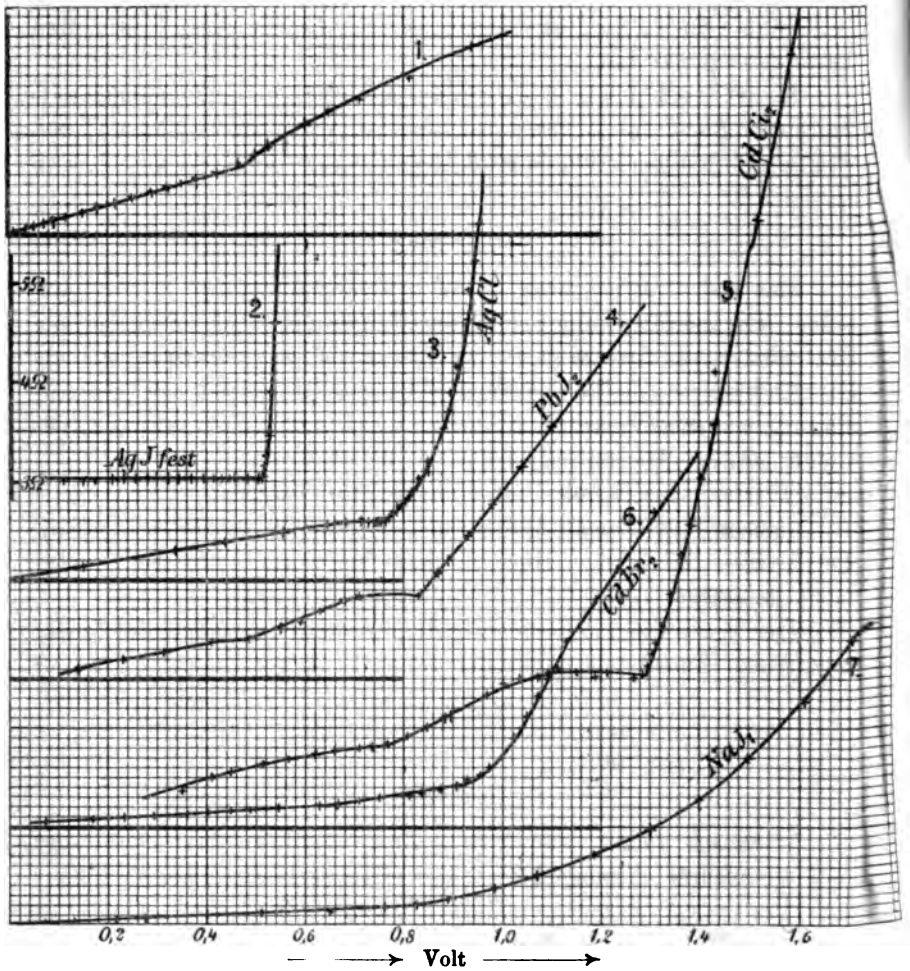


Fig. 3.

nach dem OHM'schen Gesetz. Durch Schmelzen wurde die Flüssigkeit geschwärzt. Vermutlich ist die Substanz schon durch das Schmelzen zersetzt.

QUINCKE<sup>1</sup> hat versucht, die Elektrolyse von Kupferchlorür zu benutzen, um das FARADAY'sche Gesetz zu prüfen; er fand aber das—

<sup>1</sup> Wied. Ann. 36, 270.



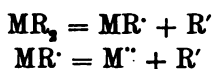
selbe ungeeignet, vielleicht aus dem Grunde, wie oben angegeben, daß die Substanz sich nicht polarisiert.

### Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Zersetzungspunkte von geschmolzenem Chlorblei, Bromblei, Jodblei, Chlorcadmium, Bromcadmium, Jodcadmium, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Jodnatrium, Jodkalium, Chlorzink, Bromzink, Kupferchlorür, von festem Bromblei und Jodsilber und gesättigten Lösungen von Chlorblei, Chlorcadmium und Oxalsäure wurden untersucht und gemessen.

2. Einwertige geschmolzene und neutrale Salze zeigen einen Zersetzungspunkt. Zweiwertige zeigen zwei Zersetzungspunkte.

Die letzteren sind — im Schmelzfluß und in wässriger Lösung nach



dissoziiert — der Wasserdissoziation analog.

Die erste Dissoziation ist viel größer als die zweite, wie aus der Schärfe des Zersetzungspunktes folgt.

3. Der eigentümliche Verlauf der Stromkurven des Bleibromids ist einer Widerstandsvermehrung an der Anode (vermutlich infolge chemischer Reaktion zwischen dem Brom und der Elektrode) zuzuschreiben.

4. Der ebenfalls eigentümliche Verlauf der Kurven für Oxalsäure, beobachtet von BOSE, rührt von denselben Ursachen her (Anhäufung von  $\text{CO}_2$  an der Anode).

5. Die Anwendung und Prüfung der HELMHOLTZ'schen Gleichung an den Blei- und Silbersalzen wurde durchgeführt.

6. In den Fällen, wo es zwei Zersetzungspunkte giebt, stimmt die HELMHOLTZ'sche Formel nur für den ersten niedrigeren (reversibeln) Punkt, für den anderen gar nicht, genau wie beim Wasser.

7. Festes Jodsilber (in fester Form, nicht als gesättigte Lösung) hat einen bestimmten Zersetzungspunkt.

8. Eine Methode zur Messung der Zersetzungspunkte in Fällen wie bei 3, 4 und 7 ist gegeben und geprüft.

Zum Schluß erlaube ich mir, Herrn Professor NERNST, sowie Herrn Professor BODLÄNDER nicht nur für die Anregung zu dieser Arbeit, sondern auch für die freundliche Beratung während der Untersuchung meinen besten Dank auszusprechen.

### Nachtrag.

Die obengenannte Arbeit wurde während des Sommersemesters 1898 und des Wintersemesters 1898—99 verfaßt; die Veröffentlichung hat aber wegen äusserer Umstände erst jetzt erfolgen können. Inzwischen ist eine Anzahl Arbeiten über naheliegende Gebiete erschienen; ich nehme die Gelegenheit wahr, dieselben kurz zu besprechen.

OSKAR H. WEBER<sup>1</sup> hat in seiner Untersuchung „Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle“ die Arbeit von CZEPINSKI<sup>2</sup> über denselben Gegenstand erweitert. Doch ist seine Beobachtungsmethode wesentlich dieselbe, wie die von CZEPINSKI, und unterliegt daher denselben Einwänden wie jene. Die dabei auftretenden Übersättigungserscheinungen u. s. w. lassen die so erhaltenen Resultate, meines Erachtens, nicht ganz fehlerfrei erscheinen. Dies geben die Autoren zu, indem sie z. B. sagen, um gute Resultate zu bekommen, mufs man bei verschiedenen Substanzen verschiedene Zeitperioden elektrolysieren und zwar mit verschiedenen Stromstärken u. s. w. Der grofse Vorzug der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten und von mir benutzten Methode besteht darin, dafs man jedesmal sich dem Gleichgewicht ganz allmählich von unten nähert; ist das Gleichgewicht erreicht, dann liest man die ganz konstanten Ausschläge ab; dadurch werden Willkürlichkeiten auf ein Minimum reduziert. Schickt man dagegen einen willkürlich gewählten grofsen Strom eine beliebige Zeit durch die Zelle, so werden die Verhältnisse sehr kompliziert, indem ganz unkontrollierbare Änderungen in und an den Elektroden auftreten.

A. HELFENSTEIN<sup>3</sup> hat in seiner Arbeit „Über die Anwendung des FARADAY'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze“ und R. LORENZ<sup>4</sup> in seiner Besprechung derselben Einwände gegen meine Beobachtungsmethode erhoben auf Grund von Versuchen mit einer der meinen ähnlichen Elektrolysierzelle, welche sie angestellt haben. Die Bedingungen der Versuche sind aber ganz

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 305.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 208.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **23**, 255.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **23**, 110.

andere als diejenigen von mir. Dafs die Stromausbeute bei einer Stromstärke von ca. 1 Ampère, wie sie von HELFENSTEIN und LORENZ angewandt ist, nicht dem FARADAY'schen Gesetz gehorcht, gestattet sicherlich kein Urteil über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit von Zersetzungspunktmessungen bei denen, wie bei meinen Versuchen, die Stromstärke einige Tausendstel resp. einige Hundertstel Ampère betrug. Der Reststrom bei den Messungen war stets auffallend klein, und dank diesem Umstande bin ich im stande gewesen, die Zersetzungspunkte geschmolzener Salze überhaupt messen zu können. Bei der Elektrolyse vertritt der Reststrom denjenigen Teil des gesamten Stromes, welcher, ohne elektrolytische Zersetzung hervorzubringen, den Trog durchfließt. Der Reststrom in diesem Sinne tritt auf bei Spannungen unterhalb und oberhalb der Zersetzungsspannung, und der Gröfse nach hängt er von der Konzentration des abgeschiedenen Stoffes an den Elektroden ab.<sup>1</sup> Unterhalb des Zersetzungspunktes ist diese Konzentration äußerst klein, infolgedessen auch der Reststrom. Operiert man mit grofser Stromdichte und grofser Spannung, so bekommt man gröfsere Konzentrationsunterschiede, der Reststrom wird gröfser und die Stromausbeute weicht von dem FARADAY'schen Gesetz ab.

Bei genauerer Überlegung fällt der Einwand von R. LORENZ<sup>2</sup> über diesen Gegenstand. Bei allen Zersetzungspunktmessungen treten augenscheinliche Abweichungen von dem FARADAY'schen Gesetz auf, indem der Reststrom fließt, ohne den Elektrolyten scheinbar zu zersetzen. Die Verhältnisse gestalten sich wie folgt. Beim Zersetzungspunkt verhält sich das Blei z. B. an der Kathode gerade wie eine massive Bleielektrode, d. h. die aktive Masse des Bleis ist von hier an (Übersättigungen ausgeschlossen) konstant; das Chlor (wenn wir z. B. Chlorblei elektrolysieren) wird beim Zersetzungspunkt bei Atmosphärendruck abgeschieden; bei höheren Spannungen wird es bei entsprechend höherem Druck abgeschieden. Die Spannung beim Zersetzungspunkt ist daher diejenige der Kette

Massives Blei	Bleichlorid, geschmolzenes	Chlorgas bei atmosphärem Druck,
---------------	-------------------------------	------------------------------------

d. h. das, was wir messen wollen. Der Reststrom unterhalb und bis zum Zersetzungspunkt hat allmählich diese Kette ausgebildet. Über-

<sup>1</sup> Vgl. SALOMON, *Zeitschr. phys. Chem.* **24**, 55 (1897).

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **23**, 110.

schreitet man den Punkt, so muß sofort eine plötzliche Änderung des Verhältnisses  $\frac{\text{Stromzunahme}}{\text{Spannungszunahme}}$  stattfinden. Wir bestimmen die Zersetzungsspannung, indem wir die Spannung an den Elektroden messen, bei welchen diese Änderung hervortritt. Da diese Änderung in der Regel nicht sehr groß ist, muß es eine notwendige Bedingung sein, daß der Reststrom möglichst klein ist; ist dieser letztere groß, so verdeckt er den Punkt und es ist nicht möglich, denselben genau zu beobachten.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1900.

## Über den Tellurwasserstoff.

Von

Dr. EDMUND ERNYEI.

In reinem Zustande war der Tellurwasserstoff noch nicht dargestellt, und seine Dampfdichte konnte BINEAU nur auf indirekte Weise, mittels Berechnung bestimmen. Daher nahm ich mir vor, den Tellurwasserstoff in reinem Zustande darzustellen, und seine Dampfdichte direkter Weise zu bestimmen.

Zu diesen Untersuchungen stellte ich das Tellur aus ungarischem Rohrtellur dar. Zur Gewinnung reinen Tellurs sind mehrere Methoden bekannt, von welchen das Fällen durch Schwefeldioxyd aus salzsaurer Lösung sich am zweckmäßigsten erwies.

Auf diese Weise gewann ich aber das Tellur nur mit Antimon und Blei gemengt. Zur weiteren Reinigung wandte ich HYMLI's<sup>1</sup> elektrolytisches Verfahren an. Das Tellur wird nämlich als negativer Pol in ein leinenes Säckchen geschlossen und in Kalilauge elektrolysiert, wobei Kaliumtellurid entsteht, welches durch den, bei dem positiven Pol sich entwickelnden Sauerstoff zersetzt wird, wodurch das Tellur sich als schwarzgraues Pulver aus der Lösung ausscheidet. Bei genügender Vorsicht ist auf diese Weise ganz reines Tellur zu erhalten, welches, im Wasserstoffstrom geschmolzen, eine silberweise, glänzende und krystallinische Masse bildet.

Der Tellurwasserstoff wurde von DAVY<sup>2</sup> im Jahre 1810 entdeckt. DAVY bemerkte nämlich, daß aus Natriumtellurid durch Einwirken verdünnter Salzsäure ein Gas entsteht, welches sich an der Luft zersetzt, und bei dieser Zersetzung scheidet sich Tellur ab.

Die Eigenschaften dieses Gases wurden später von BERTHELOT, FABRE<sup>3</sup> und BINEAU<sup>4</sup> teilweise untersucht.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1877, 213.

<sup>2</sup> *Gilb. Ann.* 37.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 105, 92.

<sup>4</sup> *Ann. chim. phys.* 1, 68.

Ich versuchte den Tellurwasserstoff aus Zink-, Magnesiumtellurid und aus elektrolytisch gewonnenem Kaliumtellurid mit verdünnter Säure darzustellen; am besten erwies sich noch das Zersetzen des Magnesiumtellurids, wobei ein Gemenge von Wasserstoff und 5% Tellurwasserstoff entstand, welches mittels erstarrter Kohlensäure natürlich nicht verdichtet werden konnte.

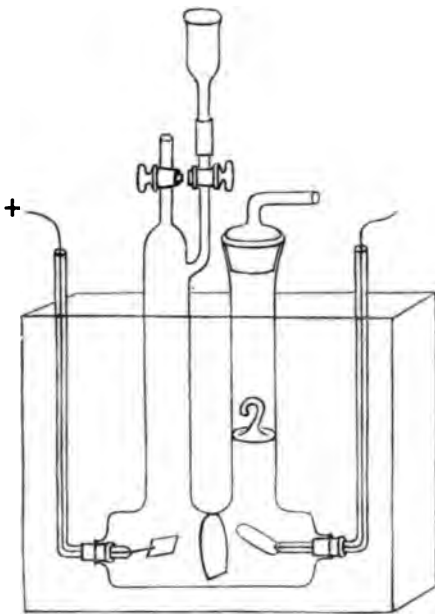
Dieser Art war ich genötigt, eine andere Bildungsweise des Tellurwasserstoffes zu erforschen. Ich versuchte das Tellur als negativen Pol in verdünnter Schwefelsäure zu elektrolysieren. Der Erfolg war bedeutend besser, als bei den vorher genannten Darstellungen; es entstand jedoch auch freier Wasserstoff, außerdem ersetzte sich ein Teil des Tellurwasserstoffes sofort nach der Entstehung so, daß die Kondensierung mittels Abkühlung mit erstarrter Kohlensäure unmöglich war. Mit Hilfe eines 110 voltigen Stromes gewann ich ein Gemisch aus Tellurwasserstoff und 80% Wasserstoff. Es war annehmbar, daß man nach genauer Erforschung der Umstände, bei welchen sich der Tellurwasserstoff am besten bildet, zu einer solchen Methode gelangen könnte, wodurch der Tellurwasserstoff wenigstens so weit vom freien Wasserstoff befreit zu gewinnen sei, daß er zu verdichten und infolgedessen ganz rein darzustellen sei.

Die ungefähr 50%ige Schwefelsäure zeigte sich zur Elektrolyse am meisten geeignet. Außerdem bildete sich weniger Wasserstoff bei Anwendung von 220 voltigem Strom. Es zeigte sich auch, daß sich der Tellurwasserstoff bei höherer Temperatur schneller zersetzt, als bei niedriger. Auch organische Substanzen, sowie Kork und Kautschuk, außerdem Feuchtigkeit veranlaßten die Zersetzung, wodurch es unumgänglich nötig war, einen Apparat zu konstruieren, bei welchem die oben genannten Hindernisse vermieden werden konnten.

Um organische Substanzen zu vermeiden, wandte ich überall eingeschliffene Glasstöpsel an und bei den Verbindungen wurden die Glasröhren zusammengeschmolzen.

Das Elektrolyt wurde auf  $-15$ — $-20^{\circ}$  abgekühlt und der entstandene Tellurwasserstoff wurde sofort mittels Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Nur auf diese Weise gelang es mir, den Tellurwasserstoff so weit zu reinigen, daß er nur 5—6% freien Wasserstoff enthielt.

Der zur Elektrolyse verwendete Apparat war wesentlich eine Glasröhre von 5 cm Durchmesser, mit den Polen an den 2 Enden, zwischen denen ein Diaphragma von Pergamentpapier war, dessen Öffnung am unteren Teile allenfalls das Zerreißen infolge des Druckes und der Bewegung der Flüssigkeit verhinderte. An den oberen Teil der Röhre waren zwei weite Glasröhren angeschmolzen; die eine, über dem positiven Pol hatte am oberen Ende zwei, mit je einem



Hahn versehene Leitungsröhren, welche zum Austreiben der Luft mittels Wasserstoffstrom, zum Einlassen der Schwefelsäure und zum Ableiten des unter der Elektrolyse entstandenen Sauerstoffes dienten, die andere, über den negativen Pol leitete und trocknete den Tellurwasserstoff. Durch Abkühlung mit Kohlensäure erstarrte derselbe zu nadelförmigen, citronengelben Krystallen, welche bei ungefähr  $-54^{\circ}$  zu einer grünlich-gelben Flüssigkeit schmolzen.

Der Tellurwasserstoff ist ein farbloses, sehr unangenehm riechendes Gas mit giftigen Eigenschaften. An der Luft zersetzt er sich sofort. Auch in zugeschmolzenem Glasrohr geht die Zersetzung vor sich. Im Gemisch von Eis und Salz konnte ich ihn nur 2 Tage aufbewahren, aber schon unter  $0^{\circ}$  zersetzte er sich in Tellur und Wasserstoff. — Angezündet brennt er mit einer hellen, blauen

Flamme. — In Wasser ist er ziemlich löslich; die Lösung zersetzt sich aber sofort, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt.

In alkalische Lösungen geleitet, bilden sich Telluride, aber in Lösungen von Salzen entstehen keine, weil sich da gleichzeitig auch Säuren bilden, welche die Telluride wieder zersetzen. In Kalilauge geleitet, scheidet sich durch den in der Lösung enthaltenen Sauerstoff ein wenig Tellur aus, welches sich später in dem entstandenen Kaliumtellurid mit dunkelroter Farbe auflöst. — Wenn aber die Kalilauge vom Sauerstoff befreit wird, ist die Kaliumtelluridlösung farblos; durch Berührung mit der Luft rötet sich die Flüssigkeit wieder, und das Tellur scheidet sich als schwarzgraues, krystallinisches Pulver aus; nach DEMARÇAY<sup>1</sup> rührt die Rötung von Polytelluriden her. Wenn die Kaliumtelluridlösung nur mit wenig Luft in Berührung kommt und ruhig steht, scheidet sich das Tellur in langen, nadelförmigen Krystallen aus.

In Natronlauge geleitet, scheidet sich ein Teil des entstandenen Natriumtellurids als eine weiße, flockige Masse aus der Lösung.

Der Tellurwasserstoff besitzt auch reduzierende Eigenschaften; so reduziert er das Ferrichlorid zu Ferrochlorid, wobei das Tellur in der Lösung bleibt. — Merkurichlorid wird durch Tellurwasserstoff zu Merkurchlorid reduziert, das salpetersaure Kalium reduziert er aber nicht.

In eine wässrige Jod- oder Bromlösung geleitet, entfärbt sich die Lösung; ob sich aber dabei Tellursäure oder Bromide, resp. Jodide des Tellurs bilden, untersuchte ich nicht.

Der Umstand, das es mir gelang, den Tellurwasserstoff zu verdichten und dadurch in reinem Zustande darzustellen, ermöglichte mir, seine Dampfdichte zu bestimmen.

BINEAU<sup>2</sup> erhitzte das Gemisch von Wasserstoff und Tellurwasserstoff mit Zinn in einem Glasrohr; der Tellurwasserstoff zersetzte sich in Wasserstoff und Tellur ohne Volumveränderung; aus diesen Daten berechnet ergab sich das spez. Gew. für 4.489.

Ich bestimmte die Dampfdichte direkter Weise nach der DUMAS'schen Methode. — Der Tellurwasserstoff wurde in einem länglichen Glasgefäße verdichtet und dann verdampft. Bei 0° verdampft der Tellurwasserstoff sehr langsam; so dürfte der Siedepunkt über 0° liegen. Bei +2—3° ging die Verdampfung schneller von

<sup>1</sup> LADENBURG, Handwörterbuch der Chemie XI.

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* 1, 68. 424.



statten. Nachdem der letzte Tropfen verdampfte, wurden die Leitungsröhren des Gefäßes abgeschmolzen. Wenn die Verdampfung ziemlich rasch vor sich geht, ist die Zersetzung so gering, daß es keinen bemerkbaren Einfluß ausübt.

Die Resultate sind die folgenden:

	1. Bestimmung.	2. Bestimmung.
Die Gefäße mit Wasser gefüllt . . . . .	123.71 g	135.59 g
Die Gefäße mit Luft gefüllt . . . . .	51.2666 g	56.4699 g
Die Gefäße mit Tellurwasserstoff gefüllt . . . . .	51.6056 g	56.8374 g
Temperatur des Tellurwasserstoffes beim Abschmelzen	+3.7°	+2.2°
Temperatur des Zimmers . . . . .	+20.5°	+21.0°
Barometerstand . . . . .	776 mm	776 mm
Dampfdichte bezogen auf		
	Wasserstoff	Luft
1. Bestimmung . . . . .	65.48	4.53
2. Bestimmung . . . . .	64.72	4.45
Mittelwert . . . . .	65.1	4.49
Theoretisch berechnet . . . . .	64.8	4.48
Unterschied . . . . .	+0.3	+0.01

Dieser Erfolg in Anbetracht der Zersetzbarkeit des Tellurwasserstoffes ist als genügend scharf anzunehmen. Der Dampfdichte nach bezogen auf Wasserstoff ist also das Molekulargewicht des Tellurwasserstoffes 129.6, demnach entspricht ihm die folgende Formel:  $\text{TeH}_2$ .

*Budapest, Chem. Institut d. königl. ungarischen Universität (Direktor Béla von Lengyel) 1897.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1900.

## Über die Konstitution der Nitroprussidverbindungen.

Von

A. MIOLATI.

In dem letzten Hefte von LIEBIG's Annalen (Band 312, S. 1), das ich erst heute erhalten habe, ist ein Aufsatz „Über Eisenpentacyanverbindungen“ von Herrn Prof. K. A. HOFMANN in München enthalten.

Ich möchte dazu bemerken, daß ich in einer Abhandlung, betitelt: Les nitroprussiates, leur histoire et leur constitution, welche in der „Revue générale de chimie pure et appliquée“ I. 103 (15. III. 1899); 545 (15. XII. 1899); II. 98 (5. II. 1900), erschienen ist, ganz ähnliche Betrachtungen, wie diejenigen des Herrn Prof. HOFMANN, angestellt habe und zu denselben Schlusfolgerungen, wie er gelangt bin.

Ich habe damals nicht unterlassen, meine bescheidene Publikation an Herrn Prof. HOFMANN, welcher für die Chemie der Nitroprussidverbindungen so wertvolle Beiträge geliefert hat, mitzuteilen.

Indem ich mich über die Übereinstimmung unserer Betrachtungen und Schlusfolgerungen ganz besonders freue, kann ich jedoch nicht unterlassen, zu erwähnen, daß die Frage nach der Konstitution der Nitroprussidverbindungen nicht als vollkommen experimentell entschieden zu betrachten ist. Daß diese Körper ein trivalentes Eisenatom enthalten und daß das darin vorhandene  $\text{NO}$  Stickstoffoxyd ist, ist zwar höchst wahrscheinlich, aber nur auf Analogiegründen gefolgert. Ein direkter Beweis, daß die Nitroprussidverbindungen kein tetravalentes Eisennatron und keinen Res — der untersalpetrigen Säure enthalten, fehlt indessen bis jetzt.

*Rom, Chemisches Institut der Universität, 8. August 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1900.

## Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. IV.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Im Anschlusse an unsere letzte Arbeit über die „Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen“<sup>1</sup> und zugleich als vorläufige Mitteilung für eine noch nachfolgende Abhandlung über chromisalzhaltiges Baryumsulfat veröffentlichte vor kurzem<sup>2</sup> TH. W. RICHARDS eine „Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen“.

Wir müssen dazu einige Bemerkungen machen, da der Verfasser, der sich sonst über unsere Arbeit sehr anerkennend ausspricht, einige Punkte derselben anscheinend mißverstanden hat.

Als wir unsere ersten Versuche über den in Rede stehenden Gegenstand anstellten, kam es zunächst darauf an, einen möglichst einfachen, bequemen und sichern Weg aufzufinden, um die Ferriionen, deren störender Einfluß bei der Bestimmung der Schwefelsäure durch die schönen Arbeiten von P. JANNASCH und TH. W. RICHARDS<sup>3</sup> u. a. zur Genüge erwiesen war, unschädlich zu machen. Geleitet durch unsere theoretischen Ansichten, konnten wir dann auch sofort zwei prinzipiell verschiedene Wege mit bestem Erfolge betreten.

Es war für den damals verfolgten Zweck nicht notwendig, etwas Näheres über die Natur desjenigen Körpers zu wissen, der das Baryumsulfat verunreinigte und zu so überraschend falschen Resultaten den Anlaß gab, da ja unser nächstes Ziel nur die wirksame Be-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 22, 424.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 383.

<sup>3</sup> *Zeitschr. prakt. Chem.* [2] 39, 321—384.

seitigung der störenden Ferriionen war. So ist es denn auch nicht eben wunderbar, daß die falsche Vorstellung über die Natur jener Verunreinigung, die wir zunächst auf Grund der oben zitierten Arbeit der beiden Autoren noch übernommen hatten, uns nicht abseits vom gesteckten Ziele führte.

Andererseits haben wir aber neuerdings dem Verlassen der als falsch erkannten älteren Vorstellung und der Annahme unserer jetzigen Ansicht, zu der, wie erwähnt, auch OSTWALD ganz unabhängig von uns gekommen ist, zwei weitere Lösungen der alten Aufgabe, Baryumsulfat aus eisenhaltigen Flüssigkeiten rein zu fällen, zu verdanken gehabt.

RICHARDS wundert sich nun darüber,<sup>1</sup> daß wir in unserer Schlufszusammenfassung immer noch die Ferriionen als das eigentlich Wirksame hinstellten, obwohl wir die Rolle, welche die komplexen Verbindungen dabei spielen, längst erkannt hätten. Das ist jedoch nur ein rein äußeres Mißverständnis, zu welchem wir wohl kaum den Anlaß gegeben haben, denn wie wir klar und ausführlich dargelegt haben, ist nach unserer Auffassung die das Baryumsulfat verunreinigende Substanz das Baryumsalz der komplexen Eisenschwefelsäure, letztere aber entsteht aus hydrolysierten Ferriionen, insofern sind also Ferriionen Voraussetzung für das Zustandekommen der hier behandelten Verunreinigung.<sup>2</sup>

Wir haben deshalb auch den Einfluß der die Hydrolyse zurückdrängenden Wasserstoffionen studiert<sup>3</sup> und ausführlich erörtert, so daß es unbegreiflich bleibt, wie RICHARDS schreiben kann: „KÜSTER und THIEL haben keine Erklärung für die Wirkung des Wasserstoffions gegeben.“<sup>4</sup>

Ebenfalls auf einem direkten Mißverständnis muß die Annahme RICHARDS beruhen, daß wir die von ihm gemeinsam mit JANNASCH veröffentlichte<sup>5</sup> Ansicht über die Art der Verunreinigung<sup>6</sup> übersehen und uns unwissentlich für den ersten Teil ihrer Hypothese erklärt hätten.

Wir hatten zu Beginn unserer Arbeiten noch keine Veranlassung besondere Untersuchungen der Konstitution des fraglichen Körpers

---

<sup>1</sup> l. c. S. 384.

<sup>2</sup> l. c. S. 437.

<sup>3</sup> l. c. S. 439.

<sup>4</sup> l. c. S. 388.

<sup>5</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] **39** (1889), 321.

<sup>6</sup> „Es läßt sich unmittelbar annehmen, daß das Eisen als eine Doppelverbindung mit Baryum als Baryumferrisulfat gefällt wird u. s. w.“

zu widmen; später brachte uns gerade das Unwahrscheinliche der Existenz eines Doppelsalzes — denn nur in diesem Sinne können wir den gebrauchten Ausdruck „Doppelverbindung“ verstehen, da die Bezeichnung „komplexes Salz“, die jedes Mißverständnis unmöglich gemacht hätte, vermieden ist — auf die Annahme eines Baryumsalzes der komplexen Ferrischwefelsäure.

RICHARDS nimmt nun neuerdings an, daß die Veranlassung zu den beim Erhitzen des verunreinigten Baryumsulfats entstehenden Verlusten die Okklusion eines basischen Körpers gebe. Nach dem, was er beim analogen Falle des Chroms sagt, scheint er für diesen Körper die Formel  $\text{FeSO}_4\text{OH}$  anzunehmen.

Wir erkennen gern an, daß diese Erklärung an sich viel für sich hat und mit allen unseren Versuchen in gute Übereinstimmung zu bringen ist, sind auch mit der Anwendung des Begriffes der Okklusion auf das fragliche Phänomen einverstanden, — und doch glauben wir der Hypothese von RICHARDS unsere eigene Ansicht auch noch ferner vorziehen zu müssen.

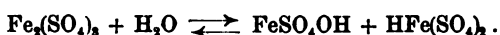
Wie wir wissen, haben die bei der Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferriionen entstehenden Verluste zwei Ursachen: einmal wird ein Teil des Schwefelsäure nicht gefällt, sondern bleibt als komplexe Ferrischwefelsäure in Lösung, und sodann geht in den Niederschlag eine Eisen und Schwefelsäure enthaltende Verbindung über, die beim Erhitzen  $\text{SO}_3$  verliert und so zur Quelle weiterer, meist noch bedeutenderer Verluste wird.

Während in betreff der Natur des in Lösung bleibenden komplexen Körpers auch RICHARDS der oben entwickelten Ansicht zu sein scheint, nimmt er für den okkludierten Körper nicht mit uns die Formel  $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$  an, sondern er zieht eine „basische“ Formel also etwa  $\text{FeSO}_4\text{OH}$  vor.

Auch wir haben zunächst an eine basische Verbindung gedacht, diesen Gedanken aber wieder fallen gelassen, da er auf Widersprüche gegen die von JANNASCH und RICHARDS aufgefundene Thatsache führt, daß die vom Niederschlage beim Glühen abgegebene Menge  $\text{SO}_3$  äquivalent dem zurückbleibenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist. Letzterer Bedingung können basische Verbindungen nicht genügen, und so giebt denn auch z. B. obige basische Verbindung auf 1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stets nur  $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , während der Körper unserer Formel äquivalente Mengen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$  liefert.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vgl. unsere letzte Arbeit, *Z. anorg. Chem.* 22, 432.  
Z. anorg. Chem. XXV.

RICHARDS denkt sich nun die Entstehung der komplexen Verbindungen aus dem Ferrisulfat durch Hydrolyse folgendermaßen:<sup>1</sup>



Er nimmt an, daß zunächst die Base entsteht und durch die dabei zustande kommende Abspaltung von Säure sekundär wieder Veranlassung zur Bildung der komplexen Säure giebt.

Wir haben uns in ähnlichem Sinne ebenfalls schon dahin ausgesprochen,<sup>2</sup> daß die Hydrolyse der Eisenlösung Vorbedingung für die Entstehung der Komplexe sei, ohne jedoch dieser Ansicht bestimmte Formeln zu Grunde zu legen.

Es erübrigte sich somit, noch besonders darauf hinzuweisen, daß eine Vermehrung der Wasserstoffionen günstig, eine Beförderung der Hydrolyse ungünstig auf das Resultat wirken mußte.

Nun ist daraus aber sofort zu ersehen, daß alles was RICHARDS von seiner basischen Verbindung in Bezug auf ihr Verhalten gegen Wasserstoffionen u. s. w. erwartet und vorhersagt, ganz ebenso auf unsere komplexe Verbindung Anwendung finden kann, da wir ja in Übereinstimmung mit RICHARDS annehmen, daß die Hydrolyse der Eisenlösung Vorbedingung ist für die Bildung der komplexen Säure letztere also durch Bedingungen und Reagentien, die auf die Hydrolyse von Einfluß sind, ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen werden muß.

So weicht denn schließlicly die Ansicht von RICHARDS von der unsrigen nur insofern ab, als er einen primär entstehenden basischen Körper, wir ein unter Vermittelung des ersteren entstehendes Neutralsalz durch sein Eingehen in den Niederschlag fehlerverursachend wirksam sein lassen; beide Annahmen können die beobachteten Thatsachen von demselben Gesichtspunkte aus erklären und in Zusammenhang bringen.

Wir müssen jedoch, so einfach und plausibel die Hypothese von RICHARDS scheint, die unsere, nicht minder einfache, vorzuziehen, welche allein mit allen, auch mit den von JANNASCH und RICHARDS aufgefundenen Thatsachen in vollem Einklange steht.

<sup>1</sup> Er giebt dies eigentlich nur für das Chromisulfat an, will es offenbar aber auch auf das Ferrisulfat angewandt wissen.

<sup>2</sup> l. c. S. 437 u. 439.

*Clausthal, im Mai 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1900.

## Die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch Behandlung ihrer Ferricyanide mit Ammoniumhydroxyd.

Von

PHILIP E. BROWNING und JOHN B. HARTWELL.<sup>1</sup>

Vor einigen Jahren schlug F. W. CLARKE<sup>2</sup> eine Methode zur Trennung und zum Nachweis von Nickel neben Kobalt vor, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Ferricyanide dieser Metalle in Ammonhydroxyd beruhte. Die Originalvorschrift für die Ausführung dieser Methode lautet: „Zu der schwachsauren Lösung der beiden Metalle setze ich zunächst einen Überschuss von Ammoniumchlorid hinzu. Hierdurch wird der das Kobalt enthaltende Niederschlag, der sonst durch das Filter hindurchlaufen würde, in kompakterer Form und auch mit dunklerer Farbe — oft beinahe schwarz — ausgefällt. Ich versetze sodann die Lösung mit Kaliumferricyanid bis die Fällung vollständig ist, und schüttele sie hierauf heftig mit einem beträchtlichen Überschuss von Ammoniak. Filtriert man nun, so bleibt alles Kobalt auf dem Filtrum und kann an der charakteristischen Farbe des Niederschlages erkannt werden; im Filtrat weist man das Nickel einfach mit Ammoniumsulfid nach. Läuft beim Filtrieren der erste Teil der Flüssigkeit trübe durch, so kann er verworfen werden, man kann ihn aber auch auf das Filter zurückbringen und erhält dann fast immer ein klares Filtrat.“

Als wir diese Methode studierten, fanden wir, daß zwei ernsthafte Übelstände auftreten; erstens ist es praktisch unmöglich, das Kobaltferricyanid gut abzufiltrieren, sogar in Gegenwart von Ammoniumchlorid, und zweitens wird eine beträchtliche Schwefelmenge

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 58, 67.

ausgefällt, wenn man zu dem nickelhaltigen Filtrat, welches Ferricyanid im Überschuss enthält, Ammoniumsulfid hinzufügt.

Unsere ersten Versuche zielten darauf ab, wenn möglich, eine vollkommene Trennung des ausgefallenen Kobaltferricyanids von dem in Lösung befindlichen Nickel bei der Filtration zu erreichen. Man gelangt dazu nun in der Weise, dass man zu der ursprünglichen Lösung eine geringe Menge einer Aluminiumsalzlösung zusetzt, durch welche das Kobalt zurückgehalten wird, während andererseits die Auflösung des Nickelsalzes durch das Ammoniak dadurch nicht behindert wird. Es ließen sich bei Zusatz von Aluminiumsalz noch Nickelmengen bis zu 0.0001 g nachweisen, wenn die Lösung mit Ferricyanid gefällt, sodann mit Ammoniumhydroxyd behandelt und schliesslich in der beschriebenen Weise geprüft wurde.

Wir bemühten uns sodann, eine bessere Methode zum Nachweise des Nickels ausfindig zu machen; es zeigte sich dabei, dass, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Nickelferricyanid mit einer konzentrierten Natron- oder Kalilauge behandelt, ein schwarzer flockiger Niederschlag entsteht, und zwar auch in Gegenwart eines Überschusses von Kaliumferricyanid. Dieser Niederschlag enthielt weder Ferro- noch Ferrihydroxyd und gab alle Reaktionen auf Nickelhydroxyd. Auf diese Weise liefs sich das Nickel äufserst scharf nachweisen.

Die Ausführung der Methode unter Anwendung der angegebenen Abänderungen erfolgt in der nachstehenden Weise. Man löst nicht mehr als 0.1 g der Salze der zwei Elemente in ungefähr 5 ccm Wasser, fügt sodann einige Tropfen einer gesättigten Alaunlösung hinzu, neutralisiert die freie Mineralsäure mit Ammoniak und säuert wieder mit Essigsäure an. Zu dieser Lösung setzt man ungefähr 0.5 g Kaliumferricyanid hinzu und schüttelt oder rührt stark, um die Auflösung des Ferricyanids zu bewirken und die Nickel- und Kobaltsalze vollständig auszufällen. Hierauf versetzt man mit 5 ccm starkem Ammoniak und filtriert. In das Filtrat, das keine rötliche Färbung zeigen soll, wird ein etwa erbsengroßes Stückchen Kalium- oder Natriumhydroxyd hineingebracht; sodann erhitzt man zum Sieden. Das Auftreten eines schwarzen Niederschlages — bei sehr geringen Nickelmengen tritt nur eine Dunkelfärbung auf — zeigt die Gegenwart von Nickel an.

Die folgende Tabellen geben eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen liefert diese Methode sehr zufriedenstellende Ergebnisse.



Tabelle I.

Nummer	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> gesättigte Lösung	K <sub>2</sub> FeC <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	NH <sub>4</sub> OH (konz.)	NaOH, fest (erbengroß)	Resultat
	g	g	g	g	g	g	
1	—	0.0100	2	0.5	5.0	„	Schwerer Niederschlag
2	—	0.0050	2	0.5	5.0	„	„ „
3	—	0.0010	2	0.5	5.0	„	„ „
4	—	0.0003	2	0.5	5.0	„	Deutliche Reaktion
5	—	0.0001	2	0.5	5.0	„	Erkennbare Reaktion

Tabelle II.

1	0.10	—	2	0.5	5.0	„	Kein Niederschlag
2	0.10	0.0100	2	0.5	5.0	„	Schwerer Niederschlag
3	0.10	0.0050	2	0.5	5.0	„	Deutlicher Niederschlag
4	0.10	0.0030	2	0.5	5.0	„	Sehr schwacher Niederschlag
5	0.05	—	2	0.5	5.0	„	Kein Niederschlag
6	0.05	0.0100	2	0.5	5.0	„	Schwerer Niederschlag
7	0.05	0.0050	2	0.5	5.0	„	Deutlicher Niederschlag
8	0.05	0.0030	2	0.5	5.0	„	Erkennbarer Niederschlag
9	0.05	0.0010 <sup>1</sup>	2	0.5	5.0	„	Schwacher Niederschlag

<sup>1</sup> Äquivalent 0.0002 Metall.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1900.

# Der relative Wert der Mitscherlich'schen und der Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen.<sup>1</sup>

Von

W. F. HILLEBRAND und H. N. STOKES.<sup>2</sup>

Zu den Bestimmungsmethoden in der Mineral- und Gesteinsanalyse, auf deren Genauigkeit großer Wert gelegt wird, gehört die Bestimmung des zweiwertigen Eisens. Sie ist deswegen von besonderer Wichtigkeit, weil ein ihr anhaftender Fehler in gleicher Weise, aber in entgegengesetzter Richtung die Bestimmung des gleichfalls fast stets vorhandenen Ferrieisens beeinflusst. Bis zum Jahre 1867 kannte man nur eine Methode, die überhaupt zufriedenstellende Resultate gab, nämlich die Methode von MITSCHERLICH<sup>3</sup>; diese Methode besteht darin, daß man das Mineral bei hoher Temperatur mit ziemlich starker Schwefelsäure (3 Gewichtsteile Säure auf 1 Gewichtsteil Wasser) im zugeschmolzenen Rohr, aus dem vorher die Luft vertrieben ist, zersetzt und sodann das Ferrosalz mit Permanganat titriert. — Als dann reine Fluorwasserstoffsäure Handelsartikel wurde, da machte die MITSCHERLICH'sche Methode im weiten Umfange einem anderen Verfahren Platz, welches darin bestand, daß man die Silikate durch ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlichem Druck und bei einer Temperatur unterhalb 100° C zersetzte, wobei man natürlich den Zutritt der Luft nach Möglichkeit vermied.<sup>4</sup>

In dem Laboratorium der United States Geological Survey bemerkte man nun bereits vor zwölf Jahren, daß man bei der Anwendung der beiden erwähnten Methoden auf dasselbe Gesteins-

---

<sup>1</sup> Veröffentlicht mit Erlaubnis des Direktors der United States Geological Survey.

<sup>2</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 81 (1860), 116.

<sup>4</sup> J. P. COOKE, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [2] 44, 347 (1867).

material nicht übereinstimmende Werte erhielt und zwar ergab die MITSCHERLICH'sche Methode stets die höheren Werte für das zweiwertige Eisen. War nur ein geringer Prozentsatz Eisen überhaupt vorhanden, so waren die Differenzen nicht sehr bedeutend, sie schienen aber im allgemeinen mit dem Gehalt an Ferroverbindungen zuzunehmen und zwar in solchem Grade, daß ein Mineral, das nach der Fluorwasserstoffmethode 10% FeO ergab, nach dem MITSCHERLICH'schen Verfahren einen Gehalt von 12% FeO zeigen konnte. Kontrollversuche mit künstlichen Ferrosalzen warfen keinerlei Licht auf diese Thatsachen; denn nach beiden Methoden wurden die gleich genauen und übereinstimmenden Resultate erhalten.

Bis in die jüngste Zeit konnte nun keine Ursache gefunden werden, die diesen Mangel an Übereinstimmung erklärte. Theoretisch schien die MITSCHERLICH'sche Methode vollkommen zu sein und man schloß, daß die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen — vollständige Zersetzung der Mineralien mit Ferrogehalt vorausgesetzt — der Wirklichkeit näher lägen, als die Bestimmungen nach der Fluorwasserstoffsäuremethode.

Daß nun gerade das Umgekehrte der Fall ist, geht aus einer Untersuchung hervor, die in diesem Laboratorium in ganz anderem Zusammenhange ausgeführt wurde.

Zunächst hatte sich durch lange Erfahrung ergeben, daß fast alle Gesteine geringe Mengen von Sulfiden — Pyrit, Pyrrhotin oder beiden — enthalten, welche oftmals schon mit dem Auge wahrnehmbar sind, oftmals aber in so geringer Menge auftreten, daß sie der direkten Beobachtung entgehen. Der eine von uns (Stokes) hat nun bei einer im Gange befindlichen Untersuchung über die Oxydationswirkung von Ferrisalzen auf Schwefel, Pyrite und andere Sulfide gefunden, daß diese Einwirkung bedeutend weiter geht und vollständiger stattfindet, als man bisher geglaubt hatte, so daß nicht nur das Metall des Sulfids oxydiert, sondern auch der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird.

Bei der Übertragung dieser Beobachtung auf die Gesteinsanalyse zeigte sich, daß bei Gegenwart von 0.01% Schwefel in nicht oxydierter Form ein Maximalfehler von 0.135% in der FeO-Bestimmung eintreten kann, und wenn, wie das häufig der Fall ist, 0.10% Schwefel vorhanden sind, so wird der Fehler natürlich auf das Zehnfache anwachsen. — Ein Atom Schwefel (32) erfordert zur vollständigen Umwandlung in Trioxyd den Sauerstoff von 3 Molekülen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (480), aus denen sich dann 6 Mole FeO (432) bilden. Die Verhält-

nisse liegen noch ungünstiger bei Anwesenheit von Sulfid, da dann nicht nur der Schwefel, sondern auch das dazu gehörige Metall oxydiert werden muß. Würden die oben angegebenen Schwefelmengen als Schwefelwasserstoff entwickelt und dann vollständig oxydiert, so würde dies in der FeO-Bestimmung einen Fehler von 0.18% resp. 1.80% ausmachen. Der durch die Gegenwart von Sulfiden hervorgerufene Fehler vergrößert sich, je mehr die vorhandene Menge des Sulfids oder des Ferrisalzes zunimmt. Nun enthalten die an Ferroverbindungen reichen Gesteine gewöhnlich mehr Ferriverbindungen, als die an Ferroverbindungen armen Minerale und oftmals enthalten sie auch viel Pyrit und Pyrrhotin, so daß also der mit dem Eisengehalt steigende Mangel an Übereinstimmung zwischen den Resultaten der beiden Methoden vollkommen in Einklang steht mit der obigen Erklärung.

Die folgenden Versuche, die Stokes bei seiner oben erwähnten Untersuchung, allerdings in etwas anderer Folge angestellt hat, stützen die obigen Ausführungen durchaus und zeigen deutlich, daß **MITSCHERLICH's** Methode für Gesteine und alle Mineralien, die auch nur eine Spur von freiem Schwefel oder von Sulfiden enthalten, keinen Augenblick mehr in Betracht kommt.

Versuch 1. 0.0010 g Pyrit wurden mit 25 ccm einer schwefelsauren Lösung (1 Gewichtsteil Säure auf 3 Gewichtsteile Wasser) von Ferriammoniumsulfat (0.0470 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in einem horizontal liegenden zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 175° bis 195° C. erhitzt. Alle Luft war sorgfältig durch Kohlensäure verdrängt worden. Der Pyrit verschwand vollständig und bei der Titration mit Kaliumpermanganat wurde eine 0.0068 g FeO äquivalente Sauerstoffmenge verbraucht. Zur vollständigen Oxydation des Pyrits würde eine Sauerstoffmenge erforderlich gewesen sein, die 0.0090 g FeO entspricht.

Versuch 2. Dieser Versuch wurde unter Anwendung von 0.0013 g Pyrit genau in der gleichen Weise ausgeführt wie der erste. Die verbrauchte Permanganatmenge war äquivalent 0.0090 FeO. Hätte vollständige Oxydation stattgefunden, so würde diese Zahl 0.0117 g gewesen sein.

Es liegt durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß bei diesen beiden Versuchen die Oxydation vollständig gewesen sein würde, wenn der Pyrit auf einen größeren Raum im Einschlußrohr verteilt gewesen wäre, wie es der Fall ist, wenn Gesteine und Mineralien analysiert werden, bei denen dann die vorhandene Menge

von Quarz oder von Silikaten (oftmals 1 g oder mehr) eine bessere Verteilung bewirkt.

Wenn genau die gleichen Versuche mit Mineralien mit einem Gehalt von 0.10% resp. 0.13% Pyrit und 4.7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aber ohne FeO angestellt worden wären, so würde man die folgenden fehlerhaften Resultate erhalten haben:

	1.	2.
FeO	0.68	0.91
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.00	3.76

Um den Einwand zu begegnen, daß die beschriebenen Versuche für den Wert oder Unwert der MITSCHERLICH'schen Methode bei Gegenwart von Sulfiden nicht entscheidend sein können, weil die Konzentration der Säure sehr abwich von der der gewöhnlich benutzten Säure, wurden die folgenden Versuche im zugeschmolzenen Rohr mit Säure von normaler Stärke (3 Gewichtsteile Säure und 1 Gewichtsteil Wasser) angestellt, und zwar ohne Zusatz von Ferrisalz, weil man annehmen konnte, daß diese starke Säure unter den Versuchsbedingungen selbst oxydierend wirken würde.

Versuch 3. 0.0016 g Pyrit wurden 3 Stunden bei 195° C. erhitzt. Es fand nur teilweise Lösung statt. Der Permanganatverbrauch war 0.00117 g FeO äquivalent.

Versuch 4. Angewandt 0.0032 g Pyrit. Erhitzungsdauer 12 Stunden bei 220° C. Es trat vollständige Lösung ein. Beim Öffnen der Röhre trat Geruch nach schwefliger Säure auf. Der Permanganatverbrauch war 0.01742 g FeO äquivalent.

Versuch 5. 0.0021 g Schwefel wurden 3 Stunden bei 195° C. erhitzt und dann, da der Schwefel noch nicht verschwunden war, noch weitere 6 Stunden bei 250° C. Dann war der Schwefel vollständig in Lösung gegangen. Das verbrauchte Permanganat war 0.01320 g FeO äquivalent.

Versuch 6. 0.0039 g Schwefel wurden 12 Stunden bei 220° C. erhitzt, worauf sie vollständig verschwunden waren. Beim Öffnen des Rohres trat starker Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Die verbrauchte Menge Permanganat entsprach 0.03619 g FeO.

Bei den Versuchen 4, 5 und 6, wo die Zersetzung vollständig war, wurde bedeutend weniger Permanganat verbraucht, als die Theorie erforderte; diese Thatsache erklärt sich leicht daraus, daß beim Öffnen der Röhre eine beträchtliche Menge Schwefeldioxyd entwichen war. Wäre ein Ferrisalz vorhanden gewesen, so würde

die erforderliche Permanganatmenge zweifellos die theoretische Menge erreicht haben.

Aus den vorhergehenden Auseinandersetzungen kann man vielleicht schliessen, dass ein ähnlicher Fehler in der Bestimmung der Ferroverbindungen auch bei der Methode mit Fluorwasserstoffsäure auftreten könnte. Der Versuch hat jedoch gelehrt, dass der Einfluss der gewöhnlich in plutonischen Gesteinen vorhandenen Sulfidmengen zu vernachlässigen ist; bei zunehmenden Sulfidmengen allerdings wird die Wirkung immer deutlicher, weil das Ferrieisen der Gesteine mit einer immer gröfseren Fläche in Reaktion tritt.

Bei den Versuchsbedingungen der MITSCHERLICH'schen Methode — Temperaturen von 150—200° C. oder noch höher, hoher Druck, lange Reaktionsdauer, mangelnde Möglichkeit zu entweichen für etwa gebildeten Schwefelwasserstoff — wird andererseits der Schwefel der Sulfide fast vollständig, wenn nicht gänzlich zu Schwefelsäure oxydiert und zwar auf Kosten der im Gestein befindlichen Ferriverbindungen, wobei sich eine äquivalente Menge FeO bildet, zu der noch hinzukommt das sich aus dem Eisen des Sulfids selbstbildende Ferrosalz.

Um zahlenmäfsige Beläge für die Einwirkung des Pyrites auf die Bestimmung des zweiwertigen Eisens mit Hilfe von Fluorwasserstoffsäure zu erhalten, wurden die folgenden Versuche von dem einen von uns neuerdings angestellt.

Ein Teil eines schönen Pyritkrystalles wurde ziemlich fein gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, welche beträchtliche Mengen von Ferroeisen extrahierte, das wahrscheinlich von beigemischtem oder eingewachsenen Pyrrhotin herstammte, welches aber auch durch oberflächliche Oxydation der Substanz entstanden sein konnte, da bei einem zweiten Auskochen mit frischer Säure kein Ferroeisen mehr nachgewiesen werden konnte.

Nachdem das Pulver erst mit Wasser, sodann mit Alkohol und Äther gewaschen war, wurde es getrocknet und sodann noch feiner pulverisiert.  $\frac{1}{4}$  g hiervon wurde mit verdünnter Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure in einem grofsen Tiegel nach der COOKE'schen Eisenbestimmungsmethode behandelt; sodann wurde es schnell durch einen sehr grofsen, mit Filterpapier ausgekleideten perforierten Platinkonus filtriert; es waren zur Oxydation nur zwei Tropfen einer Permanganatlösung, die 0.0032 g FeO pro Kubikcentimeter entsprachen, erforderlich.

Um nun den Fehler, der bei den gewöhnlich vorkommenden

Verhältnissen der Gesteinsanalyse auftreten kann, festzustellen, wurden nach einander je 1 g Hornblendeschiefer mit einem Gehalt von 10.09% FeO (Mittel von mehreren Bestimmungen) und 4.00% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aber frei von Schwefel, in einem Platintiegel von 60 ccm Inhalt mit 0.02 resp. 0.025 resp. 0.10 g des oben erwähnten gereinigten Pyritpulvers vermischt und sodann auf dem siedenden Wasserbade eine Stunde lang in der geschilderten Weise mit Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure behandelt. Der abgekühlte Inhalt des Tiegels wurde in eine Platinschale mit Wasser gebracht und schnell fast fertig titriert. Um dann den Pyrit fortzuschaffen, der die Endreaktion durch seine reduzierende Wirkung auf das Permanganat undeutlich machen konnte, wurde die Lösung in der beschriebenen Weise abfiltriert und die Titration in dem klaren Filtrat beendet. Die Resultate waren 10.02%, 10.16% und 10.70% FeO. Da die kleinste der drei angewendeten Pyritmengen noch mehrmals so groß war als selbst ein ungewöhnlich hoher Betrag in plutonischen Gesteinen, so ist es wohl offenbar, dass der Einfluss des Pyrits bei der Bestimmung des Ferroeisens nach COOKE praktisch zu vernachlässigen ist. Gleichzeitig aber muss man im Auge behalten, dass mit zunehmendem Gehalt von Ferrieisen oder an Pyrit auch eine größere Pyritmenge angegriffen wird und dass die Quantität des so in die Reaktion hineingezogenen Materiales zweifellos auch von der Feinheit des Pyritpulvers abhängig ist.

Alle, die diese Methode angewendet haben, bemerkten auch das schnelle Verschwinden der durch überschüssiges Permanganat bei der Eisentitration hervorgerufenen rötlichen Färbung in Lösungen von Fluorwasserstoffsäure. Wenn viel Ferroeisen vorhanden ist, so kann man mehrere Kubikcentimeter Permanganat zusetzen, ohne dass man mehr als eine vorübergehende Rotfärbung erzielen kann. Die Lösung nimmt dagegen mit stets wachsender Intensität die rotbraune, für die Manganisalze charakteristische Färbung an.

Es scheint, dass Manganofluorid in saurer Lösung sehr leicht durch Permanganat oxydiert werden kann, denn die erwähnten Veränderungen finden auch statt, wenn Permanganat zu einem Gemisch von Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure zugesetzt wird, welches etwas Mangansulfat enthält.

*Washington, im Juli.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1900.

---

## Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten.

Von

A. HANTZSCH.

Die vorliegende kleine Arbeit ist folgendem Gesichtspunkte entsprungen: Bekanntlich bilden viele Elektrolyte, namentlich Salze in festem Zustande Verbindungen mit Nichtelektrolyten; ausser den Hydraten bestehen zahlreiche Alkoholate, bisweilen auch Verbindungen mit Äther, ferner zahlreiche Metallammoniaksalze, Verbindungen mit Aminin und Pyridin, auch mit Harnstoff, Thioharnstoff u. s. w. Ferner wird auch dann, wenn eine solche Verbindung nicht im festen Zustande isolierbar ist, doch durch die Löslichkeit vieler Salze in indifferenten organischen Flüssigkeiten, wie in Nitrilen und in Methylsulfid, das Vorhandensein einer lockeren chemischen Bindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff angedeutet. Diese Erscheinungen legten die Frage nahe, ob Anzeichen für die Existenz solcher additioneller Verbindungen auch in wässriger Lösung vorhanden seien, wobei natürlich in allen Fällen zu erwarten war, daß dieselben durch das Wasser weitgehend infolge von Ionisierung zerlegt sein würden. Diese Frage liefs sich, wenigstens qualitativ, durch Leitfähigkeitsbestimmungen wässriger Lösungen von Elektrolyten unter Zufügung der betreffenden Nichtelektrolyte entscheiden. Wenn die Leitfähigkeit eines Salzes, nach Zusatz bestimmter kleiner Mengen eines Nichtleiters oder eines sehr schlechten Leiters nur sehr wenig und annähernd proportional der Menge des Nichtleiters zurückgeht und wenn verschiedene Nichtleiter hierbei fast gleichartig wirken, so ist daraus zu schliessen: in einer solchen wässrigen Lösung bestehen Elektrolyt und Nichtelektrolyt neben einander, ohne einen chemischen Einfluss auf einander auszuüben; der geringe Leitfähigkeitsrückgang ist nur eine Folge der physikalischen Änderung, die



das Lösungsmittel durch den Zusatz des Nichtleiters erfahren hat. Wenn dagegen umgekehrt unter gleichen Bedingungen die Löslichkeit einer solchen gemischten Lösung im Vergleich zu der des reinen Salzes sehr stark zurückgeht, wird dies nur dadurch veranlaßt sein können, daß die in rein wässriger Lösung bestehenden Ionen des Salzes partiell verschwinden, indem das Salz, oder wohl richtiger seine Ionen, zum Teil in chemische Bindung mit dem zugefügten Nichtelektrolyten treten; was mit anderen Worten heißt: daß derartige Verbindungen des Salzes mit dem Nichtelektrolyten zum Teil auch in wässriger Lösung existieren.

In der That haben sich diese beiden Fälle realisieren lassen.

Der erstere gilt für die Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle, die namentlich gegen Harnstoff und Thioharnstoff in wässriger Lösung fast vollständig, in etwas geringerem Grade aber auch gegen entsprechende kleine Mengen von Alkohol, Äther, Aceton, Urethan, Pyridin, auch Ammoniak indifferent sind. Ebenso verhalten sich auch die stärksten Säuren, wie Chlorwasserstoff, und die stärksten Basen, wie Natron, soweit sie natürlich nicht in bekannter Weise mit dem Nichtleiter salzbildend reagieren. Dieser minimalen Beeinflussung der Dissoziation von Alkalisalzen durch Nichtleiter entspricht die minimale, vielleicht überhaupt ganz fehlende Tendenz der Alkalimetallen zur Bildung von komplexen Ionen.

Umgekehrt zeigen solche Schwermetallsalze, die an sich leicht Additionsprodukte und komplexe Salze bzw. Ionen bilden, in wässriger Lösung durch bestimmte kleine Mengen von Nichtelektrolyten einen ganz außerordentlichen Leitfähigkeitsrückgang. So wird die Leitfähigkeit des Silbernitrats zwar durch Harnstoff und Urethan sehr wenig, durch Alkohol etwas mehr, aber ganz enorm durch Pyridin und Thioharnstoff zurückgedrängt, so daß hierdurch die Bildung derartiger Verbindungen des Salzes, bzw. seiner Ionen (speziell Kationen), mit dem Nichtelektrolyten auch in wässriger Lösung angezeigt wird.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden meist durch Vermischen einer bekannten, fast stets  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung des Salzes mit dem gleichen Volum einer  $\frac{n}{10}$  normalen Lösung des betreffenden Nichtleiters hergestellt, und die so erhaltenen Lösungen von 1 Mol. Salz +  $n$  Mol. Nichtelektrolyt meist in der Verdünnung von  $V_{20}$  gemessen und mit einander verglichen. Der kleine Fehler, der dadurch entstand, daß bei gleichbleibendem Volum durch die zunehmende Menge des Nichtelektrolyten sich die Menge des Wassers, also die

Verdünnung, ein wenig verminderte, wurde vernachlässigt, da er innerhalb der Fehlergrenzen der Methode selbst liegt, da die Leitfähigkeitszahlen nur etwa auf 1% genau sind.

Chlornatrium und Harnstoff.

NaCl in reinem Wasser bei 25° und	$V_{20} : \mu = 102.3$	Rückgang von $\mu$
NaCl + 4 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 102.8$	—
NaCl + 8 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 101.4$	0.9 %
NaCl + 10 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 101.8$	0.5 „
NaCl + 20 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 101.9$	0.4 „
NaCl + 80 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 101.2$	1.1 „
NaCl + 160 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 99.2$	3.0 „

Wie man sieht, bleibt die Leitfähigkeit selbst bei Anwesenheit sehr grosser Harnstoffmengen fast unverändert; die feste Verbindung Harnstoff-Chlornatrium besteht danach in Lösung nicht mehr. Ganz ähnlich verhält sich:

Chlorkalium und Harnstoff, bezw. Thioharnstoff.

KCl in reinem Wasser bei 25° und	$V_{20} : \mu = 123.6$	Rückgang von $\mu$
KCl + 2 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 124.8$	—
KCl + 4 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 122.3$	1.0 %
KCl + 8 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 122.0$	1.1 „
KCl + 4 CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 122.3$	1.0 „
KCl + 8 CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „	$V_{20} : \mu = 122.0$	1.1 „

Durch Alkohole erleiden die beiden Salze, ebenso Choralcalium und auch Salzsäure sowie Natronlauge einen kaum grösseren Leitfähigkeitsrückgang, der aber bei wachsender Menge des Alkohols erheblich wächst, im Gegensatz zu der kaum bemerkbaren Massenwirkung des Harnstoffes. Bei den folgenden Versuchen ist die durch den Alkohol erfolgende geringe Kontraktion nicht berücksichtigt.

Chlorkalium und Äthylalkohol.

KCl in reinem Wasser bei 25° und	$V_{20} : \mu = 123.6$	Rückgang von $\mu$
KCl + 4 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „	$V_{20} : \mu = 121.0$	1.4 %
KCl + 6 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „	$V_{20} : \mu = 119.2$	3.7 „
KCl + 8 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „	$V_{20} : \mu = 117.0$	5.4 „
KCl + 10 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „	$V_{20} : \mu = 114.6$	7.8 „

Chlorcalcium und Äthylalkohol.

CaCl <sub>2</sub> in reinem Wasser bei 25° und	$V_{20} : \mu = 199.4$	Rückgang von $\mu$
CaCl <sub>2</sub> + 4 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „	$V_{20} : \mu = 194.7$	2.4 %

Chlorcalcium und Methylalkohol.

CaCl <sub>2</sub> + 2 CH <sub>3</sub> OH bei 25° und	$V_{20} : \mu = 198.7$	0.4 %
CaCl <sub>2</sub> + 4 CH <sub>3</sub> OH „ 25° „	$V_{20} : \mu = 197.9$	0.8 „

Chlorwasserstoff und Äthylalkohol.

HCl in reinem Wasser bei 25° und $V_{30} : \mu = 364.5$	Rückgang von $\mu$
HCl + 4 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 362.8$	0.5 %
HCl + 8 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 349.9$	4.2 „
HCl + 10 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 343.0$	6.3 „

Natron und Äthylalkohol.

NaOH in reinem Wasser bei 25° und $V_{30} : \mu = 206.2$	Rückgang von $\mu$
NaOH + 4 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 200.4$	3.0 %
NaOH + 8 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 194.1$	6.2 „

Auch Äther, Aceton, Urethan und Pyridin verhielten sich gegen Chlorkalium nicht wesentlich anders, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht:

Chlorkalium und Äthyläther.

KCl + 4(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O bei 25° und $V_{30} : \mu = 119.1$	Rückgang: 4.1 %
KCl + 8(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O „ 25° „ $V_{30} : \mu = 114.6$	„ 8.2 „

Chlorkalium und Aceton.

KCl + 4 CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub> bei 25° und $V_{30} : \mu = 119.1$	Rückgang: 4.6 %
KCl + 8 CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub> „ 25° „ $V_{30} : \mu = 117.0$	„ 6.2 „

Chlorkalium und Urethan bezw. Pyridin.

KCl + 4COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> bei 25° und $V_{30} : \mu = 118.9$	Rückgang: 4.8 %
KCl + 4C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N „ 25° „ $V_{30} : \mu = 118.4$	„ 5.2 „

Relativ grofs ist nur der Leitfähigkeitsrückgang durch Mannit, namentlich im Vergleich zu der gleichmolekularen Menge Alkohol:

KCl + 4C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> bei 25° und $V_{30} : \mu = 113.3$	Rückgang: 9.2 %
---	-----------------

Silbernitrat zeigte gegenüber geringen Mengen von Harnstoff, Urethan, namentlich aber gegen Alkohol und Manit zwar fast überall stärkeren Leitfähigkeitsrückgang als Alkalisalze, doch sind die betreffenden Zahlen noch von derselben Gröfsenordnung.

Silbernitrat und Harnstoff, Urethan bezw. Alkohole.

AgNO <sub>3</sub> in reinem Wasser bei 25° und $V_{30} : \mu = 109.3$	Rückgang von $\mu$
AgNO <sub>3</sub> + 4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „ $V_{30} : \mu = 106.9$	2.0 %
AgNO <sub>3</sub> + 10CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> „ 25° „ $V_{30} : \mu = 105.8$	3.2 „
AgNO <sub>3</sub> + 4COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> „ 25° „ $V_{30} : \mu = 102.2$	6.5 „
AgNO <sub>3</sub> + 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 97.4$	10.9 „
AgNO <sub>3</sub> + 4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH „ 25° „ $V_{30} : \mu = 96.5$	11.7 „
AgNO <sub>3</sub> + 4C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> „ 25° „ $V_{30} : \mu = 99.6$	9.0 „

Ganz ausserordentlich sind aber die Depressionen durch Pyridin und Thioharnstoff, da sie schon bei kleinen Mengen der letzteren rund 30% und mehr betragen:

Silbernitrat und Pyridin, bezw. Thioharnstoff.

AgNO <sub>3</sub> + 2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N bei 25° und $V_{20} : \mu = 76.1$	Rückgang: 30.4 %
AgNO <sub>3</sub> + 4C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N „ 25° „ $V_{20} : \mu = 71.8$	„ 34.3 „
AgNO <sub>3</sub> + 8C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N „ 25° „ $V_{20} : \mu = 66.6$	„ 39.1 „
AgNO <sub>3</sub> + 20C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N „ 25° „ $V_{20} : \mu = 59.7$	„ 45.3 „
AgNO <sub>3</sub> + 4CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> bei 25° und $V_{20} : \mu = 78.0$	Rückgang: 28.6 %

Dafs danach in wässriger Lösung eine Verbindung zwischen den beiden Komponenten besteht, ist wohl unzweifelhaft. Über ihre Natur wird am Schlusse der Arbeit diskutiert werden.

Auch die Leitfähigkeit von Salzen in wässrigem Ammoniak ist mit Rücksicht auf die Existenz der Metallammoniaksalze bestimmt worden.

Die Leitfähigkeit von Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze + 1 Mol. Ammoniak ist stets etwas geringer, als sie sich additiv aus der der beiden Komponenten berechnet; denn es wurde, wenn  $\mu$  auch für die Gemische als die molekulare Leitfähigkeit des reinen Salzes berechnet wurde, gefunden:

Ammoniumchlorid und Ammoniak:

H <sub>4</sub> NCl in reinem Wasser bei 25° und $V_{20} : \mu = 124.0$
H <sub>4</sub> NOH „ „ „ „ 25° „ $V_{20} : \mu = 4.7$
H <sub>4</sub> NCl + 1 H <sub>4</sub> NOH additiv berechnet $V_{20} : \mu = 128.7$
H <sub>4</sub> NCl + 1 H <sub>4</sub> NOH gefunden $V_{20} : \mu = 124.8$

Calciumchlorid und Ammoniak

CaCl <sub>2</sub> in reinem Wasser bei 25° und $V_{20} : \mu = 199.5$
CaCl <sub>2</sub> + 1 H <sub>4</sub> NOH additiv berechnet $V_{20} : \mu = 204.2$
CaCl <sub>2</sub> + 1 H <sub>4</sub> NOH gefunden $V_{20} : \mu = 200.5$

Das Gemisch (H<sub>4</sub>NCl + H<sub>4</sub>NOH) leitet also um 3.9, das Gemisch (CaCl<sub>2</sub> + H<sub>4</sub>NOH) um 3.8 Einheiten weniger, als es sich additiv berechnet. Der Dissoziationsrückgang ist wohl mit Rücksicht auf die bekannte Abschwächung der Ammoniak-Katalyse von Estern durch Ammonsalze zurückzuführen auf das Verschwinden von dissoziiertem Ammoniumhydrat; dieses ist vielleicht wieder durch das Verschwinden freien Ammoniaks infolge der Bildung komplexer Ionen hervorgerufen — eine Annahme, die meines Erachtens auch bei der Nicht-fällbarkeit von Calcium- und Magnesiumsalzen durch Ammoniak neben der Erklärung dieser Vorgänge durch NOYES und CHAPIN<sup>1</sup> sowie durch LOVEN<sup>2</sup> eine gewisse Rolle spielen könnte.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 28, 518.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 11, 404.

Bei Anwesenheit mehrerer Moleküle Ammoniak auf 1 Mol. Salz wächst dagegen die Leitfähigkeit wieder, und bleibt meist nur unerheblich hinter der additiv berechneten zurück, wie sich aus folgenden Versuchen mit Salmiak, Calcium- und Baryumchlorid ergibt:

Ammoniumchlorid +  $n$  Ammoniak.

H <sub>4</sub> NCl in reinem Wasser	bei 25°	und	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 124.0
H <sub>4</sub> NCl + 2H <sub>3</sub> N	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 127.2
H <sub>4</sub> NCl + 4H <sub>3</sub> N	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 130.0

Calciumchlorid +  $n$  Ammoniak.

CaCl <sub>2</sub> in reinem Wasser	bei 25°	und	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 199.5
CaCl <sub>2</sub> + 2H <sub>3</sub> N	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 206.6

Zu einer genaueren Charakteristik dieser Verhältnisse bedürfte es eingehenderer Versuche, von denen zur Zeit abgesehen wurde.

Silbernitrat giebt bekanntlich mit 2 Mol. Ammoniak eine klare Lösung, aus der auch festes Silberammonnitrat (AgNO<sub>3</sub> + 2H<sub>3</sub>N) erhalten werden kann, und die nicht mehr die Reaktionen der gewöhnlichen Silbersalze zeigt, also keine einfachen Silberionen enthält. Es ergab sich bei der Leitfähigkeitsbestimmung von

Silbernitrat +  $n$  Ammoniak.

AgNO <sub>3</sub> in reinem Wasser	bei 25°	und	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 109.3
AgNO <sub>3</sub> + 2NH <sub>3</sub>	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 106.2
AgNO <sub>3</sub> + 4NH <sub>3</sub>	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 110.9
AgNO <sub>3</sub> + 10NH <sub>3</sub>	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 115.8
AgNO <sub>3</sub> + 20NH <sub>3</sub>	„ 25°	„	V <sub>30</sub> : $\mu$ = 119.5

Die Bildung von „Silberammoniumnitrat“ giebt sich dadurch zu erkennen, daß das System (AgNO<sub>3</sub> + 2H<sub>3</sub>N) nicht, wie additiv zu erwarten, eine höhere, sondern umgekehrt eine etwas geringere Leitfähigkeit zeigt, als die Lösung des reinen Salzes.<sup>1</sup> Da dieser Rückgang aber nur gering ist, wird man ferner zu schliessen haben, daß die Ionen dieses komplexen Salzes eine Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, die nicht wesentlich von der der Ionen verschieden sein kann. Doch wächst die Leitfähigkeit dieses komplexen Salzes viel stärker mit der Verdünnung als die des Silbernitrats:

	V <sub>30</sub>	V <sub>60</sub>	V <sub>90</sub>	V <sub>160</sub>	V <sub>230</sub>	V <sub>640</sub>
AgNO <sub>3</sub> allein bei 25°:	109.3	—	—	—	—	121.3
AgNO <sub>3</sub> + 2H <sub>3</sub> N 25°:	106.2	111.2	116.1	124.1	134.1	144.2

<sup>1</sup> Vergl. auch KONOWALOW, *Chem. Zeity.* 1899, S. 242.  
Z. anorg. Chem. XXIV.

Dafs in der Lösung  $\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_3\text{N}$  aufser dem Ion  $\text{NO}_3$  die komplexen Silberammoniakionen  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  vorhanden sind, ist wohl unzweifelhaft.

Über die Natur der oben nachgewiesenen, in wässriger Lösung vorhandenen Verbindungen von Silbernitrat mit Thioharnstoff oder Pyridin lassen sich wohl nur zwei Annahmen machen:

1. Es werden durch Zusatz des Nichtelektrolyten zur Salzlösung einfache Additionsprodukte beider Komponenten gebildet, wie solche bekanntlich bisweilen auch wirklich in fester Form existieren, also z. B. die Verbindung  $(\text{AgNO}_3 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ . Diese Additionsprodukte, die nachweislich in manchen indifferenten Lösungsmitteln, wie in Pyridin selbst, nicht leiten, wären danach ebenfalls als solche in der wässrigen Lösung vorhanden. Danach würde der Leitfähigkeitsrückgang durch ein direktes Verschwinden von Ionen in Form dieser nicht leitenden Additionsprodukte hervorgerufen worden sein.

2. Durch Zusatz des Nichtelektrolyten werden teilweise komplexe Ionen gebildet, wobei sich analog den zahlreich bekannten Ionen  $\text{MeR}_n$  der Nichtelektrolyt mit dem Metallion verbinden wird. Diese komplexen Ionen werden, entsprechend ihrem gröfseren Molekulargewicht, eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen als die ursprünglichen Metallionen und dadurch den Rückgang der Leitfähigkeit verursachen. Hieraus würde natürlich folgen, dafs feste Additionsprodukte wie  $(\text{AgNO}_3 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  beim Übergang in wässrige Lösung ebenfalls in ähnlicher Weise ionisiert werden.

Diese zweite Annahme hat entschieden die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich, zumal ja in der Lösung (Silbernitrat + 2 Ammoniak) die doch der Lösung (Silbernitrat + 2 Pyridin) verwandt ist, notorisch keine Silberionen, sondern komplexe Silberammoniakionen vorhanden sind. Über die Natur dieser Ionen wird man sich etwa folgende Vorstellung zu machen haben. Wie A. WERNER zuerst ausgesprochen und aus seiner Theorie der Metallammoniaksalze notwendig abgeleitet hat,<sup>1</sup> geht jeder Dissoziation eine Verbindung des dissoziierenden Stoffes mit dem dissoziierend wirkenden Lösungsmittel, also in wässriger Lösung eine Hydratisierung voraus, entsprechend der Existenz der festen krystallwasserhaltigen Verbindungen; Ionen in

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **3**, 267—330, besonders S. 285 und 325. Diese Priorität WERNER's festzustellen, ist zur Zeit um so mehr Pflicht, als diese Ansicht anfangs nicht beachtet, oder sogar (wohl infolge ihrer Verwechslung mit der alten Hydrattheorie) bekämpft wurde, gegenwärtig aber immer mehr zur Anerkennung gelangt, wobei aber ihres ersten Autors fast niemals gedacht wird.

wässriger Lösung sind danach Verbindungen mit Wasser nach unbestimmten, bezw. vorläufig unbestimmbaren Verhältnissen. Die für unsere Verhältnisse ausschließlich in Betracht kommenden sogen. Metallionen sind also thatsächlich durch eine Formel  $\text{Me}(\text{OH}_2)_n$  darzustellen. Danach werden in einer Silbernitratlösung die Ionen  $\text{Ag}(\text{OH}_2)_n$  z. B. durch Zusatz von Pyridin partiell in pyridinhaltige Ionen  $\text{Ag} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_m \\ (\text{Py})_x \end{matrix}$  von geringerer Beweglichkeit übergehen. Ja es wird sogar dadurch, daß 2 Mol. Pyridin den sehr starken Leitfähigkeitsrückgang von über 30%, weitere Mengen von Pyridin aber nur noch einen Rückgang von wenigen Prozenten bewirken, angedeutet, daß vorwiegend Ionen mit 2 Mol. Pyridin auf 1 Silberatom, also von der Form  $\text{Ag} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_m \\ \text{Py}_2 \end{matrix}$  gebildet werden, in die nur schwierig noch mehr Pyridin eingeführt werden kann. Ähnlich spricht sich auch KONOWALOW<sup>1</sup> in seiner Arbeit „Über die Eigenschaften wässriger Ammoniaklösungen von Salzen“ aus, soweit wenigstens aus dem Referate ersichtlich ist. Die Ursache, warum gewisse Schwermetallsalze, wie Silbernitrat, auch in wässriger Lösung durch Nichtelektrolyte, wie Thioharnstoff oder Pyridin, verändert werden, ist jedenfalls darin zu suchen, daß die betreffenden Metalle ihre bekannte Affinität zu Schwefel bezw. Stickstoff, die sich z. B. im Verhalten ihrer Salze (d. i. ihrer Ionen) zu Schwefelwasserstoff, zu Thiosulfaten zu Schwefelkohlenstoff bei der Senföprobe u. s. w. äußert, schon in wässriger Lösung bethätigen, indem ihre Ionen schwefel- bezw. stickstoffhaltige Stoffe, und zwar wohl durch direkte Verbindung des Silberatoms mit dem Schwefel des Thioharnstoffes oder dem Stickstoff des Pyridins, fixieren. So ist danach auch umgekehrt die Indifferenz wässriger Alkali- und Erdalkalisalze gegen alle Nichtelektrolyte darauf zurückzuführen, daß in ihren Ionen, z. B.  $\text{Na}(\text{OH})_n$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_n$ , keine Neigung besteht, das angelagerte Wasser gegen andere Stoffe auszutauschen; und die Ursache hierfür wird wieder darauf zurückzuführen sein, daß in diesen hydratisierten Ionen, nach der zuerst von CIAMICIAN gegebenen chemischen Erklärung der dissoziierenden Kraft des Wassers, der Wasserstoff derselben nach dem negativen Anion, der Sauerstoff nach dem positiven Kation hin gerichtet wird; so daß sich also der Sauerstoff in der Bindungssphäre des Metallatoms befindet, und daher diese Indifferenz der hydratisierten Alkalimetallionen wieder als eine Äußerung

<sup>1</sup> KONOWALOW, *Chem. Zeitg.* 1899, No. 22, § 242.

der von NER und mir stets betonten und bisher stets bestätigten Annahme erscheint, daß Alkalimetalle entsprechend ihrer größten Affinität zu Sauerstoff sich in allen überhaupt möglichen Fällen auch stets an Sauerstoff binden (Kaliumcyanat = NC—OK, nicht KNCO, Kaliumantidiazotat =  $C_6H_5.N:N.OK$ , nicht  $C_6H_5.NK.NO$  u. s. w.).

Bei dieser Gelegenheit wurde noch konstatiert, daß die Leitfähigkeit von Mangansalzen durch Schwefelwasserstoff gar nicht und die von Natronlauge durch möglichst reines Acetylen nach längerem Durchleiten nur so wenig zurückging, als dem unvermeidlichen Kohlen säurefehler entspricht:

$MnSO_4$ in reinem Wasser bei 25° und $V_{20} : \mu = 71.7$
$MnSO_4 + 1H_2S$ „ 25° „ $V_{20} : \mu = 71.7$
NaOH in reinem Wasser bei 25° „ $V_{20} : \mu = 206.2$
NaOH + $C_2H_2$ ( $1/2$ Std. durchgeleitet) $V_{20} : \mu = 200.8$

Daraus geht hervor, daß der Schwefelwasserstoff schwerlich mit dem Mangansalze eine komplexe Verbindung bildet, oder dasselbe vor dem Eintritt der Fällung des Schwefelmangans partiell verändert; ebenso daß, entsprechend der bereits konstatierten elektrochemischen Indifferenz des freien Acetylens, eine Salzbildung zwischen dem letzteren und dem Alkali in wässriger Lösung nicht in nachweisbarer Weise eintritt.

Diese Versuche sind bereits vor längerer Zeit von meinen damaligen Privatassistenten, Herrn Dr. GRAUL und Herrn Dr. SCHÜMANN, ausgeführt worden, welchen ich hiermit bestens danke.

*Würzburg, Chemisches Universitätslaboratorium, 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1900.



## Litteraturübersicht.

### Allgemeines.

**Zweiter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte**, von H. LANDOLT, W. OSTWALD und K. SEUBERT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1847—1883.)

Die Kommission, über deren bisherige Thätigkeit schon berichtet wurde, hat, um eine internationale Verständigung herbeizuführen, ein Rundschreiben an die chemischen Gesellschaften und ähnlichen Institutionen des In- und Auslandes ergehen lassen, aus welchem Anlaß sich eine internationale Kommission von 50 Mitgliedern bildete. Diesen wurden die folgenden drei Fragen vorgelegt:

I. Soll  $O = 16$  künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

II. Sollen die Atomgewichte mit so viel Decimalen angegeben werden, daß die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

III. Ist es erwünscht, daß eine engere Kommission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, daß jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Kommission ernennt.

Die erdrückende Majorität der Mitglieder dieser Kommission — nämlich 80% — haben sich nun dafür erklärt, daß Sauerstoff gleich 16 die Grundlage für die Atomgewichtszahlen bilden solle, während einige für Wasserstoff gleich 1, einige für Sauerstoff gleich 16 und Wasserstoff gleich 1 stimmten.

Die — zum Teil recht sonderbaren — Bedenken, welche von einigen Fachgenossen gegen die Wahl des Sauerstoffes als Grundlage vorgebracht worden waren, haben LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT zu entkräften versucht. Sie fordern schließlichsowohl die lehrenden als auch die in der Praxis thätigen Fachgenossen auf, nochmals ihre Ansicht über die oben mitgeteilten Fragen kund zu thun, und zwar in einer möglichst kurz ge-

haltenen Zuschrift an den Vorsitzenden der Kommission, Herrn Geheimrat Professor Dr. LANDOLT, Berlin NW., Bunsenstr. 1.

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß auch diesmal wieder die zustimmenden Antworten die erdrückende Majorität ausmachen werden, damit endlich die so wünschenswerte Einigkeit erreicht werde.

So weit der Bericht der Kommission. Zur weiteren Beurteilung der Sachlage möge noch das Folgende dienen.

Auf der diesjährigen Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft (abgehalten vom 5. bis 8. August in Zürich) wurde ebenfalls die Atomgewichtsfrage zur Diskussion gestellt. Die Gesellschaft hatte eine Kommission für Festsetzung der Mafseinheiten ernannt, und diese Kommission entschied sich für Sauerstoff gleich 16, da diese Zahl durch den Wert  $F = 96\,540$  festgelegt ist. Wollten also die Chemiker sich für eine andere Zahl als Sauerstoff gleich 16 entscheiden, so würden sie sich dadurch von den Elektrochemikern, Physikern und Elektrotechnikern trennen, da diese wegen der obigen Beziehung Sauerstoff gleich 16 wählen müssen. Ein diesbezüglicher, von W. NERNST gestellter Antrag gelangte denn auch seitens der Gesellschaft einstimmig zur Annahme.

An diese Thatsache knüpfte nun noch LUNGE eine interessante Mitteilung. Auf die diesbezüglichen Anfragen der Berliner Kommission hatten bislang die Franzosen noch nicht geantwortet. LUNGE konnte nun die erfreuliche Thatsache mitteilen, daß auf dem internationalen Kongress für angewandte Chemie in Paris auch die Franzosen einstimmig den Antrag stellten, Sauerstoff gleich 16 als Grundlage zu wählen, und schliesslich konstatierte LORENZ noch, daß die Schweizer Chemiker Kommission sich im nämlichen Sinne aussprach.

F. W. Küster.

**Der Einfluß des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt**, von N. J. VAN DER LEE. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 622—630.)

**Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten I**, von A. ERNEST TAYLOR. (*Journ. Phys. Chem.* **4**, 290—305.)

**Über ein Minimum der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch gewisse Säuren und Salze**, von VICTOR J. CHAMBERS und JOSEPH C. W. FRAZER. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 512—520.)

**Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen III**, von W. STORTENBECKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 108—123.)

**Über die Natur und die Eigenschaften von kolloidalen Lösungen**, von G. BRUNI u. N. PAPPADA. (*Atti R. Acc. dei Lincei Roma* [5] **9**, I, 354—358.)

Die Verf. schlossen aus ihren Versuchen über Dialyse, daß zwischen den Lösungen kristalloider Stoffe und den kolloidalen Lösungen ein

prinzipieller Unterschied bestehe; sie betrachten die letzteren (in Übereinstimmung mit mehreren anderen Forschern) als aus zwei Phasen gebildet.

Schaum.

**Über den zeitlichen Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderungen der Bromgelatine,** von EUGEN ENGLISCH. (*Arch. f. w. Photogr.* 2, 131—134.)

**Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen,** von F. FOEBSTER und H. SONNEBOEN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 597—604.)

**Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte. I. Mitteilung** von HANS JAHN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 33, 545—576.)

Zu den unerklärlichsten Thatsachen gehörte es, daß sich die Salze, die starken Säuren und die starken Basen bezüglich ihres Dissoziationsgrades bei veränderlicher Verdünnung dem Massenwirkungsgesetz nicht fügen wollten, während dasselbe für viele Hunderte schwacher Elektrolyte ausnahmslos seine Bestätigung gefunden hatte. HANS JAHN ist es nun gelungen, den Grund der scheinbaren Nichtunterordnung zu ermitteln und zu zeigen, daß auch für diese Stoffe das Massenwirkungsgesetz seine volle Gültigkeit hat. Der Dissoziationsgrad war bislang immer für alle Elektrolyte aus der Annahme hergeleitet worden, daß bei allen Konzentrationen die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration proportional sei. Es war also augenscheinlich vorausgesetzt worden, daß die Ionenbeweglichkeit unveränderlich und von der Konzentration unabhängig sei. Das Zutreffende dieser Annahme ist schon mehrfach in Zweifel gezogen worden, und daß diese Zweifel wohl begründete waren, hat nun JAHN bewiesen. Der Weg war der folgende. Bestimmt man von Elektrolyten in bekannter Weise die Überführungszahlen und die Leitfähigkeiten, so erhält man die Produkte aus Beweglichkeit und Ionenkonzentration  $U_1 C_1$ ;  $U_2 C_2$ ;  $U_n C_n$ . Nun können auch die Verhältnisse  $C_1 : C_n$ ;  $C_2 : C_n$  aus der elektromotorischen Kraft von aus diesen Elektrolyten aufgebauten Konzentrationsketten ermittelt werden (nach der bekannten NERNST'schen Formel), es ist dann also auch damit das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten  $U_1 : U_n$ ;  $U_2 : U_n$  gegeben. Es hat sich nun ergeben, daß die Ionenbeweglichkeiten von der Konzentration nicht unabhängig sind, daß sie vielmehr mit der Konzentration wachsen, und zwar nicht unbeträchtlich, indem z. B. das Kaliumion in der 0.33 *n*-Lösung 11.1% schneller wandert, als in der 0.00167 *n*-Lösung. Die folgende Tabelle zeigt, daß jetzt für die Ionenspaltung des Chlorkaliums das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist:

(Siehe Tabelle S. 344.)

Die erste Spalte enthält die Gesamtkonzentration der Chlorkaliumlösung, die zweite die aus der Leitfähigkeit berechnete Ionenspaltung,

Normalität $C_0$	$\frac{\mu}{\mu^\infty} = C$	$\frac{C^2}{C_0 - C}$	Ionenkonzentration korrig. $C_1$	$\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$
0,03349	0,03037	0,2957	0,02804	0,1443
0,01669	0,01551	0,2038	0,01473	0,1107
0,01114	0,01047	0,1635	0,01015	0,1141
0,008329	0,007885	0,1400	0,007812	0,1181
0,006700	0,006374	0,1246	0,006356	0,1174
0,005569	0,005319	0,1182	0,005338	0,1233

welche, wie die dritte Spalte zeigt, keine „Konstante“ giebt. Die von JAHN korrigierten Konzentrationen der Spalte 4 aber geben die genügend konstanten Werte der Spalte 5. *F. W. Küster.*

**Ein neues elektrolytisches Element zur Gleichrichtung von Wechselströmen**, von W. L. HILDBURGH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 300—304.)

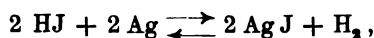
**Ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstromelementen**, von J. LIVINGSTON, R. MORGAN und W. L. HILDBURGH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 304—307.)

**Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors**, von ERICH MÜLLER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 573—578 und 581—583.)

**Entwicklung und Fortpflanzung von Explosionswellen**, von H. L. CHATELIER. (*Compt. rend.* **130**, 1755—1758.)

Es gelang dem Verfasser, das Fortschreiten von Explosionswellen in verschiedenen Gasmischen photographisch zu fixieren. *F. W. Küster.*

**Chemische Kinetik und freie Energie der Reaktion**



von H. DANNEEL. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 415—444.)

Wenn man Jodwasserstoffsäure mit fein verteiltem Silber und Platin schüttelt, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Jodsilber, jedoch — in einer Wasserstoffatmosphäre — nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht, das auch durch Einwirkung von Wasserstoff auf Jodsilber erreicht werden kann. Der Verlauf und Stand der Reaktion läßt sich durch Leitfähigkeitsmessung verfolgen. Aus seinen Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen schließt der Verfasser, daß der hier wirksame Wasserstoff der in freie Atome gespaltene sei. Aus der Gleichgewichtskonstante berechnet er die Löslichkeit des Jodsilbers zu  $0.567 \cdot 10^{-8}$ , während GOODNIX  $0.97 \cdot 10^{-8}$ ; THIEL  $1.05 \cdot 10^{-8}$  und SPECKETER  $1.7 \cdot 10^{-8}$  fanden.<sup>1</sup>

*F. W. Küster.*

<sup>1</sup> Vergl. *Zeitschr. anorg. Chem.* **24**, 57.

**Über eine Methode zur Ermittlung des Umwandlungspunktes monotrop-dimorpher Körper**, von RUDOLF SCHENCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 445—452.)

**Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden**, von J. H. ADRIANI. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 453—476.)

**Isohydrische Lösungen**, von WILDER D. BANCROFT. (*The. Journ. phys. chem.* **4**, 274—289.)

#### Anorganische Chemie.

**Über die Absorption von Stickstoff und von Wasserstoff in wässrigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe**, von LEONH. BRAUN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 721—739.)

**Grenzen der Verbrennbarkeit des Wasserstoffs und der kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd, wenn sie mit einem grossen Volum Luft verdünnt sind**, von ARMAND GAUTIER. (*Compt. rend.* **130**, 1353—1360.)

**Über höhere Wasserstoffsuperoxyde**, von A. BACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1506—1517.)

**Notiz über Wasserstoffsuperoxyd**, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1709—1710.)

**Lösungswärme des Wasserstoffsuperoxyds**, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **130**, 1620—1622.)

**Notiz über Bach's Wasserstofftetroxyd**, von HENRY E. ARMSTRONG. (*Proceed Chem. Soc.* **16**, 194.)

**Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids**, von H. MOISSAN und P. LEBEAU. (*Compt. rend.* **130**, 1436—1442.)

**Über Chlorheptoxyd**, von ARTHUR MICHAEL und WALLACE T. CONN. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 444—446.)

**Über die Unmöglichkeit der primären Bildung des Kaliumchlorates auf elektrolytischem Wege**, von ANDRÉ BROCHET. (*Compt. rend.* **130**, 1624—1627.)

Während bei der Elektrolyse reiner Chlorkaliumlösungen reichlich Chlorat entsteht, bildet sich nur sehr wenig Chlorat, wenn den Lösungen etwas Kobaltchlorid zugesetzt wird. Da letzteres Hypochlorit zerstört, schliesst der Verfasser, dass das Hypochlorit immer Zwischenprodukt der Chloratbildung sei. Als einwandfrei wird man diesen Schluss kaum gelten lassen.

F. W. Küster.

**Zersetzungsart einiger Metallperchloride**, von OECHSNER DE CONINCK. (*Compt. rend.* **130**, 1551—1552 und 1627—1628.)

**Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen. Ergänzende Mitteilung** von E. P. PERMAN und G. A. S. ATKINSON. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 577—578.)

**Wirkung sehr niederer Temperaturen auf die Färbung von Brom- und Jodverbindungen**, von J. H. KASTLE. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 500—505.)

Jodoform und Phosphorpentabromid sind bei  $-190^{\circ}$  vollkommen weiß. Der Verfasser schließt, daß die Farbe dieser und ähnlicher Halogenverbindungen nur eine Folge der Dissoziation durch Wärme sei. Es ist aber bekannt, daß sehr viele, bei Zimmertemperatur stark gefärbte Stoffe verschiedenster chemischer Zusammensetzung in flüssiger Luft farblos werden, so daß obiger Schluss hinfällig erscheint. F. W. Küster.

**Einwirkung von Jodiden und von Jodwasserstoff auf schweflige Säure** von A. BERG. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23**, 499—501.)

**Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Alkalijodide**, von E. PRICHARD. (*Compt. rend.* **130**, 1705—1708.)

**Über die Destillation von flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phasen. Teil I. bei konstantem Druck**, von E. C. C. BALY. (*Philos. Mag.* **49**, 517—527.)

**Untersuchungen über die Viskosität des Schwefels bei Temperaturen, die über der des Maximums der Viskosität liegen**, von C. MALUS. (*Compt. rend.* **130**, 1708—1710.)

**Überschwefelsäuren**, von P. MARTIN LOWRY und JOHN H. WEST. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 126—127.)

**Über die freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure**, von A. F. HOLLEMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 500—501.)

**Über Selen und Tellur (quantitative Trennung)** von EDWARD KELLER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 241—245.)

**Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen**, von W. MUTHMANN, und E. SCHRÖDER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1765—1769.)

**Beitrag zur Kenntnis des Tellurs**, von F. D. CRANE. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 408—425.)

**Über das fünfwertige Stickstoffatom**, von W. VAUBEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1713—1714.)

**Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff**, von TH. CURTIUS und A. DARAPSKY. (*Journ. pr. Chem.* [2] **61**, 408—422.)

**Darstellung des feinen Hydroxylamins**, von RUDOLF UHLENHUTH. (*Lieb. Ann.* **311**, 117—120.)

**Darstellung und Eigenschaften des sogenannten Stickstoffjodids**, von F. D. CHATAWAY und K. J. P. ORTON. (*Amer. chem. Journ.* **23**, 363—368.)

Der Jodstickstoff, welchen die Verfasser nach den verschiedensten Methoden darstellten, hatte immer die Zusammensetzung  $N_2H_3J_8$ .

F. W. Küster.

**Einwirkung reduzierender Agentien auf Jodstickstoff**, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS. (*Amer. Chem. Journ.* 23, 369—376.)

**Über die Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel**, von G. BRUNI und P. BERTI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 9, I, 321—326.)

Stickstoffdioxyd besitzt kein Dissoziationsvermögen, gehört vielmehr zu den Lösungsmitteln, in denen hydroxylhaltige Körper assoziiert sind.

*Schaum.*

**Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff**, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 130, 1662—1677.)

**Untersuchung über die Bildung von Salpetersäure während der Verbrennung: I. Kohlenstoff**, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 130, 1345—1353.)

Als amorpher Kohlenstoff in der Bombe bei 25 Atmosphären Druck mit Sauerstoff verbrannt wurde, der 8% Stickstoff enthielt, wurden nicht unbedeutliche Mengen Salpetersäure erzeugt, nämlich  $\text{HNO}_3 : \text{CO}_2 = 1 : 106$ . Bei Atmosphärendruck jedoch war das Verhältnis nur 1:4000 und beim Verbrennen der Kohle im Schiffchen durch Überleiten von Luft gar nur 1:36000.

*F. W. Küster.*

**Bildung von Salpetersäure bei den Verbrennungen: II. Schwefel; III. Metalle**, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 1430—1436.)

Die Verbrennung von Schwefel ergab ähnliche Resultate, wie die Verbrennung von Kohlenstoff, beim Verbrennen von Eisen und Zink tritt Salpetersäure überhaupt nicht auf.

*F. W. Küster.*

**Über die Nitrohydroxylaminsäure**, von A. ANGELI und F. ANGELICO. (*Gazz. chim.* 30, I, 593—595.)

**Über ein aus Cyan hergestelltes Gas, das mit Argon identisch zu sein scheint**, von T. L. PHIPSON. (*Chem. News* 81, 230.)

Der Verfasser stellte das fragliche Gas dadurch her, daß er Cyan zusammen mit eisernen Nägeln im Glasrohre erhitze. Es sei farblos, fast geruchlos, nicht brennbar, von Kalilauge nicht absorbierbar und habe bei 0° und 30 Zoll (!) das Litergewicht 1.8 bis 1.81 g. Auf Grund dieser mehr als dürftigen Thatsachen hält der Verfasser das Gas für Argon, dem er die Formel  $\text{N}_2\text{C}$  zuerteilt (!).

*F. W. Küster.*

**Über die vermutete Allotropie des Phosphorpentabromids**, von J. H. KASTLE und L. O. BEATTY. (*Amer. Chem. Journ.* 23, 505—509.)

Das „rote Pentabromid“ ist thatsächlich Heptabromid. *F. W. Küster.*

**Über die Ammoniumerdkaliphosphate**, von L. BARTHE. (*Bull. Soc. Chim. Paris.* [3] 23, 422—425.)

**Über Wismutkobaltcyanid**, von J. A. MATHEWS. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 2, 65.)

**Widerstandsfähigkeit geschmolzener Kieselsäure gegen plötzliche Temperaturänderungen**, von DUFOR. (*Compt. rend.* 130, 1753—1754.)

Analytische Chemie.

**Über Elektroanalyse, Brauchbarkeit der in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren,** von B. NEUMANN. (*Chem. Ztg.* 1900, 455—458.)

**Über Elektrolyse durch semipermeable Membranen,** von B. MORITZ. (*Zeitschr. phys. Chem.* 33, 513—528.)

**Zur Titerstellung der Normalsäuren,** von HERM. THIELE und R. RICHTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 486—489.)

Apparate, Vorlesungsversuche.

**Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft mit Hilfe des LIPPMANN'schen Elektrometers,** von J. L. R. MORGAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 202—204.)

Das Prinzip der hier angewendeten, sehr zweckmäßigen Meßmethode ist schon früher vom Referenten zusammen mit A. THIEL beschrieben worden (cf. *Z. anorg. Chem.* 24, 7.)

F. W. Küster.

**Technischer Apparat zur Bestimmung des Heizwertes fossiler Brennstoffe,** von G. MAGNANINI und V. ZUNINO. (*Gazz. chim.* 30, I, 395 bis 401.)

**Über einen Manostat,** A. SMITH. (*Zeitschr. phys. Chem.* 33, 39—46.)

**Apparate aus geschmolzenem Quarz,** von A. GAUTIER. (*Compt. rend.* 130, 816.)

**Über sogenannten Asbest,** von C. Reidemeister. (*Chem. Ztg.* 1900, 537.)

Der Verfasser weist darauf hin, daß der wirkliche Asbest mit 54 bis 61 %  $\text{SiO}_2$  nur selten im Handel zu haben ist, daß dafür vielmehr der viel häufigere, asbestähnliche Chrosotil in den Handel kommt, der nur 41 bis 44 %  $\text{SiO}_2$  enthält und sehr viel säurelöslicher ist.

F. W. Küster.

**Vorlesungsversuche, um Gleichgewicht und Dissoziation zu zeigen,** von J. STIEGLITZ. (*Amer. Chem. Journ.* 23, 404—408.)

Die Dissoziation von Phosphorpentabromid wird durch Phosphortribromid stark zurückgedrängt, was am Unterschiede der Farbenintensität leicht zu erkennen ist. Ferner blaßt durch etwas Ammoniak stark gerötetes Phenolphthaleïn stark ab, wenn Ammoniumionen, etwa Salmiaklösung, zugegeben werden.

F. W. Küster.



## Bücherschau.

**The slate belt of Eastern New York and Western Vermont.** XIX. Annual report of the U. S. Geological Survey, part III. Economic Geology, 153—307; by T. NELSON DALE (Washington, Government Printing).<sup>1</sup>

Die vorliegende Abhandlung, wie die Publikationen der amerikanischen Survey überhaupt reich ausgestattet mit schönen Tafeln, Karten und farbigen Dünnschliffbildern, giebt einen ausführlichen Überblick über das kambrisch-silurische Schiefergebiet um den Lake Champlain in geologischer, petrographischer und technischer Hinsicht. Die Einleitung enthält eine dankenswerte Zusammenstellung der die Thonschiefer betreffenden Litteratur, wobei auch auf deren Beziehungen zur Technik Rücksicht genommen ist. Die chemische Untersuchung der Schiefer hat der bewährte Analytiker HILLEBRAND unternommen. Aus seinen Ausführungen sei hier nur das erwähnt, was auf das „Verschiefsen“ (fading) gewisser Schiefer Bezug nimmt. Werden gewisse schöne grüne Schiefer einige Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie, zum Nachteil ihrer Brauchbarkeit als Ornamentgestein, braun. Es hängt dies nach HILLEBRAND weder mit einer Oxydation von Schwefelkies, noch Markasit, die beide mehr oder weniger reichlich in den Schiefen vorhanden sind, noch mit einer solchen der Eisenoxydulsilikate, sondern lediglich mit der Umwandlung von  $\text{FeCO}_3$  in Brauneisenerz zusammen.

A. Bergeat.

**The Theory of Electrolytic Dissociation and some of its Applications,** by HARRY C. JONES. 289 Seiten, Preis 7 Sh. (New York, the Macmillian Company, 1900.)

Das vorliegende Buch, das viel mehr behandelt, als es der gewählte Titel erwarten läßt, soll eine Einführung in die moderne theoretische Chemie nebst Anwendungen sein. In einem ersten Kapitel wird der frühere Stand der physikalischen Chemie vor Aufstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie behandelt (Seite 1—70); das zweite Kapitel bespricht den Ursprung eben dieser Theorie (Seite 71—103). Das dritte Kapitel ist bestimmt, die Übereinstimmung der Thatsachen mit den For-

<sup>1</sup> Office, 1899.

derungen der Theorie zu zeigen (Seite 104—170). Das letzte, vierte, Kapitel ist Anwendungen der Dissoziationstheorie gewidmet (Seite 171 bis 282), und zwar gelangen Anwendungen auf chemische, auf physikalische und biologische Probleme zur ausführlichen Besprechung.

Der Verfasser hat es verstanden, seinen Gegenstand in anregender Form korrekt darzustellen; es steht zu erwarten, daß das Buch seinen Zweck, in die gegenwärtige physikalische Chemie einzuleiten und ihr neue Anhänger zu gewinnen, gut erfüllen wird. *F. W. Küster.*

**The Carbonic Anhydride of the Atmosphere**, by Professor E. A. LETTS, D. Sc., Ph. D., and R. F. BLAKE, F. J. C., F. C. S. (Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society. Dublin 1900.) 164 Seiten mit 3 Tafeln.

Das Buch, welches den Gegenstand in erschöpfendster Weise behandelt, zerfällt in zwei Hauptteile und zwei Anhänge. Sein Inhalt ist der folgende:

Teil I. 1. Einführung und Bestimmungsmethoden (Seite 107—119). 2. Versuche der Autoren über PETTENKOFER'S Verfahren und dessen Abänderung (Seite 119—142). 3. Versuche der Autoren über die Einwirkung von Barytwasser auf Glas und auf Silikate, und über den störenden Einfluß löslicher Silikate auf die Empfindlichkeit der Phenolphthaleinreaktion (Seite 142—157).

Teil II. 1. Die Menge (Seite 157—173). 2. Gründe der Änderung. Ort und örtliche Einflüsse. Tag und Nacht. Einfluß der Vegetation. Einfluß atmosphärischer Niederschläge. (Nebel und trübes Wetter, Regen und Schnee.) Einfluß des Windes. Einfluß der Jahreszeit. Einfluß von Wolken und Sonnenschein. Einfluß der Höhe (Seite 173—210).

Anhang I. Die Bodenluft und ihre Beziehungen zum Kohlendioxyd der Atmosphäre (Seite 214—219).

Anhang II. Vergleich der Bestimmungsmethoden (S. 219—230).  
Biographie (Seite 232—270). *F. W. Küster.*

**Traité de Chimie Analytique Qualitative suivi de Tables systématiques pour l'analyse minérale**, par LOUIS DUPARC, EMILE DEGRANGE et ALFRED MONNIER. 223 Seiten. (Genève, H. KÜNDIG; Paris, F. ALCAN.) 1900.

Das Buch bringt in kurzer, man kann sagen zu kurzer Darstellung die gewöhnlichen Thatsachen der qualitativen analytischen Chemie. Die Darstellung der Operationen, wie Fällen, Filtrieren, Auswaschen und dergl. sind nur oberflächliche Andeutungen, die für den überflüssig sind, der diese Sachen kennt, und mit denen der nichts anzufangen weiß, der diese Dinge nicht kennt. Von den neueren Theorien und ihren zahlreichen Nutzanwendungen auf die analytische Chemie ist das Buch nicht berührt worden. *F. W. Küster.*

**Grundriss der allgemeinen Chemie**, von W. OSTWALD. Dritte, umgearbeitete Auflage. XVI + 549 Seiten mit 57 Fig. im Text. (Leipzig, bei WILH. ENGELMANN, 1899. Preis 16 M., geb. 17.20 M.)

Der „kleine Ostwald“ war bedauerlicher Weise Jahre lang vergriffen und auch antiquarisch nur schwer, für schweres Geld zu beschaffen, so daß er allmählich aus der Hand der Studierenden verschwand, ohne daß ein geeigneter Ersatz ähnlichen Umfangs und ähnlicher Darstellung an seine Stelle getreten wäre. Endlich ist nun die neue, die dritte Auflage da. Sie ist gegen die vorhergehenden nicht unwesentlich — um etwa 150 Seiten — verstärkt und sehr durchgreifend umgestaltet worden, so daß wir eigentlich ein neues Buch vor uns haben. Der Zweck des Buches jedoch ist unverändert geblieben, er soll Anfängern, die sich durch ernsthaftes Studium mit den Gesetzen der allgemeinen Chemie vertraut machen wollen, ein möglichst zuverlässiger und klarer Führer sein. Ein in dieser Hinsicht vorhandener Mangel ist auch in diese neue Auflage mit übergegangen: die Anforderungen, welche an das Wissen und namentlich an das Denkvermögen des Anfängers gemacht werden, sind sehr groß, so daß ihnen erfahrungsgemäß auch von tüchtigeren Studierenden oft nicht genügt wird.

Daß das ganze Buch von dem modernsten, von OSTWALD vertretenen und zur Genüge bekannten Standpunkte aus geschrieben ist, bedarf als selbstverständlich kaum der Erwähnung. Es ist leider zu befürchten, daß diese Thatsache der Verbreitung des Buches recht hinderlich sein wird, denn der Student macht sich nicht gern und nicht leicht mit Darstellungen bekannt, die vielen der Allmächtigen, so da in den Prüfungskommissionen sitzen, als eitel Ketzereien erscheinen. Und noch etwas anderes wird die Verbreitung des Buches erschweren, das ist der verhältnismäßig sehr hohe Preis. Ein Buch, das man in der Hand jedes Chemikers, wo möglich auch jedes Mediziners sehen möchte, dürfte nur höchstens halb so viel kosten.

Der Verfasser hat durch seine Darstellung den Beweis zu erbringen gesucht, daß der Vortrag der Lehren der allgemeinen Chemie auch möglich ist, ohne von der Atom- und Molekularhypothese Gebrauch zu machen. Auch andere durchgreifende Neuerungen finden sich in größerer Zahl, namentlich die ausschließliche Durchführung des einheitlichen Maßsystemes in allen Gebieten. Als praktische Wärmeeinheiten sind das Joule resp. das Kilojoule benutzt. Als wenig glücklich wird jedoch das Zeichen J für Joule bezeichnet werden, denn Gleichungen, wie z. B.



auf Seite 254 erscheinen doch wohl kaum zulässig, indem Gleichungen auch außerhalb des Zusammenhanges verständlich bleiben sollen.

Zum Schluß mag noch auf einige Kleinigkeiten hingewiesen werden,

die dem Referenten bei der wahrhaft genußreichen Lektüre des Buches aufgefallen sind.

Der auf Seite 4 angeführte, aus dem Sonnensystem hergenommene Beweis für die Erhaltung der Masse ist zwar sehr beliebt, der Kritik dürfte er jedoch kaum Stand halten.

Auf Seite 60 ist die Dichte der Luft zu 0.010298 statt 0.001298 angegeben.

Das Volum von 1 g Sauerstoff ist nach Seite 60 gleich 699.80 ccm, nach Seite 79 gleich 699.4 ccm.

Auf Seite 222 steht  $Be = 90.8$  statt 9.08.

Auf Seite 232 ist angegeben, daß beim Übergange fester allotroper Stoffe in den flüssigen oder gasförmigen Zustand von den Verschiedenheiten gewöhnlich nichts übrig bleibe. Sollte das Wort „gewöhnlich“ nicht zu streichen sein?

Auf Seite 281 und 282 sind die Bildungswärmen von 25 Kationen und 33 Anionen aufgeführt und es findet sich die Angabe, daß hieraus die Bildungswärme von über 7000 Salzen berechenbar sei. Es dürften jedoch deren nur 825 sein.

Seite 294 lies  $C: C_0 = e^{-k\phi}$  statt  $e^{k\phi}$ .

*F. W. Küster.*

**Die Kohlenoxyd-Vergiftung** in ihrer klinischen, hygienischen und gerichtsarztlichen Bedeutung, monographisch dargestellt von Dr. med. **WILLY SACHS**. 9+236 Seiten mit einer Spektraltafel. Preis 4 M. Braunschweig, **FRIEDR. VIEWEG und SOHN**, 1900.

Wenn auch das vorliegende Buch in erster Linie vom Arzte für den Arzt geschrieben ist, so hat es doch auch für den modernen Chemiker ein nicht zu unterschätzendes Interesse. Denn die an sich so rätselhaft erscheinenden Reaktionen, welche die „Gifte“ im Organismus hervorrufen, haben sicher, wenigstens zum Teil, nahe Beziehungen zu den Reaktionen, welche wir als katalytische zu bezeichnen pflegen, und welche durch einige der neuesten Zeit angehörende Arbeiten in so neuer Beleuchtung erschienen und in den Vordergrund des Interesses gerückt wurden. Es ist deshalb für den in dieser Richtung arbeitenden Chemiker von größtem Wert, alles, was man über eine Vergiftungserscheinung weiß, so vollständig, sorgfältig und kritisch zusammengestellt zu finden, wie es hier hinsichtlich der Kohlenoxydvergiftung geschehen ist. *F. W. Küster.*

## Zur Konstitution der Platinbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

### III. Mitteilung.<sup>1</sup>

Vor vierzehn Jahren versuchte ich<sup>2</sup> experimentell darzulegen, daß dem 2. Chlorid von REISET die ihm von CLEVE<sup>3</sup> und BLOMSTRAND<sup>4</sup> beigelegte symmetrische Konstitutionsformel  $\text{Cl.a.Pt.a.Cl}$ <sup>5</sup> wirklich zukommt. Hieraus folgte dann, daß das Chlorid von PEYRONE die asymmetrische Formel  $\text{Cl.Pt.a.a.Cl}$  hatte. Andere sind nämlich nach BLOMSTRAND's Theorie nicht möglich.<sup>6</sup> Die Form meines Beweises war jedoch wahrscheinlich nicht glücklich gewählt, und man hat später mehr Hypothesen in demselben sehen wollen, als sich wirklich darin vorfinden. Ich erlaube mir daher, den Beweis in klarerer Gestalt wiederzugeben, so daß es hoffentlich deutlicher ersichtlich wird, was Hypothese und was einfache Konsequenz der gemachten Voraussetzungen ist. Es fragte sich, welche der

<sup>1</sup> Da Professor KLASON mir brieflich mitgeteilt hat, daß er mit seinen, von mir in der II. Mitteilung (*Z. anorg. Chem.* 24, 153) erörterten, geschichtlichen Bemerkungen keineswegs hat sagen wollen, daß BLOMSTRAND seine Theorie der Metallammoniaksalze auf BÖDEKER's Platodiamminchloridformel aufgebaut hat, sondern nur, daß BLOMSTRAND, indem er seine Formel für das genannte Salz aus BERZELIUS' Paarungsformel ableitete, anderes und mehreres in dieselbe hineingelegt hat, als sie nach KLASON's Auffassung wirklich enthält, so erkenne ich gern an, daß mein Protest gegen seine Bemerkungen unter diesen Umständen zwecklos war.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 498 ff.

<sup>3</sup> *Oefersigt af K. Svenske Vet. Akad. Förh.* 1870, 783.

<sup>4</sup> Ebendas. 791.

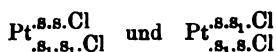
<sup>5</sup> Hier und im folgenden bedeutet a  $\text{NH}_3$ , py Pyridin, s und s<sub>1</sub> verschiedene substituierte Ammoniake.

<sup>6</sup> Vgl. auch *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 497.

zwei Formeln, die symmetrische oder die asymmetrische, dem 2. Chlorid von REISET zukäme. Dafs das asymmetrische Chlorid mit Pyridin und die entsprechende Pyridinverbindung mit Ammoniak dasselbe gemischte Platodiamminchlorid liefern müfste, war selbstverständlich:



Wie das symmetrische sich in dieser Beziehung verhalten würde, war a priori zweifelhaft. Der Versuch zeigte mir aber, dafs sowohl PEYRONE's Chlorid wie REISET's 2. Chlorid sich in dieser Richtung gleich verhielten. PEYRONE's Chlorid gab mit Pyridin und die entsprechende Pyridinverbindung mit Ammoniak dasselbe Platodiamminchlorid. REISET's 2. Chlorid gab ebenfalls mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak dasselbe Platodiamminsalz, aber von dem vorigen ganz verschieden. Daraus schlofs ich, dafs das gemischte Platodiamminchlorid, welches aus dem symmetrischen Chlorid entstand, die Formel  $\text{Pt}_{\text{py.a.Cl}}^{\text{a.py.Cl}}$  haben müfste, weil es sowohl aus  $\text{Pt}_{\text{a.Cl}}^{\text{a.Cl}} + 2\text{py}$ , wie aus  $\text{Pt}_{\text{py.Cl}}^{\text{py.Cl}} + 2\text{a}$  entstand, um so mehr, als viele andere substituierte Ammoniake sich ganz analog verhielten, so dafs allgemein die zwei gemischten Platodiamminchloride



sein sollten.

Alle diese Verbindungen spalteten nun beim Kochen mit Salzsäure 2 Mol. Amin ab unter Bildung von mit REISET's 2. Chlorid analogen Verbindungen. Es fragte sich aber, ob die weggehenden Amine zwei mit einander, oder zwei mit Platin, oder zwei mit Chlor, oder eins mit Platin und eins mit Chlor verbundene waren. Im ersten Falle könnten aus  $\text{Pt}_{\text{s}_1\text{s}_1\text{Cl}}^{\text{s.s.Cl}}$  zwei Verbindungen mit identischen Aminen:  $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{s.s.Cl}}$  und  $\text{Pt}_{\text{s}_1\text{s}_1\text{Cl}}^{\text{Cl}}$ , und aus  $\text{Pt}_{\text{s}_1\text{s}_1\text{Cl}}^{\text{s.s}_1\text{Cl}}$  ebenfalls zwei, aber mit verschiedenen Aminen:  $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{s.s}_1\text{Cl}}$  und  $\text{Pt}_{\text{s}_1\text{s}_1\text{Cl}}^{\text{Cl}}$  entstehen. Dem widerspricht der Versuch: die aus REISET's 2. Chlorid und analogen gebildeten gemischten Platodiamminchloriden liefern allerdings zwei Verbindungen  $\text{Pt.s.s.Cl}_2$  und  $\text{Pt.s}_1\text{s}_1\text{Cl}_2$ , aber die aus PEYRONE's Chlorid und analogen gebildeten nur eine Verbindung  $\text{Pt.s.s}_1\text{Cl}_2$ .

Ebensowenig konnten die weggehenden Amine zwei mit Platin oder zwei mit Chlor verbundene sein, denn dann sollte aus  $\text{Pt}_{\text{s}_1\text{s}_1\text{Cl}}^{\text{s.s.Cl}}$

nur eine Verbindung,  $\text{Pt}_{.s_1}^s \cdot \text{Cl}$ , und aus  $\text{Pt}_{.s_1.s}^{s.s_1} \cdot \text{Cl}$  ebenfalls nur eine, nämlich  $\text{Pt}_{.s_1}^s \cdot \text{Cl} = \text{Pt}_{.s}^{s_1} \cdot \text{Cl}$ , und zwar dieselbe entstehen, was gar nicht mit den Versuchsergebnissen stimmt.

Sind es aber in den gemischten Platodiamminchloriden



eines von den mit Platin und eines von den mit Chlor verbundenen Aminen, welche weggehen, so wird aus dem ersten Salze nur  $\text{Pt}_{.s_1}^s \cdot \text{Cl}$ , aus dem zweiten dagegen sowohl  $\text{Pt}_{.s}^s \cdot \text{Cl}$  wie  $\text{Pt}_{.s_1}^{s_1} \cdot \text{Cl}$  entstehen können, folglich ganz den Versuchsergebnissen entsprechend. Gehen aber die zwei Amine auf die eben genannte Weise, also kreuzweise weg, so wird REISET'S 2. Chlorid notwendig  $\text{Pt}_{.a}^a \cdot \text{Cl}$ , also symmetrisch, folglich PEYRONE'S Chlorid  $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{a.a} \cdot \text{Cl}$ , somit asymmetrisch.

Wie man sieht, enthält das Raisonement nur eine Hypothese, nämlich, daß das aus dem symmetrischen Chlorid entstehende gemischte Platodiamminsalz  $\text{Pt}_{.s_1.s}^{s.s_1} \cdot \text{Cl}$  sei. Aus dieser Voraussetzung ist das Übrige einfache logische Konsequenz.

Aber eben jene Voraussetzung kommt mir bei näherer Überlegung wenig wahrscheinlich vor. Nach derselben sollte die beständigste Verbindung  $\text{Pt}_{.s_2.s_2}^s \cdot \text{Cl}_2$ , welche sich aus den symmetrischen Salzen  $\text{Cl}_s \cdot \text{Pt}_s \cdot \text{Cl}$  und  $\text{Cl}_{s_1} \cdot \text{Pt}_{s_1} \cdot \text{Cl}$  in allen Fällen bildet, selbst asymmetrisch sein, nämlich  $\text{Cl}_{s_1.s} \cdot \text{Pt}_{s_1.s} \cdot \text{Cl}$ . Weit natürlicher würde es sein, daß sich, sowohl wenn  $2s_1$  auf  $\text{Cl}_s \cdot \text{Pt}_s \cdot \text{Cl}$ , wie wenn  $2s$  auf  $\text{Cl}_{s_1} \cdot \text{Pt}_{s_1} \cdot \text{Cl}$  einwirkten, immer eine und dieselbe symmetrische Verbindung  $\text{Cl}_s \cdot \text{Pt}_s \cdot \text{Cl}$  oder  $\text{Cl}_{s_1} \cdot \text{Pt}_{s_1} \cdot \text{Cl}$  bildete, welche von beiden, läßt sich in den einzelnen Fällen nicht a priori entscheiden. Prüfen wir nun, wie oben, an der Hand der Versuche, welche zwei Amine Salzsäure aus den gemischten Platodiamminchloriden



abspaltet. Sind es zwei mit einander verbundene, so werden aus (1):  $\text{Cl}_{s_1} \cdot \text{Pt}_{s_1} \cdot \text{Cl}$  oder  $\text{Cl}_s \cdot \text{Pt}_s \cdot \text{Cl}$  oder beide entstehen, aus (2) dagegen nur  $\text{Cl}_{s_1} \cdot \text{Pt}_{s_1} \cdot \text{Cl} = \text{Cl}_s \cdot \text{Pt}_s \cdot \text{Cl}$ . Das ist eben, was die Versuche ergeben haben. Sind die weggehenden Amine dagegen zwei mit Chlor oder zwei mit Platin oder eins mit Chlor und eins mit Platin verbundene, so kommt man, wie leicht ersichtlich, zu Resultaten, die mit dem Ergebnis der Versuche unvereinbar sind. Die durch Salz-

säure abspaltbaren Amine müssen also, wenn das aus den symmetrischen Chloriden entstehende gemischte Platodiamminchlorid selbst symmetrisch gebaut ist, zwei mit einander verbundene sein. Dann wird aber REISET's 2. Chlorid das asymmetrische, PEYBONE's dagegen das symmetrische. Mit anderen Worten, die von CLEVE und BLOMSTRAND vorgeschlagenen und bisher angenommenen Formeln sind umzutauschen.

Dafs die letztere Auffassungsweise die einfachere ist, ergibt sich schon daraus, dafs nach derselben die sich bei Einwirkung von  $2s_1$  auf  $Cl.s.Pt.s.Cl$  abspielenden Prozesse bei beiden Valenzen des Platinatoms gleich, nach meinen älteren dagegen verschieden sind. Die ältere Auffassung führt außerdem mit sich, dafs die Verbindungen  $X.Pt.s.s_1.Cl$  und  $X.Pt.s_1.s.Cl$  verschieden sind, nach der anderen sind solche Verbindungen identisch, oder richtiger: es ist nur eine solche Verbindung existenzfähig. Das läfst sich nun nicht an den Chloriden selbst ( $X=Cl$ ) prüfen. Die Identität würde nämlich hier am natürlichsten so zu deuten sein, dafs in der That nicht asymmetrische, sondern symmetrische Verbindungen vorlägen. Sind dagegen die zwei Platodiamminchloride, welche nach ihren Darstellungsweisen  $Cl.a.a.Pt.py.a.Cl$  und  $Cl.a.a.Pt.a.py.Cl$  sein sollten, wirklich identisch, dann ist meine ältere Auffassungsweise nicht mehr haltbar.

Dafs nun in der That den genannten zwei Formeln nur eine Verbindung entspricht, habe ich dadurch bewiesen, dafs ich dieselbe sowohl beim Behandeln von COSSA's  $K.Cl.Cl.Pt.py.Cl$  mit Ammoniak, wie auch beim Behandeln von CLEVE's Platomonodiamminchlorid  $Cl.a.a.Pt.a.Cl$  mit Pyridin darstellen konnte. In COSSA's Salz findet sich das Pyridin zwischen Platin und Chlor. In CLEVE's nimmt ein Ammoniak dieselbe Stellung ein. Allerdings habe ich<sup>1</sup> 1894 die Meinung ausgesprochen, dafs Platomonodiamminchlorid nicht, wie CLEVE<sup>2</sup> annahm,  $Cl.a.a.Pt.a.Cl$  wäre, sondern  $Cl.Pt.a.a.a.Cl$  sein könnte. Hierfür sprach, dafs sein Platinchlorürdoppelsalz  $(Pt_2Cl_2)_2$ ,  $PtCl_2$  ist, dann aber auch die von WERNER und MIOLATI<sup>3</sup> gefundene Leitfähigkeit der Lösung. Da aber  $Cl.a.Pt.a.Cl$  jedenfalls eine sehr geringe Leitfähigkeit hat und kein Platinchlorürdoppelsalz bildet, so

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 7, 316 Note.

<sup>2</sup> *Oefversigt af K. Svenske Vet. Akad. Förh.* 1871, 175; *K. Sv. Vet. Akad. Handlingar* 14, Nr. 9, 64 (1872).

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 14, 511.



scheint es ganz natürlich, daß eine Verbindung  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$  sowohl eine den Salzen mit einem elektronegativen Ion entsprechende Leitfähigkeit zeigt, sowie daß ihr Platinchlorürdoppelsalz  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$   $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  zusammengesetzt ist. Was aber bestimmt gegen die Formel  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  spricht, ist eine schöne Arbeit von COSSA,<sup>1</sup> eben von 1894, in der er zeigt, daß Platodiamminchlorid bei passendem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Platomonodiamminchlorid in recht erheblicher Menge bildet, denn daß sich in der stark salzsauren Lösung Ammoniak an die zweigliedrige Ammoniakgruppe in Platodiamminchlorid addieren sollte, ist doch wohl unglaublich. Das gleichzeitig entstehende Platosemidiamminchlorid bildet sich, wie COSSA durch direkte Versuche bewiesen hat, sekundär, durch Wirkung der Salzsäure auf Platomonodiamminchlorid. Da nun unten auf ganz andere Weise dargelegt wird, daß dem Platosemidiamminchlorid die symmetrische Formel zukommt, so wird seine Bildung aus einem Salze  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  in salzsaurer Lösung unverständlich. Ebenfalls gegen die dreigliedrige Ammoniakgruppe im Platomonodiamminchlorid spricht ein Versuch, wo ich gleiche Moleküle Platodiamminchlorid (1 g) und Platosemidiamminchlorid (0.85 g) mit Wasser (50 ccm) mehrere Tage im Wasserbad erhitzte und aus der Lösung mit Kaliumplatinchlorür außer 1.20 g Magnusalz noch 0.70 g Platomonodiammin-Platinchlorür erhielt. Schliesslich scheint es nicht mit der Formel  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  vereinbar, daß das Salz sich sehr leicht mit 1 Mol. Amin zu einem Platodiamminsalz  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  von dem gewöhnlichen Typus vereinigt.

Platopyridintriamminchlorid,  $\text{PtPy}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus Ammoniumplatosemipyridinchlorid. Zur Darstellung von Platosemipyridinsalzen hat COSSA zwei Methoden angegeben, teils Einwirkung von wenig Pyridin auf Kaliumplatinchlorür,<sup>2</sup> teils, und früher, Kochen der wässerigen Lösung vom Platinchlorürdoppelsalze des Pyridins.<sup>3</sup> Ich habe die letztere Art angewandt, welche eine bessere Ausbeute giebt und auch bequemer ist, wenn man statt des reinen Platinchlorürdoppelsalzes von Pyridin einfach äquivalente Mengen von reinem salzsauren Pyridin und Kaliumplatinchlorür verwendet. So erhielt ich aus 13.56 g wasserfreiem Pyridinchlorhydrat, 24.36 g Kaliumplatinchlorür und 230 ccm Wasser bei 12 stündigem Erhitzen

<sup>1</sup> *Atti d. R. Accad. dei Lincei* [5] 3, II, 360 (Rendiconti).

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 2, 189.

<sup>3</sup> *Atti d. R. Accad. dei Lincei* [5] 3, II, 360.

im Wasserbade in einem mit Uhrglas bedeckten Kolben nach Erkalten 6.9 g Platosemidipyridinchlorid (ohne erkennbare Spuren von Platopyridinchlorid) ausgeschieden, während die obenstehende Flüssigkeit auf Zusatz von 7.5 g Platodiamminchlorid einen reichlichen Niederschlag gab, woraus 1.85 g Magnussalz und 14.04 g reines, aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiertes  $\text{Pt}_4\text{Cl}_2$ ,  $(\text{ClPtpyCl})_2$ , in ziemlich großen orangegelben Krystalltafeln gewonnen wurden (gef. 57.03 % Pt, 20.87 Cl; ber. 57.13 % und 20.80). Hieraus wurde das Ammonium-Platosemidipyridinchlorid dargestellt beim Einfiltrieren der warmen Lösung des Platodiamminsalzes in die Lösung der berechneten Menge Ammoniumplatinchlorür. Nach mehrtägigem Stehen, um dem gebildeten Magnussalz Zeit zu vollständigem Ausscheiden zu lassen, wurde filtriert und das Filtrat zuerst im Zug, dann neben Vitriolöl verdunstet. Die Lösung zersetzt sich nämlich teilweise schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade.

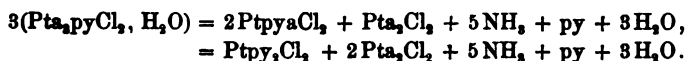
Von dem Ammoniumsalz wurden 4 g in Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniak wenige Minuten im Wasserbade erwärmt, wobei nun sehr schnell eine vollständig farblose Flüssigkeit entstand. Dieselbe, im Zug zur Trockne verdunstet, der Rückstand n möglichst wenig Wasser gelöst, von einer Spur Unreinigkeiten abfiltriert und mit ein paar Tropfen normaler Salzsäure angesäuert, lieferte mit 4 Mafs absolutem Alkohol einen prachtvoll diamantglänzenden, schneeweissen Niederschlag aus mikroskopischen, äusserst dünnen rhombischen Tafeln von sehr nahe 60° bestehend. Der Niederschlag wurde, nach Stehen in kaltem Wasser, mit Weingeist von 90° Tr. (worin er jedoch nicht ganz unlöslich ist) salmiakfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3.27 g (Rechn. 4.15). Das Salz verliert nur schwache Spuren in 48 Stunden neben Vitriolöl, auch nur äusserst wenig bei mehrstündigem Verweilen bei 97°; erst etwas über 100° beginnt es erheblich an Gewicht zu verlieren, aber unter gleichzeitiger Zersetzung (vgl. unten). Jedoch kann nach den Analysen nicht bezweifelt werden, dafs das Salz 1 Mol. Wasser hält.

0.3495 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0.1645 g Pt und 0.2438 g AgCl.

$\text{Pt}_4\text{pyCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ :	Rechnung:	Gefunden:
Pt 195	47.10	47.09
2Cl 71	17.26	17.15

Für wasserfreies Salz würden sich 49.24 und 17.93 berechnen. Vgl. auch die Analyse S. 361.

Bei 120° verliert das Salz 17.5 % an Gewicht unter Hinterlassung eines schön blafsgelben Pulvers, dann nicht mehr in 24 Stunden bei 130°. Es gehen dabei sowohl Wasser wie Ammoniak und Pyridin weg. Wenn der noch heisse Rückstand nicht mehr nach Pyridin riecht, ist der Gewichtsverlust konstant. Der Gewichtsverlust (Rechn. 17.55 %) entspricht den Gleichungen:



Doch ist die Menge, welche sich nach der letzten Gleichung zersetzt, verhältnismässig gering. Der Rückstand löste sich leicht bei Erwärmen mit Ammoniak zur farblosen Flüssigkeit, die im Zug eine weisse Salzmasse hinterliess. Die konzentrierte Lösung derselben, mit ein paar Tropfen normaler Salzsäure versetzt, gab mit 3 Vol. absolutem Alkohol einen Niederschlag von kleinen Nadeln (A), die, mit 90 %igem Weingeist gewaschen, an der Luft getrocknet, in Wasser gelöst und mit Kaliumplatinchlorür bis zur deutlichen, aber schwachen Braunfärbung der Lösung versetzt, sogleich fast reines, grünes Magnussalz abschied (gef. 64.67 % Pt; Rechn. 65.00). Das Filtrat von diesem Magnussalz gab mit mehr Kaliumplatinchlorür beim Stehen nur einen spärlichen Niederschlag von karmesinrotem Salz,  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. unten). Das weingeistige Filtrat vom Salz A wurde im Zug zur Trockne verdunstet. Der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und mit Kaliumplatinchlorür bis zur schwachen Braunfärbung der Lösung versetzt, schied ein graugrünes Magnussalz ab, und die hiervon filtrierte Flüssigkeit lieferte mit mehr Kaliumplatinchlorür nach kurzem Stehen einen reichlichen, prachtvoll glänzenden karmesinroten Niederschlag von  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. unten). Das graugrüne Magnussalz enthielt nur 59.72 % Pt und 21.70 % Cl, aber beim Behandeln mit heissem, salzsaurem Wasser wurde das Salz auf dem Filtrum rein grün, während das Filtrat beim Erkalten das chamoisfarbene Platinchlorürdoppelsalz von Platopyridinamminchlorid  $\beta^1$  abschied, welches nach der Zusammensetzung des graugrünen Magnussalzes etwa die Hälfte desselben betragen hatte. Hiermit ist das Vorhandensein von  $\text{Pt}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtpyaCl}$  und  $\text{Ptpy}_2\text{Cl}_2$  in dem obigen blafsgelben Rückstande bewiesen.

Erhitzt man 2 g des Salzes  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  mehrere Stunden mit halbkonzentrierter Salzsäure im Wasserbad in einer mit einem

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 515.

Uhrglas bedeckten Flasche, die durch die heisse Lösung fast ganz gefüllt wird, so findet man nach dem Erkalten ein deutliches Gemenge abgeschieden, nämlich teils citrongelbe Prismen von  $\text{PtpyaCl}_2$ ,<sup>1</sup> teils weifsgelbes, kleinkrystallinisches Platosamminchlorid. Das gewaschene, lufttrockne Gemenge wog 1.25 g und hielt 57.91 % Pt, somit etwa gleiche Moleküle der zwei Verbindungen (Rechn. 58.16), und gab in Übereinstimmung hiermit, nach dem Auflösen in warmem, verdünntem Ammoniak durch fraktionierte Fällung der ammoniakfreien, schwach angesäuerten Lösung mit Kaliumplatinchlorür, zuerst einen reichlichen Niederschlag von gewöhnlichem Magnussalz, danach etwa gleichviel des karmesinroten  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. unten) in langen glänzenden Nadeln.

Die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  liefert mit Kaliumplatinchlorür sofort, die verdünntere erst beim Stehen ein glänzendes, karmesinrotes Magnussalz aus flachen, schwach dichroitischen Nadeln (|| bläulich-karmesin, + grünlich-grau). Dasselbe ist für ein Magnussalz verhältnismässig leicht löslich. Aus der Mutterlange scheidet es sich beim Stehen in deutlichen Krystallen ab, rechteckige und quadratische Tafeln, schon mit blofsem Auge als solche erkennbar. Aus salzsaurem Wasser kann es umkrystallisiert werden, reines zersetzt in der Hitze teilweise. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne etwa 1 % hygroscopisches Wasser, zwischen 100 und 108° geht 1 Mol. Wasser sehr langsam weg. Dabei werden die Krystalle matt, bleiben jedoch rot, aber bei 115° werden sie jetzt ohne weiteren namhaften Gewichtsverlust chamoisgelb und sind nun in ein Gemenge von  $\text{PtpyaCl}_2$  und  $\text{Pta}_2\text{Cl}_2$  verändert. Erhitzt man sogleich auf 115°, entweicht das Wasser schnell.

0.3121 g (neben Vitriolöl getrocknet) gaben nach Schmelzen mit Soda 0.1792 g Pt und 0.2653 g AgCl.

1.2415 g (desgl.) verloren bei 108° sehr langsam 0.0325 g, dann bei 115° in 24 Stunden noch 0.0007 g.

$\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ , $\text{PtCl}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ :	Rechnung:	Gefunden:
2 Pt 390	57.37	57.42
4 Cl 142	20.88	21.02
$\text{H}_2\text{O}$ 18	2.65	2.67

Wie man sieht, verhält sich das Platodiamminsalz  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  so eigentümlich, daß es sehr leicht zu identifizieren ist. Ich kann mich daher kurz fassen betreffend des aus Platomonodiammin-

<sup>1</sup> Ebendas. 510—511 und unten S. 361.

chlorid dargestellten Salzes. Das Platomonodiamminchlorid habe ich aus seinem Platinchlorürdoppelsalz mittels der berechneten Menge Platodiamminchlorid nach der vorzüglichen, von Cossa<sup>1</sup> angegebenen Weise dargestellt. Um daraus  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  darzustellen, erwärmt man das Platomonodiamminchlorid mit überschüssigem, wässrigem Pyridin im Wasserbade, bis eine kalte und verdünnte Probe der Lösung, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Kaliumplatinchlorür nicht mehr Platomonodiamminchlorid-Platinchlorür abscheidet. Das Platinchlorürdoppelsalz des gemischten Platodiamminsalzes wird nämlich in verdünnter Lösung nicht, oder doch erst nach mehrstündigem Stehen gefällt. Dann wird die farblose Lösung in Zug gestellt, bis aller Pyridingeruch verschwunden, die ganz konzentrierte Lösung mit ein paar Tropfen normaler Salzsäure angesäuert und dann mit 4—5 Vol. absolutem Alkohol gefällt, wobei sich  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  ganz wie oben (S. 358) abscheidet. Im äusseren gleicht es vollständig obigem, aus Ammonium-Platosemipyridinchlorid dargestelltem. Es hat die richtige Zusammensetzung (gef. 47.07 % Pt, 17.17 % Cl; Rechn. 47.10 und 17.26), verliert bei 120° 17.5 % an Gewicht und wird dabei schön blafs gelb; es liefert mit Kaliumplatinchlorür ein verhältnismässig lösliches, karmesinrotes, in flachen glänzenden Nadeln krystallisierendes Magnussalz, das bei 115° 2.7 % verlor und dabei chamoisgelb wurde.

Auch aus den grossen hellgelben Nadeln,  $\text{PtpyaCl}_2$ , welche, wie ich früher<sup>2</sup> zeigte, aus Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  durch Erhitzen mit Salzsäure bei Luftabschluss entstehen, erhält man beim Kochen mit verdünntem Ammoniak u. s. w. dasselbe Platodiamminsalz,  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ , mit allen angeführten Eigenschaften, und zwar ist dies die leichteste Art, dasselbe darzustellen. Zu dem Zwecke wurden 15 g Platosemidipyridinchlorid<sup>3</sup> in verdünntem Ammoniak im Wasserbade unter häufigem Schütteln gelöst, die klare Flüssigkeit in den Zug gestellt, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden, auf 100 ccm gebracht, in eine Flasche von 300 ccm gegossen und mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Darauf wurde die Flasche mit halbkonzentrierter Salzsäure fast gefüllt, mit einem Uhrglase bedeckt und 6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei sich schon in der Hitze grosse hellgelbe Nadeln von  $\text{PtpyaCl}_2$

<sup>1</sup> *Atti d. R. Accad. dei Lincei* [5] 3, II, 360 (Rendiconti).

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 510.

<sup>3</sup> *Ebendas.* 504.

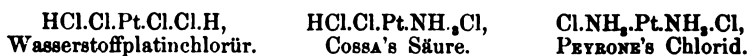
reichlich abschieden, deren Menge beim Erkalten zunahm. Nach 24 Stunden wurde die Mutterlauge in eine andere Flasche übergossen und wieder bei Luftabschluss erhitzt. Das mit Weingeist von 96° Tr. säurefrei gewaschene Salz wog im ganzen 11.3 g (Rechn. 12.8) und lieferte 10.8 g reines  $\text{Ptpya}_3\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  (Rechn. aus 11.3 g  $\text{PtpyaCl}_3 = 12.92$  g).

Dafs, wie es nun bewiesen ist, von den zwei theoretisch möglichen Verbindungen



nur eine existenzfähig ist — welche, wissen wir nicht, und brauchen es in diesem Zusammenhange auch nicht zu wissen — dies ist mit meiner älteren Auffassung nicht vereinbar, die durch die Formel:  $\text{Pt. py.a.Cl.}$   $\text{a.py.Cl.}$  eben voraussetzt, dafs die Ammingruppen bei den zwei Valenzen des Platinatoms auf verschiedene Weise gebunden seien, dagegen es wird von meiner neueren, welche auch sonst wohl wahrscheinlicher erscheint, eben gerade verlangt. Weil aber dann, wie oben (S. 356) gezeigt, REISER's 2. Chlorid  $\text{Cl.Pt.a.a.Cl.}$  wird, also die asymmetrische Formel bekommt, welche man sonst PEYRONE's Chlorid zuschrieb, so würde ich dennoch gezögert haben, meine neue Auffassungsweise zu veröffentlichen, wenn nicht in den späteren Jahren gerade Thatsachen bekannt geworden wären, welche unten vervollständig sind, und welche direkt zeigen, dafs PEYRONE's Chlorid die symmetrische Verbindung ist.

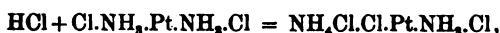
Aus dem Verhalten der Platosemiamminsalze von COSSA folgt, besonders auch nach den in meiner letzten Arbeit<sup>1</sup> mitgeteilten Versuchen, dafs die entsprechende Säure eine intermediäre Verbindung zwischen Wasserstoffplatinchlorür und PEYRONE's Chlorid darstellt: sie ist zur Hälfte Wasserstoffplatinchlorür, zur Hälfte PEYRONE's Chlorid:



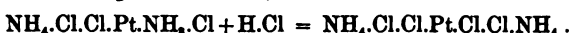
Das Platodiammin- und das Silbersalz von COSSA's Säure sind sehr schwer löslich, ganz wie MAGNUS' Salz und Silberplatinchlorür. Fast alle anderen Salze, sowohl von Wasserstoffplatinchlorür wie von

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 24, 174 ff.

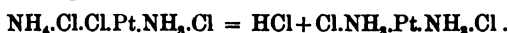
Cossa's Säure, sind leicht löslich. Andererseits liefert PEYRONE's Chlorid (aber nicht REISER's 2. Chlorid) mit Salzsäure Cossa's Ammoniumsalz:



und bei längerer Einwirkung oder Anwendung von stärkerer Säure entsteht Ammoniumplatinchlorür, indem

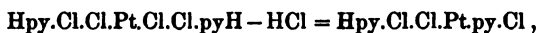


Umgekehrt giebt Cossa's Kaliumsalz beim Kochen mit Salmiak- oder einfacher Cossa's Ammoniumsalz beim Kochen der wässerigen Lösung unter Abspaltung von Salzsäure PEYRONE's Chlorid:

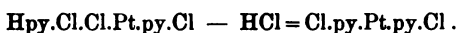


Alles dies läßt sich kaum verstehen aufser bei der Annahme, das PEYRONE's Chlorid die symmetrische Formel hat.

Ebenso hat COSSA<sup>1</sup> gezeigt, das das Platinchlorürdoppelsalz von Pyridin beim Erhitzen der wässerigen Lösung zuerst ein 1 Mol. Salzsäure verliert unter Bildung vom Pyridinsalze des Platosemipyridinchlorids:

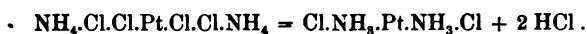


und das bei längerem Erhitzen noch 1 Mol. Salzsäure weggeht unter Bildung von dem mit PEYRONE's Chlorid analogen Pyridinsalz:

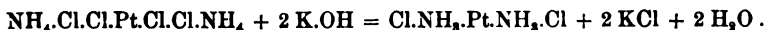


Auch hier müßte man mit der gewöhnlichen Formel für das letztgenannte Salz,  $\text{Cl.Pt.py.py.Cl}$ , Umlagerungen annehmen.

Ganz analog habe ich gefunden, das Ammoniumplatinchlorür, nach mehrtägigem Erhitzen mit 25 Thl. Wasser in geschlossenem Rohre auf etwa 140°, beim Erkalten PEYRONE's Chlorid in nicht geringer Menge abscheidet. Auch das deutet auf die symmetrische Verbindung für das genannte Chlorid:



Schon PEYRONE selbst<sup>2</sup> fand ja übrigens, das sein Chlorid aus Ammoniumplatinchlorür beim Behandeln mit Kalilauge in der Kälte entsteht, wobei der Prozeß ebenfalls am einfachsten verstanden wird bei der Annahme, das die Kalilauge einfach 2 Mol. Salzsäure wegnimmt, was ebenfalls zur symmetrischen Formel führt:



<sup>1</sup> *Atti R. Accad. dei Lincei* [5] 2, II, 332 (Rendiconti. 1899).

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 61, 180.

Wenn dagegen COSSA<sup>1</sup> angiebt, daß das trockne Platinchlorürdoppelsalz von Pyridin bei 130° unter Verlust von 2 HCl ebenfalls in Platosemidipyridinchlorid übergeht, so kann ich hier nicht ganz einig mit meinem berühmten Kollegen sein. Indessen sind seine Ausdrücke auf diesem Punkte nicht vollständig klar: „Qualunque sia il modo, col quale è preparato (ebollizione della soluzione acquosa o riscaldamento à 130° del cloroplatinito di piridina), il composto presenta sempre gli stesse caratteri. Esso è una materia di color giallo citrino a struttura cristallina, quasi insolubile nell'acqua fredda poco solubile a caldo ed affatto insolubile nel alcool.“ Ob aber beide Produkte beim Behandeln mit Ammoniak dasselbe Platopyridinamminchlorid liefern, scheint COSSA nicht untersucht zu haben. Daß das auf nassem Wege gebildete ausschließlicly Platopyridinamminchlorid  $\alpha^2$  liefert, dadurch charakterisiert, daß es durch absoluten Alkohol nicht gefällt wird, und daß es mit Kaliumplatinchlorür ein karmesinrotes, in langen, flachen Nadeln krystallisierendes Platinchlorürdoppelsalz liefert, hat COSSA bewiesen und habe ich vollständig bestätigt gefunden.<sup>3</sup> Ebenfalls habe ich genau wie COSSA gefunden, daß das Platinchlorürdoppelsalz des Pyridins bei 130° in 10 bis 12 Stunden 2 Mol. HCl verliert (gef. 14.59 u. 14.61%; Rechn. 14.69) unter Hinterlassung gelber Pseudomorphosen von den von ihm genannten Eigenschaften. Beim Lösen dieses Rückstandes in Ammoniak entsteht aber ein Gemenge von Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  und  $\beta$ , das erste wie oben charakterisiert, das letzte<sup>4</sup> durch absoluten Alkohol fällbar, und ein chamoisfarbenes nadeliges Platinchlorürdoppelsalz bildend. Es entsteht somit aus  $(\text{Hpy})_2\text{PtCl}_4$  bei 130° ein Gemisch von den dem Chlorid von PEYRONÉ und dem 2. Chlorid von REISER entsprechenden Pyridinsalzen, und zwar lieferten wiederholte Versuche die zwei Salze in etwa der gleichen Menge.

Wieviel sich beim Zersetzen auf trockenem Wege von dem einen und von dem anderen Salz bildet, hängt von der Beschaffenheit des Amins ab. So fand ich, daß bei 100° getrocknetes Ammoniumplatinchlorür erst bei 140 bis 150° sich erkennbar zu zersetzen anfängt, und erst bei 170° (in Kohlensäure) wird der Gewichtsverlust erheblich (2 bis 3% in 24 Stunden), dann sinkt er nach etwa

<sup>1</sup> l. c. 334—335.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 510.

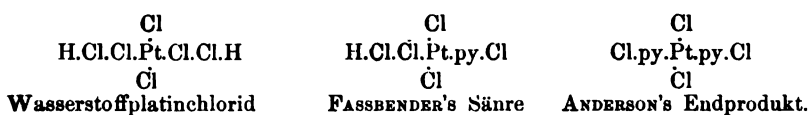
<sup>3</sup> Vergl. oben S. 358.

<sup>4</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 513.

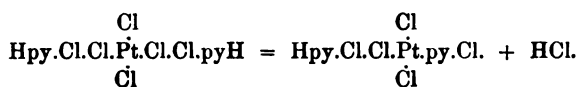


einer Woche plötzlich zu 0.2 bis 0.3 % täglich. Dies letztere rührt von einer geringen tiefergehenden Zusetzung her, welche übrigens während der ganzen Erhitzung stattzufinden scheint. Wenn der gesamte Verlust etwa 24% beträgt (Rechn. für 2HCl. = 19.57), ist der Rückstand graugelb, läßt beim Auskochen mit Wasser 5 bis 6% (vom Gewicht des Salzes) an Platin, während das Filtrat beim Erkalten blaufgelbes Platosamminchlorid abscheidet, durch seine Schwerlöslichkeit, durch seine Krystallform unter dem Mikroskop und durch Umwandlung in GERHARDT'S Chlorid (citrongelbe, quadratische Pyramiden mit sehr hervortretendem Pinakoid) hinreichend charakterisiert. Beim Auskochen des ursprünglichen Rückstandes mit wässerigem Pyridin u. s. w. zeigt sich, daß auch, jedoch in sehr untergeordneter Menge, Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  gebildet worden war. Daß  $\beta$ -Salz war das bei weitem überwiegende. Es muß ausdrücklich bemerkt werden, daß REISET'S 2. Chlorid hier nicht ein Umbildungsprodukt von ursprünglich entstandenem Chlorid PEYRONE'S ist. Denn ein direkter Versuch lehrte, daß letzteres bei 48stündigem Erhitzen auf 170° nur eine fast unwägbare Spur von Reduktion zeigt, sonst aber infolge Löslichkeit, Farbe und Chlorierung zu CLEVE'S Chlorid ganz unverändert bleibt.

Wie COSSA'S Säure nach dem Vorhergehenden zweifellos zur Hälfte Wasserstoffplatinchlorür, zur Hälfte PEYRONE'S Chlorid ist, ist die Säure, welche FASSBENDER und WERNER<sup>1</sup> in dem Zwischenprodukt ANDERSON'S,<sup>2</sup> erkannt haben, sicherlich eine intermediäre Verbindung zwischen Wasserstoffplatinchlorid und dem symmetrischen Chloroplatinpyridinchlorid, also:



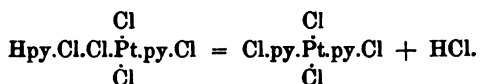
ANDERSON'S Zwischenprodukt ist das Pyridinsalz von FASSBENDER'S Säure und entsteht ganz analog mit dem Pyridinsalz von COSSA'S Wasserstoffplatosemipyridinchlorid bei kürzerem Kochen von dem Platinchloriddoppelsalz des Pyridins mit Wasser:



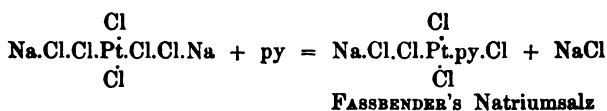
<sup>1</sup> Untersuchungen über die ANDERSON'Sche Reaktion, St. Gallen, 1896; *Z. anorg. Chem.* 15, 124.

<sup>2</sup> *Proc. R. Soc. Edinb.* III, 309; *Ann. Chem. Pharm.* 96 (1855), 200.

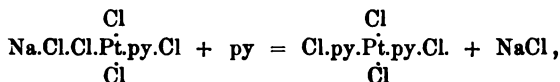
Bei längerem Kochen geht noch 1 Mol. Salzsäure weg unter Bildung von ANDERSON'S Endprodukt:



Was aber ANDERSON'S Endprodukt eigentlich ist, darauf haben WERNER und FASSBENDER kein Gewicht gelegt. Nach der Bildungsweise muß es, wie schon BLOMSTRAND<sup>1</sup> zeigte, das symmetrische Chloroplatinpyridinchlorid sein, und darauf deutet auch bestimmt, daß FASSBENDER beim Erhitzen des Salzes mit Salzsäure das Platinchloriddoppelsalz von Pyridin zurückbilden konnte. COSSA<sup>2</sup> schließt, daß da sich beim Kochen von (Hpy)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Wasser ein Platosemidipyridinchlorid bildet, so muß analog ANDERSON'S Endprodukt, das sich beim Kochen von (Hpy)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Wasser bildet, wahrscheinlich Chloroplatinsemidipyridinchlorid (also CLEVE'S, nicht GERHARDT'S Chlorid entsprechend) sein. Auch die von BALBIANO<sup>3</sup> beim Kochen von Natriumplatinchlorid mit Pyridin dargestellte, wie ANDERSON'S Endprodukt zusammengesetzte Verbindung, die sicherlich entsteht, indem



und



sowie FASSBENDER'S aus seinem Kaliumsalz und Pyridin dargestellte Ptpy<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> zeigen ja in ihren Bildungsweisen die vollständigste Analogie mit PEYRONE'S Chlorid (aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub>, PEYRONE, oder aus K.Cl.Cl.Pt.a.Cl und NH<sub>3</sub>, COSSA). Indessen muß dazu bemerkt werden, daß zunächst alle diese Bildungsweisen — die Identität von BALBIANO'S und FASSBENDER'S Salze mit ANDERSON'S Endprodukt vorausgesetzt — eben zur symmetrischen Formel des Salzes führen, so daß, wenn faktisch dargethan wird, daß ANDERSON'S, BALBIANO'S und FASSBENDER'S Salze mit CLEVE'S und nicht mit GERHARDT'S Chlorid analog sind, hieraus von neuem folgt, daß

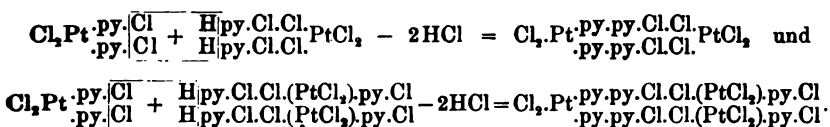
<sup>1</sup> *Chemie der Jetztzeit*, 409 unten.

<sup>2</sup> *Atti R. d. Acc. dei Lincei*, [5] 2, 11, 335 (Rendiconti).

<sup>3</sup> Ebendasselbst [5] 1, 11, 366.

CLEVE's und folglich auch PEYRONE's Chlorid symmetrisch gebaut ist. Dazu kommt aber noch, daß ANDERSON's Endprodukt noch zwei ganz andere Verbindungen darstellen kann, nämlich das Chloroplatindipyridinchlorid-Platinchlorid,  $\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot\text{py}\cdot\text{py}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot\text{PtCl}_2$ , und das Chloroplatindipyridinsalz von FASSBENDERS's Säure, also:

$\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot\text{py}\cdot\text{py}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot(\text{PtCl}_2)\cdot\text{py}\cdot\text{Cl}$  und daß ANDERSON's Darstellungsweise (sowie auch BALBIANO's und FASSBENDER's) damit unschwer zu vereinigen wäre:



Um die Frage nach der Konstitution von ANDERSON's Endprodukt, die somit weniger einfach ist, als man bisher annahm, aufzuklären, habe ich daher alle vier Verbindungen synthetisch dargestellt und sie mit der nach ANDERSON's Weise dargestellten verglichen.

1. Chloroplatindipyridinchlorid-Platinchlorid,  $\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot\text{py}\cdot\text{py}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot\text{PtCl}_2$ . Zur Darstellung löst man 1 g Platodipyridinchlorid<sup>1</sup> in wenig kaltem Wasser, versetzt mit 50 ccm Chlorwasser, läßt es in verschlossener Flasche im Dunkeln etwa eine Stunde stehen, filtriert, wo nötig, in eine Flasche, fügt dann wenig mehr als 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid in 10% iger Lösung hinzu und läßt die verschlossene Flasche 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Es haben sich dann prachtvoll glänzende, orangerote Prismen von Centimeterlänge und Millimeterdicke abgeschieden. Nicht selten sind sie unter nicht ganz geraden Winkeln kreuzweise verwachsen. Beim Waschen mit kaltem Wasser werden sie oberflächlich etwas matt, daher sie trocken gesogen und mit Weingeist gewaschen wurden. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0.4324 g (24 St. neben Vitriolöl getr.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0.1703 g Pt und 0.5000 g AgCl.

		Rechnung	Gefunden.
2 Pt	390	39.39	39.39
8 Cl	284	28.61	28.69.

2. Chloroplatindipyridinchlorid-Chloroplatinsemipyridinchlorid,  $\text{Cl}_2\text{Pt}\cdot\text{py}\cdot\text{py}\cdot\text{Cl}\cdot\text{Cl}\cdot(\text{PtCl}_2)\cdot\text{py}\cdot\text{Cl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Aus Kaliumplatosemi-

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 33, 507.

pyridinchlorid und einer kalten Lösung von Platodipyridinchlorid wird, wie COSSA<sup>1</sup> angiebt,  $\text{Pt.py}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pt.py.Cl}$  in fast theoretischer Menge, aber in sehr kleinen Krystallen gefällt. Das reingewaschene Salz, wurde mit Wasser angerührt in eine Flasche gebracht, Chlor bis zur Sättigung eingeleitet und die verschlossene Flasche unter zeitweiligem Schütteln hingestellt. Nach einigen Stunden begann in dem weißgelben Pulver eine Ausscheidung von scharlachroten, schon dem bloßen Auge erkennbaren kurzen, dicken Prismen und Tafeln, deren Menge in Verlauf von einigen Tagen erheblich zunahm. Doch gelang es nicht, selbst bei langem Stehen, alles in dieser Gestalt zu erhalten. Durch Schlemmen mit kaltem Wasser, worin das rote Salz ganz unlöslich zu sein scheint, war dasselbe leicht von noch rückständigem, weißgelbem Pulver zu trennen. • Neben Vitriolöl verlor das lufttrockne Salz nur Spuren. Nach der Analyse hält das so getrocknete  $2\text{H}_2\text{O}$ .

0.3252 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.1250 Pt und 0.3638 AgCl.

		Rechnung	Gefunden
3 Pt	585	38.46	38.44
12 Cl	426	28.01	27.68.

Die Salze 1. und 2. sind von ANDERSON's sehr kleinen schwefelgelben Krystallen ganz verschieden.

3. Chloroplatinsemidipyridinchlorid,  $\text{Cl}_2\text{Pt.py}_2\text{Cl}_2$  (dem Chlorid von CLEVE entsprechend) kann aus Platosemidipyridinchlorid durch Chlorierung erhalten werden. Löst man 1 g Platosemidipyridinchlorid in 6—700 ccm siedendem Wasser und versetzt mit einem Gemisch von Salzsäure und etwas mehr als die richtige Menge Kaliumpermanganat, so wird sogleich ein hellgelber Niederschlag unter Entfärbung der Lösung erhalten. Das Ganze erhitzte ich noch 24 Stunden im Wasserbad um gröfsere Krystalle zu erhalten, aber nach Erkalten war das Salz noch anscheinend unkrystallinisch. Bei 150facher Vergröfserung zeigte es sich eben nur krystallinisch, aber die für ANDERSON's Endprodukt charakteristischen Formen (s. u. S. 369) wurden gar nicht beobachtet. Dagegen sind die häufig kreuzweise verwachsenen, stark doppeltbrechenden Krystalle, welche sich aus einer siedenden Lösung von Platosemidipyridinchlorid auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid bilden, dem Salze ANDERSON's, wenn

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 2, 191.

auch nicht ganz, so doch ziemlich ähnlich. Da ich zuerst<sup>1</sup> diesen Niederschlag beobachtete, war ich am nächsten geneigt, in ihm ein Doppelsalz von Platosemidipyridinchlorid mit Platinchlorid zu sehen. Bei Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe habe ich jedoch gefunden, daß der Bildungsvorgang des Salzes eine Chlorierung ist. Einmal ist nämlich der Niederschlag  $\text{Ptpy}_2\text{Cl}_4$  zusammengesetzt (gef. in dem neben Vitriolöl getrockneten 39.34% Pt und 28.51 Cl; Rechn. 39.39 und 28.69). Dann aber wurde die Lösung bei dem Proceß (der hier bei längerem Erhitzen in einer Flasche im Wasserbade geschah) sichtbar dunkler, und erhielt schließlich so viel Wasserstoffplatinchlorür, daß sie auf Zusatz von Platodiamminchlorid unter reichlicher Abscheidung von Magnussalz fast entfärbt wurde.

4. Chloroplatinpyridinchlorid,  $\text{Cl}_2\cdot\text{Pt}\cdot\text{py}_2\cdot\text{Cl}_2$  (dem Chlorid von GERHARDT entsprechend). Die farblose Lösung von 3 g Platosemidipyridinchlorid in heißem wässerigen Pyridin wird in Zug gestellt, bis fast aller Pyridingeruch verschwunden, die gebildete Lösung von Platodipyridinchlorid dann mit Salzsäure übersättigt und mit etwas mehr als der nötigen Menge Kaliumpermanganatlösung versetzt. Wenn jetzt reichlich konz. Salzsäure zugefügt und das Ganze einige Stunden im Wasserbade erwärmt wird, so erhält man 3.32 g der gesuchten Verbindung (Rechn. 3.50), die bei 150facher Vergrößerung eben krystallinisch erscheint und schon früher analysiert wurde.<sup>2</sup>

5. ANDERSON'S Endprodukt habe ich dargestellt bei 24 stündigem Erhitzen im Wasserbad von 3 g  $(\text{Hpy})_2\text{PtCl}_6$  mit 200 ccm Wasser in einer Flasche mit aufgelegtem Uhrglas. Nach Auswaschen und Lufttrocknen wog der schön schwefelgelbe, deutlich krystallinische Niederschlag 2.35 g (Rechn. 2.61) und zeigte bei 150facher Vergrößerung fast ausschließlich glänzende, kurze, gerade abgeschnittene, sechsseitige, stark doppeltbrechende Prismen. Nicht selten waren sie staurolithähnlich verwachsen, doch nicht unter geraden Winkeln.

6. BALBIANO'S Salz erhielt ich genau nach seiner Vorschrift, nämlich durch halbstündiges Erhitzen der gemischten Lösungen von 1.2 g Pyridin in 500, und 3.442 g trockenem Natriumplatinchlorid in 30 ccm Wasser. Ausbeute 3.25 g (Rechn. 3.75). Von der nämlichen Farbe wie ANDERSON'S Salz, aber nicht so deutlich krystallinisch. Ab und zu trifft man unter dem Mikroskop ähnliche Formen wie

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 33, 506.

<sup>2</sup> l. c. 509.

die des letzteren. Am häufigsten sind jedoch verästelte Aggregate undeutlicher Nadeln. Bei 24 stündigem Erhitzen mit 200 ccm Wasser und 12 g normaler Salzsäure, was etwa dem Säuregrad der Flüssigkeit entspricht, in welcher sich mein Präparat von ANDERSON'S Endprodukt gebildet hatte, wurde die Ähnlichkeit von BALBIANO'S Salz mit ANDERSON'S allerdings gröfser, doch keineswegs auffallend. Beide Salze sind in kaltem Wasser so schwerlöslich, dafs damit geschütteltes Wasser durch Silbernitrat nicht getrübt wird.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs ANDERSON'S Endprodukt allerdings von 1. und 2. verschieden ist, aber dafs, um dasselbe mit 3. oder 4. zu identifizieren, andere und entscheidendere Beweise nötig sind. Da diese beiden ebenso wie ANDERSON'S Salz in kaltem Wasser fast absolut unlöslich und in heifsem jedenfalls äufserst schwerlöslich sind, lassen Fällungsreaktionen sich kaum mit Erfolg anwenden. Dagegen habe ich versucht, ANDERSON'S und BALBIANO'S Salze so wie Chloroplatinsemidipyridinchlorid zu reduzieren und in der That aus allen drei Platosemidipyridinchlorid erhalten, das mit Sicherheit identifiziert werden kann. Die Richtigkeit von COSSA'S Analogieschluss ist dadurch bewiesen.

Die Reduktion läfst sich auf verschiedene Weise ausführen.

1. 0.502 g von ANDERSON'S Endprodukt wurden mit 15 ccm einer 5%igen Lösung von Natriumthiosulfat unter häufigem Umrühren mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, bis die obenstehende Lösung eine ganz schwach rötlichgelbe Farbe annahm. Hierdurch wurde das Salz blasser und änderte seine Krystallform. Das ausgewaschene Salz war jetzt Platosemidipyridinchlorid. Es löste sich bei Erwärmen mit verdünntem Ammoniak, und nur sehr wenig Schwefelplatin blieb in braunen Flocken zurück. Die farblose ammoniakalische Lösung hinterliefs im Zug eine farblose, krystallinische Salzmasse, deren konz. Lösung selbst durch 4 bis 5 Vol. absoluten Alkohol nicht gefällt wurde. (Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  wird nicht durch Alkohol gefällt.)<sup>1</sup> Nach Verdunsten des Weingeistes im Zug wurde die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, dann reichlich verdünnte Salzsäure zugesetzt und das Ganze in eine heifse Lösung von Kaliumplatinchlorür gegossen, wo sich sehr bald centimeterlange karmesinrote Nadeln des Doppelsalzes von Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  mit Platinchlorür abschieden. Von denselben lieferten:

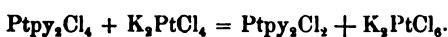
<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 33, 510.

0.3068 g nach Schmelzen mit Soda 0.1648 g Pt = 53.71% und 0.2444 g AgCl = 19.58% Cl (Rechn. 53.87 u. 19.61).

Dafs das Natriumthiosulfat nur 2 Atome Chlor von ANDERSON'S Endprodukt weggewonnen hatte, wurde dargethan durch Fällung des Filtrates von gebildetem Platosemidipyridinchlorid in der Hitze mit Silbernitrat, Auswaschen des Schwefel- und Chlorsilbers, Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure, bis fast alles Schwefelsilber gelöst, Auflösen des Rückstandes in Ammoniak, wo das rückständige Schwefelsilber zurückblieb, und Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure. So wurden 0.2976 g AgCl erhalten (2 Mol. = 0.2912 g).

Aus BALBIANO'S Salz sowie aus veritablem Chloroplatinsemidipyridinchlorid habe ich genau wie beschrieben dasselbe karmesinrote Platinchlorürdoppelsalz von Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  in reichlicher Menge erhalten, und zwar ohne gleichzeitige Bildung erkennbarer Spuren vom  $\beta$ -Salze.

2. Auch mittels Kaliumplatinchlorür läfst sich ANDERSON'S Endprodukt zu Platosemidipyridinchlorid reduzieren. Dabei findet der umgekehrte Prozeß statt von dem, nach welchem es oben (S. 369) gebildet wurde:



0.5 g von ANDERSON'S Salz wurden 8 Stunden im Wasserbad mit 2 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und 25 ccm Wasser in einer mit Uhrglas bedeckten Flasche erhitzt. Das Ungelöste war auch hier heller geworden und enthielt Spuren von freiem Platin, wobei zu erinnern ist, dafs Kaliumplatinchlorür, bei langem Kochen seiner wässerigen Lösung, sich teilweise so zersetzt:



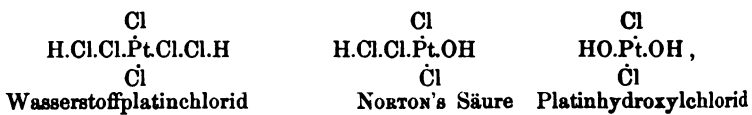
Der Rückstand, einigemal mit heifsem Wasser gewaschen und dann wie oben in heifsem verdünnten Ammoniak gelöst, lieferte ganz wie oben das karmesinrote Platinchlorürdoppelsalz von Platopyridinamminchlorid  $\alpha$  in reichlicher Menge.

3. Dagegen wird das dem Chlorid von GERHARDT entsprechende Chloroplatinpyridinchlorid,  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{py}_2 \cdot \text{Cl}_2$  durch Natriumthiosulfat nur sehr langsam reduziert. Aber stellt man es in verschlossener Flasche ein paar Tage mit der eben nötigen Menge Schwefelwasserstoffwasser unter häufigem Schütteln hin, so entsteht allerdings etwas Schwefelplatin, aber doch hauptsächlich das dem zweiten Chlorid

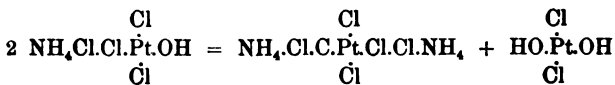
von REISET entsprechende Platopyridinchlorid,  $\text{Ptpy}_2\text{Cl}_2$ . Denn das Filtrat enthält reichlich Salzsäure, und beim Kochen des gewaschenen Rückstandes mit verdünntem Ammoniak erhielt ich ein Filtrat, das nach Verdunsten des überflüssigen Ammoniaks und des meisten Wassers im Zug, mit 3 Vol. Alkohol ein farbloses krystallinisches Salz abschied, dessen wässrige Lösung mit Kaliumplatinchlorür das chamoisfarbene Platinchlorürdoppelsalz von Platopyridinamminchlorid  $\beta$  in dessen charakteristischer Gestalt lieferte.

Hierdurch ist bewiesen, daß ANDERSON'S Endprodukt dem Chlorid von CLEVE entspricht. Seiner Bildungsweise zufolge muß aber ANDERSON'S Salz zweifellos symmetrisch gebaut sein. Dasselbe gilt somit auch für CLEVE'S sowie PEYRONE'S Chlorid.

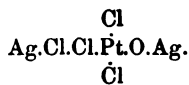
Auch die eigentümliche Bildung von CLEVE'S Chlorid aus NORTON'S Säure, welche ich vor vielen Jahren nachwies,<sup>1</sup> und welche mir schon damals mit einer asymmetrischen Formel für CLEVE'S Chlorid schwer zu vereinigen schien,<sup>2</sup> hat nun, nachdem so viel Anderes für die symmetrische Formel spricht, nichts Sonderbares. Daß NORTON'S Säure eine intermediäre Verbindung zwischen Wasserstoffplatinchlorid und Platinhydroxylchlorid ist:



habe ich dadurch bewiesen, daß sie gegen Ammoniak einbasisch ist, und daß ihr direkt gebildetes Ammoniumsals sich quantitativ nach der Gleichung



zersetzt.<sup>3</sup> Während aber der Wasserstoff der mit dem Platin verbundenen Hydroxylgruppe natürlich genug nicht durch Ammonium ersetzt werden kann, läßt er sich leicht durch Silber ersetzen unter Bildung von unlöslichem:



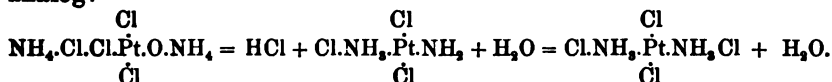
<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 16, 356.

<sup>2</sup> l. c. 358.

<sup>3</sup> l. c. 353.



Behandelt man nun dieses Silbersalz mit Salmiaklösung, so wird alles Silber als Chlorsilber abgeschieden und eine rotgelbe Lösung erhalten, die sich jedoch sehr bald unter Abscheidung von CLEVE's Chlorid zersetzt.<sup>1</sup> Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Bildung von CLEVE's Chlorid mit der von ANDERSON's Endprodukt analog:

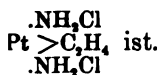


Darf man annehmen, daß das Wassermolekul, welches das Silbersalz hält und nicht bei 100° verliert, zur Konstitution gehört,<sup>2</sup> so wird die Ähnlichkeit noch größer, denn NORBON's Säure wird dann als



ganz analog werden, nur mit OH<sub>2</sub> statt py und mit OH statt Cl. Jedenfalls spricht jene Bildung von CLEVE's Chlorid für die symmetrische Formel desselben und, da es aus PEYRONE's Chlorid durch einfache Chlorierung entsteht, auch für die symmetrische Formel des letzteren.

Wie ich schon früher<sup>3</sup> erörterte, scheint es auch natürlich, daß das aus einem Diamin z. B. Äthylendiamin und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> direkt entstehende Äthylendiamin-Platinchlorür symmetrisch gebaut, somit



Um Sicherheit hierüber zu erhalten, habe ich das bisher unbekannte Platinchlorürdoppelsalz von Äthylendiamin dargestellt<sup>4</sup> und

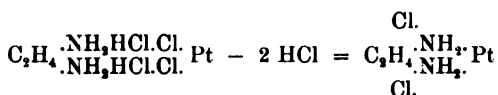
<sup>1</sup> l. c. 355—356.

<sup>2</sup> Vergl. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, 457).

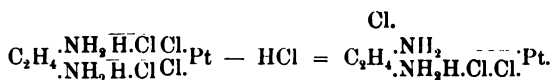
<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 5.

<sup>4</sup> Beim Behandeln von Äthylendiaminchlorhydrat mit überschüssigem, ausgewaschenem, breiigem Silberplatinchlorür, so wie sich dasselbe beim Dekantieren absetzt, Fällen des braunroten Filtrats mit 5 Vol. absolutem Alkohol, wo sich das Platinchlorürdoppelsalz als chamoisrotes Krystallpulver von kürzeren und längeren rektangulären flachen Nadeln abscheidet, und sofortigem Dekantieren der obenstehenden weingeistigen Flüssigkeit (sonst tritt leicht Reduktion ein). Das Salz hält 2 Mol. Krystallwasser, verwittert jedoch leicht, schon in gewöhnlicher Sommerluft. Es wurde daher nach vollständigem Trocknen neben Vitriolöl analysiert (gef. 48.91% Pt u. 35.37 Chlor; Rechn. für wasserfreies: 48.87 u. 35.59). Das so Getrocknete zog neben Wasser etwas langsam (in 24 Stunden) 8.98% Wasser an (Rechn. für 2 Mol.: 9.02).

dessen wässrige Lösung (3 g in 50 ccm Wasser) in mit Uhrglas bedecktem, fast ganz gefültem Kolben 8 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten hatten sich 0.6 g lange, dünne, gekrümmte, dunkelgelbe Nadeln abgesetzt. Dieselben bestanden aus Platosemidiäthylendiaminchlorid.<sup>1</sup> Sie hatten die richtige Zusammensetzung (gef. 59.77% Pt u. 21.42 Cl; Rechn. 59.82 und 21.66). Die heisse Lösung in salzsaurem Wasser gab mit Kaliumbiodid bald schwarze, gezahnte Nadeln.<sup>2</sup> In Ammoniak gelöst, lieferten die gelben Nadeln auf gewöhnliche Weise Platoäthylendiaminamminchlorid, aus der ammoniakfreien wässrigen Lösung nicht durch Alkohol, aus der weingeistigen dagegen durch Äther fällbar, und dessen lilagraues Platinchlorürdoppelsalz<sup>3</sup> analysiert wurde (gef. 62.17% Pt u. 22.43 Cl; Rechn. 62.30 u. 32.68). Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beim Erhitzen des Platinchlorürdoppelsalzes von Äthylendiamin wirklich das Platosemidiäthylendiaminchlorid entsteht:



Man könnte erwarten, hier wie bei ANDERSON'S Reaktion auch ein Zwischenprodukt zu erhalten:



Aber eine solche Verbindung, wo dasselbe Mol. Äthylendiamin mit der einen Amidgruppe als Metallammoniaksalz, mit der anderen als Platinchlorürdoppelsalz fungieren sollte, scheint nicht existenzfähig. Denn das Filtrat von Platosemidiäthylendiaminchlorid ergab mit 5 Vol. Alkohol eine annähernd vollständige Fällung von dem reinen Platinchlorürdoppelsalz des Äthylendiamins (gef. in wasserfreiem Salz 48.86% Pt, 35.48 Cl; Rechn. 48.47 u. 35.59). Von Zwischenprodukt somit keine Spur. Vermutlich hat das dem Ammoniumplatosemiamminchlorid von COSSA entsprechende Salz die doppelte Formel:

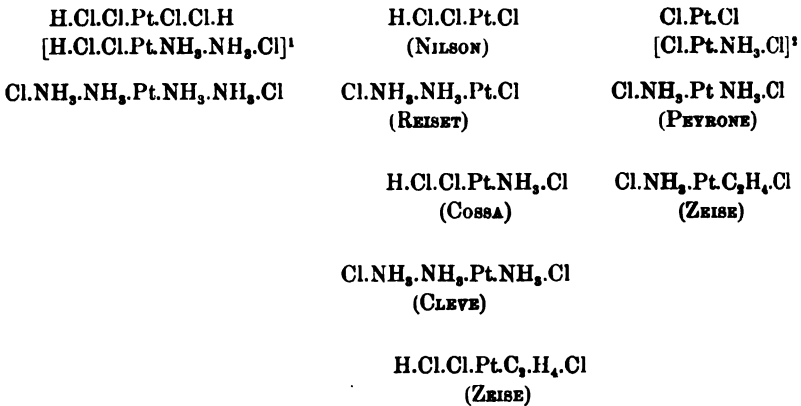
<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 39, 2.

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

<sup>3</sup> l. c. 3, 6.



platinchlorür,  $\text{H.Cl.Cl.Pt.Cl.Cl.H}$ , entsprechen vollständig einander:  $-\text{NH}_3.\text{NH}_3-$  ist eine divalente, stark elektropositive,  $-\text{Cl} : \text{Cl}$ - eine divalente, stark elektronegative Gruppe. Die in  $\text{HCl}$  und in  $\text{H.NH}_3.\text{Cl}$  mit  $\text{H}$  verbundenen Radikale vereinigen sich beide leicht mit Metallen. Man hat dann:



<sup>1</sup> Kaum existenzfähig, würde sich voraussichtlich sogleich in  $\text{HCl}$  und  $\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl}$  zersetzen. Dagegen ist möglicherweise die Säure von NILSON (*Nov. Act. R. Soc. Scient. Upsal.* [3] Vol. extra ord. ed. 15, (1877) 46) die nun in Verbindung mit  $2 \text{H}_2\text{O}$  bekannt ist, die entsprechende Aquoverbindung  $\text{H.Cl.Cl.Pt.OH}_3.\text{OH}_3.\text{Cl}$ .

<sup>2</sup> Allerdings kennt man noch nicht den mit Chlorwasserstoff verbundenen Teil von COSSA's Säure. Aber ZEISE hat die Verbindung  $\text{Cl.Pt.C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$  dargestellt, und obwohl ich in meiner letzten Arbeit (*Z. anorg. Chem.* 24, 179—180) mich berechtigt glaubte anzunehmen, daß die Verbindung, von welcher ZEISE keine Analyse veröffentlicht hat, wahrscheinlich  $\text{H.Cl.Cl.Pt.C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$  wäre, so muß ich jetzt erkennen, daß sie wirklich  $\text{Cl.Pt.C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$  ist. Sie entsteht bei langem Stehen der Säure  $\text{H.Cl.Cl.Pt.C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$  (dargestellt nach *Z. anorg. Chem.* 24, 165 Note) im Dunkeln neben Chlorcalcium und Kalihydrat in einem mit Kohlensäure gefüllten Exciccator (folgt eh im Vakuum). Das braungelbe, krystallinische Salz hielt 65.35% Pt und 24.62 Cl (Rechn. 66.33 und 24.15) und war somit nicht ganz rein. Aber es war in kaltem Wasser schwer, in kalter Salmiaklösung (1 : 15) leicht mit gelber Farbe löslich, und die letztere, von Spuren einer Verunreinigung filtrierte Lösung, gab mit Platodiamminchlorid einen reichen Niederschlag des Platodiamminsalzes von ZEISE's Säure (a. a. O.). Ebenfalls liefert das trockne Salz mit Ammoniumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung ZEISE's weißgelbe Verbindung:  $\text{Cl.NH}_3.\text{Pt.C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$ .

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H.Cl.Cl.Pt.Cl.Cl.H} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H.Cl.Cl.Pt.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl.Pt.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$
	(PIGEON)	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ [\text{H.Cl.Cl.Pt.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Cl}]^1 \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Pt.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ [\text{Cl.Pt.NH}_3\text{.Cl}] \\ \text{Cl} \end{array}$
	(GERHARDT)	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Pt.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Pt.NH}_3\text{.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl.NH}_3\text{.Pt.NH}_3\text{.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$
(GROS)	(CLEVE)	(CLEVE)
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ [\text{Cl.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Pt.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Cl} \\ \text{NH}_3\text{.Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H.Cl.Cl.Pt.NH}_3\text{.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl.py.Pt.py.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$
(Unbekannt)	(COSSA)	(ANDERSON)
$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{.Cl} \\ \text{Cl.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Pt.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Cl} \\ \text{NH}_3\text{.Cl} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H.Cl.Cl.Pt.py.Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$
(DRECHSEL)		(FASSENDEN)

Die Namen Platosammin- und Platosemidiammin- sowie Platinammin- und Platinsemidiamminchlorid in Übereinstimmung mit dem Vorstehenden einfach umzutauschen würde wohl leicht Verwirrung mitführen. Ich möchte daher vorschlagen, die symmetrischen Verbindungen mit einem s und die asymmetrischen mit einem a zu bezeichnen, also z. B.:

REISER's 2. Chlorid	= a Platosamminchlorid
PEYRONE's Chlorid	= s Platosamminchlorid
GERHARDT's Chlorid	= a Platinamminchlorid
CLEVE's Chlorid	= s Platinamminchlorid
Platopyridinamminchlorid $\alpha$	= s Platopyridinamminchlorid
Platopyridinamminchlorid $\beta$	= a Platopyridinamminchlorid u. s. w.

<sup>1</sup> Kaum existenzfähig, weil sie sich vermutlich sogleich in  $\text{Cl.Pt.NH}_3\text{.NH}_3\text{.Cl}$  und  $\text{HCl}$  zersetzen würde. Dagegen ist die Säure von PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, 433), welche bei  $100^\circ$  im Vakuum noch 2  $\text{H}_2\text{O}$  hält, vielleicht die entsprechende Aquoverbindung.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, September 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1900.

# Die Superoxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums.

Thermochemische Untersuchung.

Von

L. PISSARJEWSKY.

Wie ich schon in einer früheren Notiz<sup>1</sup> erwähnte, war der Hauptzweck meiner Untersuchungen der Übersäuren zu zeigen, daß mit steigendem Atomgewicht des die Übersäure bildenden Elementes in ein und derselben Gruppe des MENDELEJEW'schen Systems auch die Beständigkeit der Säure steigt. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche mit Überuran-, Überwolfram- und Übermolybdänsäure führten zu keinen positiven Resultaten, weil es unmöglich war, die Bildungswärme der letzteren zwei im festen Zustande zu bestimmen und mit der Bildungswärme der Überuransäure zu vergleichen. Ich habe daher andere Gruppen des MENDELEJEW'schen Systems gewählt, und es ist mir gegenwärtig gelungen, die oben ausgesprochene Gesetzmäßigkeit für die höheren Sauerstoffverbindungen der Kohlenstoffgruppe zu konstatieren, namentlich für die Superoxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums.

## Zirkoniumsuperoxyd.

Zirkoniumsuperoxyd wurde zuerst von CLEVE<sup>2</sup> durch Einwirkenlassen von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd auf Zirkoniumsulfat  $Zr(SO_4)_2$  erhalten. Das von mir bei den Versuchen verwendete Zirkonoxyd  $ZrO_2$  wurde nach MARIGNAC gereinigt, indem es erst in das Doppelfluorid  $K_2ZrF_6$  umgewandelt, letzteres umkrystallisiert und mit Schwefelsäure zersetzt wurde.<sup>3</sup>

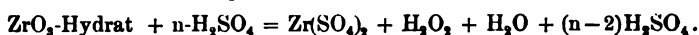
<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 24, 108.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. chim.* Nouv. ser. 43 (1885), 57.

<sup>3</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 60, 257.



meter Zirkoniumsuperoxyhydrat in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Dabei findet folgende Reaktion statt:



Kennt man die Bildungswärme des  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  aus Zirkonoxyd (Hydrat) und Schwefelsäure, die Wärmetönung der Reaktion  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + (n-2)\text{SO}_4\text{H}_2$  und die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds aus Sauerstoff und Wasser, so läßt sich die Bildungswärme des Hydrats des Zirkoniumsuperoxyds aus Sauerstoff und des Hydrats des Zirkoniumoxyds berechnen.

#### Die Lösungswärme des Zirkoniumsuperoxydhydrats in $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Für diesen Versuch wurde eine abgewogene Menge  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  in Wasser aufgelöst und die abgekühlte Lösung mit einem Gemisch ebenfalls abgekühlter Lösungen von  $\text{NH}_3$  (in geringem Überschufs) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (im Überschufs) gemischt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter quantitativ ausgewaschen und noch in feuchtem Zustande in eine dünnwandige Glaskugel übertragen, die in ein Kalorimeter gebracht wurde, welches 300 ccm verdünnter Schwefelsäure enthielt, und mit einem Drücker (ecraseur) zertrümmert. Nach Beendigung des Versuches wurde das Flüssigkeitsvolumen im Kalorimeter gemessen und dann die Menge  $\text{ZrO}_2$  und der aktive Sauerstoff bestimmt. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 7—8° gemacht. Der Wasserwert des Kalorimeters mitsamt dem Thermometer und Drücker betrug 6.12.

#### Versuch I.

300 ccm normaler  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

3.42 g  $\text{ZrO}_3$  (siehe unten). Das Flüssigkeitsvolumen nach dem Versuche = 360 ccm.

Gewicht der Glaskugel = 13.17 (ihr Wasserwert = 2.57).

Temperaturerhöhung während des Versuches = +0.642° auf 1 Mol.  $\text{ZrO}_3$  9.620 cal.

Bestimmung des  $\text{ZrO}_2$  und aktiven Sauerstoffs nach dem Versuch.

Zur Bestimmung des  $\text{ZrO}_2$  wurden 15 ccm genommen, in denen 0.1264 g  $\text{ZrO}_2$  gefunden wurde, folglich in 360 ccm 3.0336 g  $\text{ZrO}_2$ , entsprechend 3.42 g  $\text{ZrO}_3$ .

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden 15 ccm genommen. Es wurden 19.3 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht, was 0.0112 Sauerstoff entspricht;

das Verhältnis  $\text{ZrO}_3 : \text{O} = 1.015 : 1$ .



### Versuch II.

300 ccm norm. Schwefelsäure;  
3.38 g  $ZrO_3$  (laut Bestimmung nach dem Versuche).  
Gewicht der Glaskugel = 14.36 g (ihr Wasserwert = 2.8).  
Flüssigkeitsvolumen nach dem Versuch = 355 ccm.  
Änderung der Temperatur während des Versuches =  $+0,646^\circ$ ,  
auf 1 Mol.  $ZrO_3$  + 9.721 cal.

Bestimmung der Gewichtsmenge  $ZrO_3$ .

In 15 ccm wurde 0.1264 g  $ZrO_3$  gefunden, folglich in 355 ccm  
2.9906 g  $ZrO_3$ , entsprechend 3.38  $ZrO_3$ .

Mittel aus zwei Versuchen = +9.671 cal. auf 1 Mol.  $ZrO_3$ .

### Die Bildungswärme des $Zr(SO_4)_2$ aus $ZrO_2$ (resp. Hydrat) und $2H_2SO_4$ in wässriger Lösung.

Zur Bestimmung der Bildungswärme von  $Zr(SO_4)_2$  liefs ich KOH  
auf  $Zr(SO_4)_2$ , beides in wässriger Lösung, im Kalorimeter einwirken.  
Der Wasserwert des Kalorimeters und Thermometers betrug 4.79.

1. Versuch.  $Zr(SO_4)_2 + 4KOH$ ;  
250 ccm  $Zr(SO_4)_2$ -Lösung (7.075 g  $Zr(SO_4)_2$ );  
250 ccm KOH-Lösung (5.6 g KOH).  
Temperatursteigerung im Kalorimeter  $+2.519^\circ$ .  
Wärmetönung bezogen auf 1 Mol.  $Zr(SO_4)_2$  ist gleich  
 $+50.879$  cal.
2. Versuch. Dieselben Mengen.  
Temperaturerhöhung  $2.524^\circ$ .  
Bildungswärme für 1 Mol.  $Zr(SO_4)_2$  + 50.980 cal.  
Mittel aus 2 Versuchen 50.930 cal.

Ziehen wir hiervon die Bildungswärme von  $2K_2SO_4$ , so erhalten  
wir für die Zersetzung des  $Zr(SO_4)_2$  durch KOH  $50,930 - 62,6$   
 $= -11.670$  cal. Daraus folgt nun, daß die Bildungswärme des  
 $Zr(SO_4)_2$  aus dem Hydrate des Zirkoniumoxyds und  $H_2SO_4$  gleich  
 $+11.670$  cal. ist.

### Die Reaktionswärme $Zr(SO_4)_2 + (n-2)H_2SO_4$ .

1. Versuch. Entsprechend den Versuchen über die Zer-  
setzung des  $ZrO_3$  durch Schwefelsäure wurden 250 ccm  $Zr(SO_4)_2$ -  
Lösung entsprechend 6.98 g) und 250 ccm  $H_2SO_4$ -Lösung (9.866 g)  
genommen.

Temperaturerhöhung  $+0.01^\circ$ .

2. Versuch. Dieselben Mengen, die Temperaturänderung betrug +0.013°.

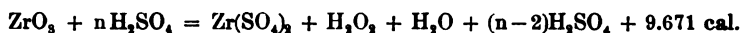
Mittel aus beiden Versuchen +0.0115°.

3. Versuch. 250 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9.866 g);  
250 ccm H<sub>2</sub>O.

Temperaturänderung gleich +0.045°, folglich beträgt die Temperaturänderung bei der Reaktion Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6.98 g) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9.866) in 500 ccm Wasser

0.0115—0.045 = —0.0335 oder auf 1 Mol. ZrSO<sub>4</sub> bezogen  
—0.685 cal.

Ziehen wir von der Wärmetönung der Reaktion:



die Bildungssäure des Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> aus ZrO<sub>3</sub> (bezw. Hydrat) und 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die gleich +11.670 cal. ist, und die Reaktionswärme Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + (n-2)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = —0.685 cal. und außerdem die Bildungswärme des Wasserstoffsperoxyds aus Sauerstoff und H<sub>2</sub>O, die gleich —23.1 cal.<sup>1</sup> ist, erhalten wir für die Zersetzungswärme des Hydrats des Zirkoniumsperoxyds in das Oxyhydrat und Sauerstoff +21.786 cal.

Folglich beträgt die Bildungswärme des ZrO<sub>3</sub> (bezw. Hydrat) aus ZrO<sub>2</sub> (Hydrat) und Sauerstoff —21.786 Cal.

#### Ceriumsuperoxyd.

Ceriumsuperoxyd wurde von LECOCQ DE BOISBAUDRAN,<sup>2</sup> HERMANN,<sup>3</sup> CLEVE<sup>4</sup> und anderen dargestellt und untersucht. Letzterer stellte das Ceriumsuperoxyd so dar, dafs er zu einer Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung, die einen Überschufs von Wasserstoffsperoxyd enthielt, Ammoniak hinzusetzte. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs löste CLEVE feuchtes Ceriumsuperoxyd in einem Gemisch von Ammoniumferrosulfat und Schwefelsäure und bestimmte den Überschufs von Ammoniumferrosulphat durch Titrieren mit Kaliumpermanganat. Dieses Verfahren ist dadurch geboten, dafs bei direktem Titrieren des genannten Superoxyds mit Kaliumpermanganat nur die Hälfte des aktiven Sauerstoffs zur Geltung kommt, weil nämlich beim Auflösen des Superoxyds in Schwefelsäure sich das erst gebildete Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

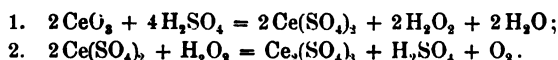
<sup>1</sup> THOMSEN, *Pogg. Ann.* 151 (1874), 194. — (OSTWALD'S Lehrb. d. Chemie, 2. Aufl. S. 56.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 100, 605.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 30, 189.

<sup>4</sup> l. c. S. 57.

urch das entstehende Wasserstoffsperoxyd reduziert, indem es in  $\frac{1}{2}(\text{SO}_4)_2$  übergeht, nach der Gleichung:



Dieser Umstand gab mir die Möglichkeit, den Gehalt an aktivem Sauerstoff im Ceriumsuperoxyd durch Titrieren mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, indem ich die aus dem Titrieren sich ergebende Menge mit +2 multiplizierte.

Das Ceriumoxyd für meine Versuche wurde von Beimengungen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Di}_2\text{O}_3$  nach der Methode von SCHOTTLÄNDER<sup>1</sup> durch Inkristallisieren des Doppelsalzes  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  reinigt.

Zur Darstellung des Ceriumsuperoxyds löste ich eine abgewogene Menge  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  in Eiswasser und versetzte dann diese Lösung mit einem Gemisch von ebenfalls abgekühlten Lösungen von  $\text{NH}_3$  (etwas mehr als theoretisch nötig ist) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (im Überschusse). Der Niederschlag wurde ausgewaschen, abgesaugt und analysiert. Ceriumperoxyd bildet einen gelatineartigen Niederschlag von der Farbe des Eisenhydroxyds. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt es  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Sauerstoff (siehe oben), mit konzentrierter entwickelt es ozonischen Sauerstoff. Die Analysen des feuchten Ceriumsuperoxyds sind unten gleichzeitig mit den thermochemischen Daten angeführt. Ich führe ich nur die Analysen eines Präparates an, das mehrere Tage auf einer porösen Thonplatte über Schwefelsäure und Natronlauge aufbewahrt wurde.

A) 7 Tage aufbewahrtes Ceriumsuperoxyd.

Sauerstoffbestimmung:

Auf 0.2642 g wurden 7.5 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht; entsprechend 0.0063 g Sauerstoff, folglich beträgt der aktive Sauerstoff  $0.0063 \times 2 = 0.0126$  oder 4.76% (s. oben).

$\text{CeO}_2$ -Bestimmung:

Aus 0.2357 g ( $\text{CeO}_3$ ) wurde 0.1746 g  $\text{CeO}_2$  erhalten oder 74.07%.

Verhältnis  $\text{O} : \text{CeO}_2 = 0.69 : 1$ .

B) 10 Tage aufbewahrtes Superoxyd.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 381.

Sauerstoffbestimmung:

Auf 0.2992 g wurden 5.6 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht; entsprechend 0.314% aktivem Sauerstoffs.

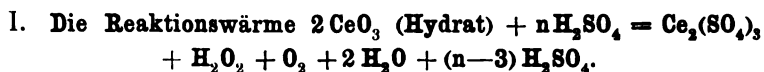
$\text{CeO}_2$ -Bestimmung:

Aus 0.3287 g ( $\text{CeO}_3$ ) wurde 0.2468  $\text{CeO}_2$  erhalten oder 75.12%.

Verhältnis  $\text{O} : \text{CeO}_3 = 0.45 : 1$ .

Aus den angeführten Analysen ist zu entnehmen, daß das Ceriumsuperoxyd ähnlich dem Zirkoniumsuperoxyd sich auch in einer kohlenstofffreien Atmosphäre allmählich zersetzt, wenn auch langsamer als dieses: nach 7 Tagen Aufbewahrung über Schwefelsäure und Natronkalk ist das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zum Oxyd für  $\text{ZrO}_3$  0.58:1, während es für  $\text{CeO}_3$  unter gleichen Umständen 0.69:1 beträgt. Erwärmt man das Ceriumsuperoxyd auf  $75^\circ$ , so verliert es, ähnlich dem Zirkoniumsuperoxyd, nach einer Stunde allen Sauerstoff.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Ceriumsuperoxydhydrat aus dem Oxydhydrat und Sauerstoffs, löste ich einmal das Superoxydhydrat und dann das Oxydhydrat in gleichen Mengen verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Kalorimeter. Subtrahieren wir aus der Wärmetönung der ersten Reaktion die der zweiten und außerdem noch die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds aus Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$ , so erhalten wir die Reaktionswärme der Zersetzung  $\text{CeO}_3$  (Hydrat) in  $\text{CeO}_2$  (Hydrat) und Sauerstoff. Da aber beim Auflösen von  $\text{CeO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wie oben erwähnt wurde, sich erst  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden, die auf einander reagierend  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{O}_2$  bilden, folglich besteht die Reaktionswärme aus der Wärmetönung der Reaktion  $\text{CeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und der Wärmetönung der Reaktion  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Um also die Wärmetönung der Reaktion  $\text{CeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, muß man von der Lösungswärme des  $\text{CeO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Reaktionswärme  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  subtrahieren. Letztere war extra bestimmt worden.



Zur Bestimmung dieser Reaktionswärme wurde das aus  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  frisch gefällte und sorgfältig ausgewaschene Hydrat des Ceriumsuperoxyds in feuchtem Zustande in eine dünnwandige Glaskugel

eingetragen. Des weiteren wurde so verfahren wie bei den Versuchen mit Zirkoniumsuperoxyd.

Die Versuche wurden bei ungefähr  $+8^{\circ}$  ausgeführt. Der Wasserwert des Kalorimeters, Thermometers und Zerdrückers war gleich 6.12 g.

#### Erster Versuch.

Es wurde genommen 4,1535 g  $\text{CeO}_3$  (laut Bestimmung nach dem Versuche) und 300 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (19.9 g).

Das Gewicht der Glaskugel betrug 12.6 g (Wasserwert = 2.46).

Flüssigkeitsvolumen im Kalorimeter nach dem Versuche = 345 ccm.

Die Temperaturänderung betrug  $+0.932^{\circ}$ , oder auf 1 Mol.  $\text{CeO}_3$  bezogen  $+14.915$  cal.

Im Verlaufe des Versuches entweicht Sauerstoff (siehe oben) und es bleibt eine geringe Menge eines orangegelben Niederschlages zurück, der keinen aktiven Sauerstoff enthält, wahrscheinlich ein basisches Salz.

#### Quantitative Bestimmung von $\text{CeO}_2$ nach dem Versuche.

Es wurde gefunden im Niederschlage 0.0783  $\text{CeO}_2$  und im Filtrate 3.7217  $\text{CeO}_2$ , insgesamt 3.8  $\text{CeO}_2$ , entsprechend 4.1535  $\text{CeO}_3$ . Parallel hiermit wurde eine Portion des feuchten Ceriumsuperoxyds in die Nähe des Kalorimeters gebracht und gleich nach dem thermochemischen Versuch analysiert worden. Zu diesem Zwecke wurde die genommene Portion in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure von  $0^{\circ}$  aufgelöst; 50 ccm dieser Lösung dienten zur Bestimmung von  $\text{CeO}_2$  dessen Menge gleich 0,444 g gefunden worden ist; und zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde zweimal je 20 ccm verwendet, wobei einmal 9.8 ccm und das anderemal 9.9 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung verbraucht wurde, im Mittel 9.85 ccm, entsprechend 0.008274 g Sauerstoff, folglich enthalten 50 ccm Lösung  $0.020685 \times 2 = 0.04137$  g Sauerstoff. Das Verhältnis  $\text{CeO}_2$ : O (aktiv) = 1:1.

#### Zweiter Versuch.

Es wurde genommen 4.066 g  $\text{CeO}_3$  (siehe unten) und 300 ccm 2-norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Das Gewicht der Glaskugel betrug 12.95 (Wasserwert = 2.52). Das Flüssigkeitsvolumen im Kalorimeter nach dem Versuch betrug 340 ccm. Die Temperaturänderung infolge der Reaktion =  $+0.933^{\circ}$ , entsprechend  $+15.040$  cal. auf 1 Mol.  $\text{CeO}_3$ .

Nach dem Versuche wurde zu der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt und solange erwärmt, bis der orangefarbene Niederschlag (siehe Versuch I) in Lösung ging; alsdann wurde die Flüssigkeit in einen 500 ccm Kolben gebracht, der bis zur Marke mit Wasser gefüllt wurde. Von dieser Lösung wurden 15 ccm zur Bestimmung von  $\text{CeO}_2$  genommen, dessen Menge gleich 0.1116 gefunden worden ist, oder in 500 ccm 3.72 g (entsprechend 4.066  $\text{CeO}_3$ ).

Analyse einer Portion des feuchten Ceriumsuperoxyds von gleichzeitiger Darstellung, die bis Ende des Versuches stehen blieb.

Aus 100 ccm Lösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden 50 ccm zur quantitativen Bestimmung von  $\text{CeO}_3$  genommen und 0.52 g gefunden.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden 20 ccm verwendet, die 11.35 ccm  $\text{KMO}_4$ -Lösung verbrauchten, entsprechend  $0.009524 \times 2 = 0.019048$  g Sauerstoff, oder in 50 ccm 0.04762 g.

Das Verhältnis  $\text{CeO}_2 : \text{O} = 1 : 0.98$ .

Das Mittel aus beiden thermochemischen Versuchen beträgt 14.977 cal. auf 1 Mol.  $\text{CeO}_3$ .

## II. Wärmetönung der Reaktion $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ .

Wasserwert des Thermometers und Kalorimeters betrug 4.79. Die Versuche sind bei  $+8^\circ$  ausgeführt worden.

Erster Versuch.

A. 250 ccm  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gemäß den Versuchen) mit  $\text{CeO}_3$  wurden 6.4 g  $\text{CeO}_2$  und 46.7  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genommen wurden mit 250 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (1.27 g) im Kalorimeter zusammengebracht.

Die Reaktion verlief sehr langsam, die Dauer betrug etwas mehr als eine Stunde; dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag (basisches Salz). Die Temperaturerhöhung betrug  $+1.359^\circ$ , entsprechend  $+18.436$  cal. auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$ .

B. 250 ccm  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (genau wie Versuch A) und 250 ccm Wasser. Beobachtete und korrigierte Temperaturerhöhung  $0.119^\circ$ , entsprechend 1.614 cal. auf 1 Mol.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .

Daraus folgt, dass die Reaktionswärme  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  bezogen auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$  gleich  $+18.436 - 1.614 = +16.822$  cal.

### Zweiter Versuch.

Versuchsmengen wie im Versuch A.

Die Wärmemenge bezogen auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$  betrug + 18.368 cal., folglich beträgt die Wärmetönung der Reaktion  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$   $18.368 - 1.614 = +16.754$  cal.

Das Mittel aus beiden Versuchen beträgt + 16.788 cal.

### II. Die Wärmetönung der Reaktion $\text{CeO}_2(\text{Hydrat}) + \text{NH}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{N}-2)\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Zu diesen Versuchen wurde feuchtes, aber gut abgesaugtes  $\text{eO}_2$ -Hydrat verwendet; hierbei wurden solche Mengen abgewogen, als der Gehalt an  $\text{CeO}_2$  ungefähr demjenigen der Versuche der Auflösung des  $\text{CeO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleichkäme. Nach dem Versuche bestimmte ich in 15 ccm Flüssigkeit die Gewichtsmenge  $\text{CeO}_2$  und errechnete dann die Gesamtmenge. Der Wasserwert des Kalorimeters, Thermometers und Zerdrückers betrug 6.12 cal. Die Versuche wurden bei ungefähr + 8° ausgeführt.

#### Erster Versuch.

Die Gewichtsmenge des wasserfreien  $\text{CeO}_2$  betrug 3.91 g, 2-norm. Schwefelsäure 300 ccm.

Gewicht der Glaskugel 12.5 (Wasserwert 2.44).

Das Flüssigkeitsvolum nach dem Versuch betrug 313 ccm.

Die Temperaturänderung betrug + 0.06° woraus sich + 0.848 cal. auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$  berechnet.

#### Zweiter Versuch.

Wasserfreies  $\text{CeO}_2$  — 3.82 g (laut Bestimmung nach dem Versuche), 2-norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 300 ccm.

Gewicht der Glaskugel 13.43 (Wasserwert = 2.62).

Flüssigkeitsvolum nach dem Versuch 315 ccm.

Temperaturänderung + 0.065.

Aus diesen Daten berechnet sich die Wärmetönung auf 1 Mol.  $\text{eO}_2$  bezogen zu + 0.947 cal.

#### Dritter Versuch.

4.05 g  $\text{CeO}_2$  (bestimmt nach dem Versuch) 300 ccm 2-norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Gewicht der Glaskugel 12.6 g (Wasserwert = 2.46).

Flüssigkeitsvolum nach dem Versuch 316 ccm.

Temperaturänderung + 0.065°.

Daraus berechnet sich + 0.896 cal. auf 1 Mol.  $\text{CeO}_2$ .

Im Mittel also beträgt die Reaktionswärme + 0.897. cal.

Subtrahieren wir aus der Lösungswärme des  $\text{CeO}_2$  (Hydrat) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (+ 14.977 cal.) die Reaktionswärme  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  (+ 16,788 cal.), die Lösungswärme  $\text{CeO}_2$  (Hydrat) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (+ 0.897 cal.) und endlich die Bildungswärme  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}$  (− 23.100 cal.)<sup>1</sup>, erhalten wir für den Betrag der Zersetzungswärme des Ceriumsuperoxydhydrat in dessen Oxydhydrat und Sauerstoff den Wert: 14.977 − 16.788 − 0.897 + 23.100 = + 20.392 cal. Folglich beträgt die Bildungswärme des  $\text{CeO}_3$  (Hydrat) aus  $\text{CeO}_2$  (Hydrat) und Sauerstoff − 20.392 cal.

### Thoriumsuperoxyd.

Thoriumsuperoxyd wurde zuerst von LECOQ DE BOISBAUDRAN<sup>2</sup> und KLEVE<sup>3</sup> erhalten. Letzterer stellte es durch Einwirken von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd auf Thoriumsulfat dar.

Das für meine Versuche verwendete Thoriumoxyd  $\text{ThO}_2$  (von E. MERK) wurde nach folgender Methode von ERDMANN<sup>4</sup> gereinigt: Das Oxyd wurde in Sulfat übergeführt, letzteres in Eiswasser gelöst. Aus dieser Lösung wurde eine etwaige Beimengung von Cerium durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gefällt, aus dem Filtrat wurde dann  $\text{Th}(\text{OH})_4$  durch  $\text{NaNO}_2$  gefällt. Das gefällte Hydrat in einer Citronensäurelösung gelöst und mit Ammoniak und Ammoniumsulfat versetzt, um Spuren von Eisen und dergleichen zu entfernen. Das Filtrat wurde schliesslich zur Trockne eingedampft und ausgeglüht. Das nach dieser Methode dargestellte chemisch reine  $\text{ThO}_2$  wurde zu folgenden Versuchen benutzt.

Zur Darstellung von Thoriumsuperoxyd  $\text{Th}_2\text{O}_7$  versetzte ich eine  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in Eiswasser mit einem Gemisch von abgekühlter Lösungen von Ammoniak (etwas mehr als theoretisch erforderlich) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (im Überschufs). Der so erhaltene Niederschlag wurde auf dem Filter ausgewaschen, abgesaugt und in einer bestimmten Menge abgekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgelöst. Aliquote Mengen dieser Lösung gelangten zur Analyse.

#### A. Analyse des frischgefällten Thoriumsuperoxyds.

Von 100 ccm Lösung wurden 50 ccm zur quantitativen Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ , dessen Menge zu 0.255 g gefunden worden war.

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

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

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

<sup>4</sup> Lehrbuch d. anorg. Chemie, Braunschweig 1898, S. 601.



Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden verwendet:

1.	20 ccm, die verbrauchte $\text{KMnO}_4$ -Lösung betrug	11.1 ccm
2.	20 „ „ „ „ „	11.0 „
	im Mittel:	11.05 ccm

entsprechend 0.009282 Sauerstoff, also in 50 ccm ist 0.023205 Sauerstoff enthalten und das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zu Sauerstoff beträgt : 1.502, d. h. Thoriumsuperoxyd hat die Zusammensetzung  $\text{Th}_2\text{O}_7$ . Thoriumsuperoxyd giebt mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Wasserstoffsuperoxyd, mit konzentrierter Ozon. Beim Aufbewahren unter Wasser in einer kohlenstofffreien Atmosphäre oder auf einer Thonplatte über Schwefelsäure und Natronkalk verliert das Thoriumsuperoxyd an der Zusammensetzung  $\text{Th}_2\text{O}_7$ , allmählich den aktiven Sauerstoff und geht in  $\text{ThO}_2$  über, welches seinerseits unter denselben Bedingungen innerhalb 24 Tagen einen kaum merklichen Sauerstoffverlust erleidet.

1 ccm der für alle unten angeführten Analysen gebrauchten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entsprach 0.00084 g Sauerstoff.

B. Analyse einer Thoriumsuperoxydportion, die zwei Tage auf einer Thonplatte über Schwefelsäure und Natronkalk aufbewahrt wurde.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Auf 0.6143 g wurden 27 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht, entsprechend 3.67% Sauerstoff.

Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ .

0.4479 g Substanz ergaben 0.204 g  $\text{ThO}_2$ , oder 45.54%  
Verhältnis  $\text{ThO}_2 : \text{O (aktiv.)} = 1 : 1.33$ .

C. Analyse einer drei Tage wie bei B aufbewahrten Portion.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Auf 0.325 Substanz wurden 22 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht entsprechend 5.68% Sauerstoff.

Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ .

0.3142 g Substanz ergaben 0.2287 g  $\text{ThO}_2$ , oder 72.78%  
Verhältnis  $\text{ThO}_2 : \text{O (aktiv.)} = 1 : 1.29$ .

D. Analyse einer wie oben vier Tage aufbewahrten Portion.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Auf 0.1562 g Substanz wurden 9.6 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht entsprechend 5.16% Sauerstoff.

Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ .

0.243 g Substanz ergaben 0.1876  $\text{ThO}_2$ , oder 77.2%. Das Verhältnis  $\text{ThO}_2 : \text{O}$  (aktiv) = 1 : 1.1.

E. Analyse einer 6 Tage wie oben aufbewahrten Portion.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Auf 0.235 g wurden 13.4 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht, entsprechend 4.79% Sauerstoff.

Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ .

0.2256 g Substanz ergaben 0.1767  $\text{ThO}_2$ , oder 78.32%. Das Verhältnis  $\text{ThO}_2 : \text{O}$  (aktiv) = 1 : 1.

F. Analyse einer 7 Tage wie oben aufbewahrten Portion.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Auf 0.305 g Substanz wurden 17.5 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht, entsprechend 4.81% Sauerstoff.

Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ .

0.5253 g ergaben 0.4119  $\text{ThO}_2$ , oder 78.41%. Das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zum O (aktiv) = 1 : 1.

G. Analyse einer 24 Tage wie oben aufbewahrten Portion.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

0.2894 g Substanz verbrauchten 16.3 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend 4.73% Sauerstoff.

Bestimmung von  $\text{ThO}_2$ .

0.3539 g ergaben 0.2834  $\text{ThO}_2$ , oder 80.19%. Das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zum O (aktiv) = 1 : 0.98.

Ein Teil des Thoriumsperoxydhydrat von der Zusammensetzung  $\text{Th}_2\text{O}_7$  wurde unter Wasser in einer kohlenstofffreien Atmosphäre stehen gelassen, dabei verlor das genannte Hydrat allmählich den aktiven Sauerstoff, und die Zusammensetzung entsprach nach 4 Tagen der Formel  $\text{ThO}_2$  (Analyse H); nach Verlauf von weiteren 2 Tagen änderte sich die Zusammensetzung nicht mehr (Analyse M).

H. Eine Portion feuchten Thoriumsperoxyds wurde in 100 ccm kalter, verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, wovon 15 ccm zur Bestimmung von  $\text{ThO}_2$  verwendet wurde, dessen Menge gleich 0.185 g gefunden worden war, also in 100 ccm 1.23333  $\text{ThO}_2$ .

In 20 ccm dieser Lösung wurde der aktive Sauerstoff bestimmt, dessen Menge aus dem Verbrauch von 19.2 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zu 0.016128 g sich berechnet, oder in 100 ccm 0.08064 g.

Das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zu aktivem Sauerstoff gleicht 1 : 107.

M. Aus einer Lösung des Thoriumsuperoxydhydrats in 100 ccm kalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden 15 ccm zur Bestimmung des Gehalts an  $\text{ThO}_2$  und gefunden 0.1901 g  $\text{ThO}_2$ .

Der aktive Sauerstoff wurde ebenfalls in 15 ccm bestimmt und gefunden entsprechend den 13.9 ccm verbrauchte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gleich 0.01168 g.

Das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zum aktiven Sauerstoff ist gleich 1 : 1.01.

Aus den angeführten Analysen ist zu ersehen, daß das Superoxyd  $\text{Th}_2\text{O}_7$  wenig beständig ist und unter Verlust an aktivem Sauerstoff die Zusammensetzung  $\text{ThO}_3$  annimmt, welche Verbindung beständiger ist (zeigt keine merkliche Zersetzung innerhalb 24 Tage, siehe Analyse G). Der Verlust an aktivem Sauerstoff macht sich beim Erwärmen schon innerhalb einer Stunde merkbar, wie aus folgender Analyse (N) zu sehen ist.

N. Analyse einer bei  $100^\circ$ — $105^\circ$  1 Stunde getrockneten Portion.

#### Bestimmung des $\text{ThO}_2$ .

In 0.213 g Substanz wurde 0.1723 g  $\text{ThO}_2$  gefunden oder 80.89%.

#### Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

0.5576 g Substanz verbrauchten 17.9 ccm  $\text{KMO}_4$ -Lösung, also 2.69% Sauerstoff. Das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zum aktiven Sauerstoff ist gleich 1 : 0.55.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Thoriumsuperoxydhydrats aus dessen Oxyd und Sauerstoff löste sich im Kalorimeter in Salpetersäure einmal das Hydrat des Thoriumsuperoxyds, ein andermal das Oxydhydrat. Subtrahieren wir aus der Wärmetönung der ersten Reaktion die der zweiten und außerdem die Bildungswärme des  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  und O, so erhalten wir die Zersetzungswärme des Thoriumsuperoxydhydrats in  $\text{ThO}_2$  (Hydrat) und Sauerstoff.

Die Lösungswärme des Thoriumsuperoxydhydrats  
in verdünnter  $\text{HNO}_3$ .

Die Darstellung des in Rede stehenden Superoxyds geschah genau so wie ich schon oben auseinandersetzte mit dem Unterschiede, daß ich eine genau abgewogene Menge  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  nahm. Das frischgefällte, sorgfältig ausgewaschene und an der Saugpumpe abgesaugte Präparat wurde in eine dünnwandige Glaskugel eingetragen. Des weiteren wurde genau so verfahren wie bei den analogen Versuchen mit dem Zirkonium- und dem Ceriumsuperoxyd.

Die Versuche wurden bei  $8^\circ$  ausgeführt.

Der Wasserwert des Kalorimeters, des Thermometers und Drückers betrug 6.12.

Erster Versuch. 3.021 g  $\text{Th}_2\text{O}_7$  (laut der quantitativen Bestimmung hinterher) wurden in 300 ccm verdünnter Salpetersäure (12.6 g  $\text{HNO}_3$ ) eingetragen.

Gewicht der Glaskugel betrug 12.73 g (Wasserwert = 2.48).

Flüssigkeitsvolum im Kalorimeter nach dem Versuche betrug 322 ccm.

Die Temperaturänderung betrug  $+ 0.544^\circ$ , daraus berechnet sich die Wärmetönung zu  $+ 17.145$  cal. auf  $-\frac{\text{Th}_2\text{O}_7}{2}$ .

Bestimmung des  $\text{ThO}_2$  nach dem thermochemischen  
Versuch.

In 15 ccm wurden 0.129 g  $\text{ThO}_2$  gefunden oder in 322 ccm 277 g (entsprechend 3.021  $\text{Th}_2\text{O}_7$ ).

Der aktive Sauerstoff wurde (aus der verbrauchten 18.4 ccm  $\text{KMO}_4$ -Lösung für 20 ccm) gleich 0.25 g in der gesamten Lösung gefunden.

Das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  zum aktiven Sauerstoff ist gleich 1 : 1.48. Gleichzeitig hiermit wurde eine kleine Menge des zur selben Zeit dargestellten Superoxyds auf die Dauer des thermochemischen Versuches in die Nähe des Kalorimeters gebracht und nachher analysiert, dabei wurde das Verhältnis  $\text{ThO}_2$  : O gleich 1 : 1.502 gefunden (wie in der Analyse A).

Zweiter Versuch. Zum Versuch gelangten 3.1 g  $\text{Th}_2\text{O}_7$  und 300 ccm verdünnter Salpetersäure (12.6  $\text{HNO}_3$ ).

Das Gewicht der Glaskugel war gleich 12.1 (Wasserwert = 2.36).

Das Flüssigkeitsvolum im Kalorimeter nach dem Versuche betrug 330 ccm.

. Die Temperaturänderung betrug + 0.54°.

Daraus berechnet sich die Wärmetönung zu + 16.981 cal. auf  $\frac{\text{Th}_2\text{O}_7}{2}$ . Nach dem thermochemischen Versuch wurde die Menge  $\text{Th}_2\text{O}_7$  in 15 ccm der Lösung bestimmt und 0.1292 g gefunden, also 330 ccm 2.842 g (entsprechend 3.1  $\text{Th}_2\text{O}_7$ ).

Der aktive Sauerstoff wurde durch Titration mit Kaliummanganat (18.1 ccm in 20 ccm) wurde gleich 0.251 g in 330 ccm gefunden.

Das Verhältnis  $\text{Th}_2\text{O}_7 : \text{O} = 1 : 1.47$ .

Dritter Versuch.

Die Gewichtsmenge  $\text{Th}_2\text{O}_7$  betrug 3.6096 g.

Die Salpetersäurelösung (7.6 g  $\text{HNO}_3$ ) 300 ccm.

Das Gewicht der Kugel 15.34 g Wasserwert 2.99).

Flüssigkeitsvolum nach dem Versuche Wasserwert 330 ccm.

Temperaturänderung + 0.644.

Die Wärmetönung bezogen auf  $\frac{\text{Th}_2\text{O}_7}{2}$  ist als + 17.425 cal.

Nach dem Versuche wurde der aktive Sauerstoff in 20 ccm durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, deren 20.8 ccm verbraucht wurde, woraus sich die Gesamtmenge des Sauerstoffs zu 0.2883 g rechnet.

$\text{Th}_2\text{O}_7$  wurde in 15 ccm 0.1504 g gefunden, also in 330 ccm 3088 g entsprechend (3.6096 g  $\text{Th}_2\text{O}_7$ ).

Das Verhältnis  $\text{Th}_2\text{O}_7 : \text{O} = 1 : 1.44$ .

Im Mittel aus 3 Versuchen beträgt die Wärmetönung + 17.184 cal auf  $\frac{\text{Th}_2\text{O}_7}{2}$ .

#### Die Lösungswärme des Thoriumoxydhydrats in Salpetersäure.

Zu diesem Zwecke wurde eine den eben beschriebenen Versuchen entsprechende Menge  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  in Wasser aufgelöst und mit  $\text{H}_2$  versetzt, der Niederschlag ausgewaschen, abgesaugt in eine Kaskugel gebracht und des weiteren wie oben verfahren.

Erster Versuch. Genommen wurde 3.3497 g  $\text{Th}_2\text{O}_7$  und 100 ccm Salpetersäurelösung (7.6 g  $\text{HNO}_3$ ).

Gewicht der Glaskugel betrug 12.3 g (Wasserwert 2.4).

Das Flüssigkeitsvolum im Kalorimeter betrug 331 ccm.

Die Temperaturerhöhung betrug + 1.116°.

Die Wärmetönung wird also berechnet zu 29.857 cal.

Zweiter Versuch. Genommen wurde 3.35 g ThO<sub>2</sub> und 300 ccm Salpetersäurelösung (7.6 g NHO<sub>3</sub>).

Gewicht der Glaskugel betrug 12.05 g (Wasserwert 2.35).

Das Flüssigkeitsvolumen betrug 330 ccm.

Die Temperaturänderung betrug + 1.12°.

Die Wärmetönung wird also berechnet zu 29.670 cal.

Dritter Versuch. Es wurde genommen 2.8 g ThO<sub>2</sub> und 300 ccm Salpetersäurelösung (11 g HNO<sub>3</sub>).

Das Gewicht der Glaskugel betrug 13.54 g (Wasserwert = 2.64).

Das Flüssigkeitsvolumen im Kalorimeter betrug 324 ccm.

Die Temperaturänderung betrug + 0.961°.

Die Wärmetönung wird berechnet zu + 30.150 cal. auf 1 Mol ThO<sub>2</sub>.

Das Mittel der drei Versuche der Wärmetönung bezogen auf 1 Mol ThO<sub>2</sub> beträgt **29.893** cal.

Die Zersetzungswärme des Th<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Hydrat in ThO<sub>2</sub>-Hydrat und 1½ O ist gleich 17.184 - 29, 893 + 23.100.<sup>1</sup> ¾ = + 21.941 cal. folglich ist die Bildungswärme gleich - 21.941 cal.

Die zum Vergleich mit ZrO<sub>3</sub> und CeO<sub>3</sub> berechnete Bildungswärme für ThO<sub>3</sub> beträgt - 14.626 cal., vorausgesetzt daß die Addition eines jeden Sauerstoffatoms von gleicher Wärmetönung begleitet ist. Ich glaube indessen, daß die Oxydation des ThO<sub>2</sub> von einer größeren Wärmeabsorption begleitet ist, als die Oxydation von ThO<sub>2</sub> zu ThO<sub>3</sub>, wenn ich die relative Beständigkeit des letzteren und die Unbeständigkeit des Th<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (siehe die angeführten Analysen) in Betracht ziehe und außerdem aus der Analogie der Wärmebildung H<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (-13.516) aus H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> und O einerseits und H<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (-17.296) aus H<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> und O andererseits.<sup>2</sup>

Zur Kontrolle der so berechneten Bildungswärme der ThO<sub>3</sub> wurde ein Versuch des unmittelbaren Auflösens desselben in Salpetersäure gemacht. Die Analyse des dazu gebrauchten ThO<sub>3</sub> ist unter M oben angegeben.

Es wurde genommen 4.455 g ThO<sub>3</sub> (nach dem Versuche quantitativ bestimmt) und 300 ccm Salpetersäurelösung (11 g HNO<sub>3</sub>).

<sup>1</sup> 23.1 cal. ist die von THOMSEN gefundene Reaktionswärme H<sub>2</sub>O + O = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 24 (1900), 108.

Das Gewicht der Glaskugel betrug 14.27 g (Wasserwert = 2.78).

Das Flüssigkeitsvolum nach dem Versuch betrug 330 ccm.

Die Temperaturänderung betrug +0.974°.

Die berechnete Wärmetönung betrug +20.746 cal. auf 1 Mol  $\text{ThO}_3$ .

Subtrahieren wir aus diesem Betrage die Zersetzungswärme des  $\text{ThO}_3$ -Hydrat in  $\text{ThO}_2$ -Hydrat und O, so erhalten wir 20.746—29.893+23.100=13.953 cal. Folglich beträgt die Bildungswärme —13.953 cal.

Aus dem Vergleiche dieses Wärmebetrages mit dem aus dem Versuche mit  $\text{Th}_2\text{O}_3$  gefundenen, erhalten wir als Mittel für die Bildungswärme des Thoriumsuperoxyds aus dem Hydrate seines Oxyds und Sauerstoffs: —14.290 cal.

#### Salze der Überzirkonsäure.

Zirkoniumoxyd ist bekanntlich im Stande die Rolle einer Säure zu übernehmen und mit den Alkalien sowie auch mit den alkalischen Erden Salze von der Formel  $\text{R}'_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{R}''\text{ZrO}_3$  zu bilden, die sich vom Wasser leicht zersetzen. Wie meine Versuche zeigten löst sich Zirkoniumsuperoxyd in einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd und Ätzalkali, aus welcher Lösung durch Zusatz von Alkohol sich salzartige Verbindungen von Zirkoniumsuperoxyd mit dem Superoxyd des betreffenden Alkali (K oder Na) ausfällt. Es gelang mir nicht, diese Salze in reinem Zustande herzustellen, aber aus den unten folgenden Analysen ist zu entnehmen, dass deren Zusammensetzung ungefähr durch die Formel  $\text{R}_4\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  ausgedrückt wird.

Das Natriumsalz  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung dieses Salzes wurde frisch gefälltes Zirkoniumsuperoxydhydrat (in welchem 2 g  $\text{ZrO}_3$  enthalten war) in einem Gemische aus 200 ccm einer 2%igen Wasserstoffsuperoxydlösung und 16 ccm einer 19.5%igen NaOH-Lösung aufgelöst. Die Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt; dabei bildet sich zuerst eine Emulsion, nachher aber scheidet sich auf den Boden ein flockiger Niederschlag, der beim Rühren mit dem Glasstab knistert (sämtliche Operationen wurden bei +3° ausgeführt). Der Niederschlag wurde in Eiswasser aufgelöst und mit etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 3 ccm NaOH-Lösung versetzt und nach dem Filtrieren mit  $\frac{3}{4}$  Volumen Alkohol zusammengebracht. Nach einiger Zeit erschien auf dem

Boden und Wänden des Becherglases ein klebriger, flockiger Niederschlag, der nach dem Dekantieren mehreremale mit kaltem Alkohol und dann mit Äther ausgewaschen wurde (dabei wurde der Niederschlag zu einem lockeren Pulver). Beim Übertragen auf die Thonplatte wurde der Niederschlag wieder klebrig und wurde er deshalb über Schwefelsäure und Natronkalk stehen gelassen und den anderen Tag nochmals mit Alkohol und Äther ausgewaschen, schnell zwischen Filtrierpapier abgetrocknet und analysiert.

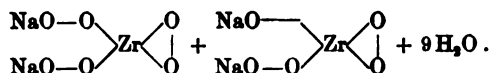
Die Analyse gab folgende Resultate:

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden 0.0994 g genommen. Die verbrauchte Menge  $\text{KMnO}_4$ -Lösung betrug 16.7 ccm und da 1 ccm 0.000792 g Sauerstoff entsprach, so ist die gefundene Menge in % gleich 13.3% O.

Zur Bestimmung des  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  wurden 0.2631 g genommen und  $\text{ZrO}_2$  0.1176 oder 44.69% und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1300 oder 21.57% gefunden.

und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1300 oder 21.57% gefunden.

Aus diesen analytischen Daten folgt, daß das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{ZrO}_2 : \text{O}$  (aktiv) = 1 : 1.04 : 2.89, sodafs die Zusammensetzung des Salzes nahezu durch die Formel  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt wird. Die Konstitution des Salzes kann folgendermaßen dargestellt werden:



Für die Zusammensetzung eines Salzes dieser Formel

	wird berechnet:	wurde gefunden:
aktiver Sauerstoff	13.54 %	13.3 %
$\text{Na}_2\text{O}$	— 22.41 %	21.57 %
$\text{ZrO}_2$	— 44.44 %	44.69 %

#### Das Kaliumsalz.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das frischgefällte Zirkoniumsuperoxyd-Hydrat mit 200 ccm einer 2% Wasserstoffsuperoxy Lösung übergossen und durch Zusatz von 30 ccm einer 21% KOH Lösung in Lösung übergeführt. Die ganze Manipulation wurde bei +3° ausgeführt. Die Lösung wurde abfiltriert und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt; dabei bildete sich erst eine Emulsion und nach einiger Zeit bildete sich auf dem Boden und Wänden des Gefäßes eine weiße schmierige Masse, die sich schnell zu Klumpen



zusammenballte und aufstieg. Die Klumpen wurden gesammelt und in kalten Alkohol eingetragen, wo sie durch Reiben hart werden und in ein Pulver sich umwandeln, das unter dem Mikroskope als winzige Kryställchen des regulären Systems erschien. Dieses Salz giebt ähnlich dem Natriumsalz mit verdünnter  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  und mit konzentrierter Ozon.

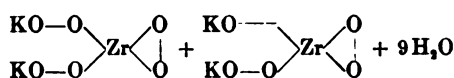
Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden 0.2732 g verwendet und 40 ccm (1 ccm = 0.0007922 gr O)  $KMnO_4$ -Lösung verbraucht, also 11.6% O gefunden.

Zur Bestimmung von  $ZrO_2$  und  $K_2O$  wurden 0.6611 g genommen und 0.235  $ZrO_2$  oder 35.55% gefunden;

und 0.346  $K_2SO_4$  oder 28.27%  $K_2O$  gefunden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Die analytischen Daten ergaben das Verhältnis  $K_2O : ZrO_2 : O$  (aktiv) = 1.04 : 1 : 2.53, was ungefähr durch die Formel  $K_4Zr_2O_{11} + 9H_2O$  oder:

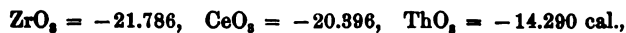


ausgedrückt werden kann. Für diese Formel:

	wird berechnet:	wurde gefunden:
aktiver Sauerstoff	11.88 %	11.60 %
$K_2O$	30.17 %	28.27 %
$ZrO_2$	36.40 %	35.55 %

Das Zirkoniumsuperoxyd kann also die Rolle einer Säure übernehmen und mit den Superoxyden der Alkalien Salze bilden, in denen der Hydroxylwasserstoff der Überzirkonsäure durch den Rest der genannten Superoxyde MO substituiert wird, wie ich das früher in Gemeinschaft mit Herrn P. MELIKOW für viele andere Übersäuren nachgewiesen habe. Was nun die Superoxyde von Thorium und Cerium betrifft, so sind diese nicht im stande, wie ich mich aus diesbezüglichen Versuchen überzeugen konnte, mit anderen Superoxyden (Metall) Salze zu bilden.

Vergleichen wir die Bildungswärmen der Superoxyde aus den entsprechenden Oxyden und Sauerstoff:



so sehen wir, daß mit steigendem Atomgewicht des das Superoxyd bildenden Elementes die Beständigkeit desselben wächst, wobei die

Bildungswärme des Zirkoniumsuperoxyds nur wenig von der des Ceriumsuperoxyds verschieden ist, während die Bildungswärme des Thoriumsuperoxyds von der der erstgenannten sehr verschieden ist. Dieser thermochemische Befund steht im Einklang mit den von mir gemachten Beobachtungen bezüglich der Beständigkeit der genannten Superoxyde bei gewöhnlicher Temperatur und deren Verhalten beim Erwärmen: während Zirkoniumsuperoxyd beim Stehen über Schwefelsäure und Natron-Kalk nach 7 Tagen die Hälfte des aktiven Sauerstoffs verliert, verliert Ceriumsuperoxyd unter gleichen Umständen nur den dritten Teil und Thoriumsuperoxyd  $\text{ThO}_3$  zeigt sogar nach 24 Tagen keine merkliche Zersetzung (das Verhältnis  $\text{ThO}_3 : \text{O}$  wird 1 : 0.98 statt 1 : 1). Beim Erwärmen auf  $75^\circ$  zersetzen sich die erstgenannten Superoxyde vollständig, während das Thoriumsuperoxyd sogar bei  $100\text{--}105^\circ$  nach einer Stunde noch immer die Hälfte des aktiven Sauerstoffs behält.

Eine Bestätigung der gesetzmäßigen Beziehung zwischen dem Atomgewicht des das Superoxyd bildenden Elementes (in ein und derselben Gruppe des Mendelejew'schen Systems) und der Beständigkeit dieses höchsten Oxyds findet sich beim Vergleich der Bildungswärmen des Bariumsuperoxyds (17.200 cal.<sup>1</sup>) und Strontiumsuperoxyds (11.675<sup>2</sup> cal.) aus den entsprechenden Oxyden und dem Sauerstoff. Dieselbe Beziehung ist auch in der Gruppe Mg, Zn und Cd zu konstatieren: Nach KURILOW<sup>3</sup> addiert Cadmiumhydrat leichter als Zinkhydrat Sauerstoff und viel leichter als Magnesiumhydrat.

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der Bestimmung der Bildungswärme folgender Verbindungen: Zink- und Kadmiumsuperoxyd, der Übersäuren von Vanadium, Niobium und Tantal und  $\text{TiO}_3$ .

<sup>1</sup> OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 1887, S. 191.

<sup>2</sup> Nach FORBRAM, *Compt. rend.* 130, 1019, ist  $\text{SrO}_2 + 2\text{HCl.Aq} = \text{SrCl}_2\text{.Aq} + \text{H}_2\text{O}_2 + 22.225$  cal., andererseits aber bestehen die Gleichungen  $\text{SrO} + 2\text{HCl} = \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 57.000$  cal.; OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 1887, S. 197 und  $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 23.100$  cal., so berechnet sich die Bildungswärme  $\text{SrO}_2$  aus  $\text{SrO}$  und  $\text{O}$  zu +11.675 cal.

<sup>3</sup> KURILOFF, Naturforscherkongrefs. VIII. Sammlung. Kiew. 89, 101. Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1900.

## Notiz über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze, insbesondere des Quecksilberjodids in organischen Lösungsmitteln.

Von  
O. ŠULC.

Die Quecksilberhaloidsalze zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, daß sie in den meisten organischen Lösungsmitteln eine nicht ringe Löslichkeit aufweisen.

Unlängst haben nun J. H. KASTLE und M. E. CLARK<sup>1</sup> eine Arbeit über Lösungen von Quecksilberjodid veröffentlicht, welche mir noch nur im Auszuge zugänglich ist.<sup>2</sup> Der Hauptinhalt derselben ist etwa der folgende: „Die gelbe Modifikation des Quecksilberjodids kann außer durch Sublimation auch durch Lösen der roten Modifikation im siedenden Amylalkohol erhalten werden. Die Farbe der Lösungen mit Ausnahme von zwei Alkylhaloiden ist stets gelb, die beim Abkühlen sich absetzenden Krystalle sind ohne Ausnahme gelb. Bei den Alkylhaloiden, welche rote Lösungen geben, handelt es sich wahrscheinlich um vorübergehende doppelte Umsetzung. Der Umwandlungspunkt muß daher niedriger liegen, als angenommen wird (28°), denn Bromäthyl wirkt wie hochsiedende Lösungsmittel. Das Quecksilberjodid scheint also wie der Phosphor in Dampfform und in Lösung nur in der gelben Modifikation vorhanden zu sein, und die feste dieser ist die feste gelbe Modifikation entweder identisch oder isomer“.

Durch diese eben angeführten Resultate der englischen Forscher werde ich mich veranlaßt, meine unlängst und gelegentlich ausgeführten Beobachtungen<sup>3</sup> über Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze

---

<sup>1</sup> *Amer. Chem. Journ.* 22 (1899), 473.

<sup>2</sup> Referat: *Chem. Centralbl.* 1900, I. 278.

<sup>3</sup> *Listy chemické* 24 (1900), 193.

in mehreren organischen Lösungsmitteln zu veröffentlichen, da ich hoffe, dadurch unsere Kenntnis der Quecksilberjodidlösungen in der oben angedeuteten Richtung ein wenig vervollständigen zu können.

### 1. Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze in den gewöhnlichsten Alkylhaloiden bei Zimmertemperatur.

Es gelangten zur Untersuchung folgende Salze: Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilberjodid, Quecksilberchlorür und Quecksilbercyanid. Alle diese Salze wurden zu den Versuchen besonders rein dargestellt.

Die Salze wurden in verschlossenen Glasfläschchen mit dem Lösungsmittel mehrere Tage bei Zimmertemperatur (etwa 18 bis 20°) stehen gelassen, dann eine Zeitlang mittels eines Heißluftmotors geschüttelt und kurz darauf unter womöglichem Vermeiden des Verdunstens schnell filtriert und die in abgemessenem Volumen des Filtrates enthaltene Salzmenge durch Abdampfen und Wägung bestimmt. Da die Quecksilberhaloidsalze mit den Dämpfen der Lösungsmittel nicht unbeträchtlich flüchtig sind,<sup>1</sup> wurde das Verdampfen nur ganz langsam über mäßig angeheiztem Wasserbade vorgenommen. Deshalb, sowie wegen der primitiven Ausführung der Versuche überhaupt, sind die erhaltenen Zahlen als nur annähernde zu betrachten, jedoch als solche, welche eine Vergleichung und Orientierung gestatten, da sie meistens durch Doppelversuche kontrolliert worden sind. Die nachfolgend angegebenen Zahlen beziehen sich auf 100 g Lösungsmittel:

<sup>1</sup> Die Flüchtigkeit von Sublimat mit Alkohol- oder Ätherdämpfen ist länger und allgemein bekannt. Auch mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Quecksilberchlorid und zwar auch dann, wenn man alle mechanischen Verluste unmöglich macht (entgegen der Angabe von Utz, *Pharm. Zig.* 45, 626). Eine 4%ige Sublimatlösung, durch einen vierkugeligen Dephlegmator destilliert, erlaubte immer im Destillate das Quecksilber nachzuweisen. In Einklang damit stehen die schon früher ausgeführten Versuche von G. H. BAILEY (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 14, 102), welcher fand, daß die Chloride von Lithium, Cäsium und Quecksilber mit Wasser- und Ätherdämpfen flüchtig sind.

ARCTOWSKI fand (*Z. anorg. Chem.* 12, 416), daß sich das Quecksilberbromid, Quecksilberjodid, sowie das Kalomel in einem Luftstrom von 56° merklich verflüchtigen.

Indem ich die fein gepulverten Salze 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 101.5° in einem Lufttrockenschrank aufbewahrte, fand ich folgende relative Verluste:

HgCl <sub>2</sub>	HgBr <sub>2</sub>	HgJ <sub>2</sub>	Hg(CN) <sub>2</sub>
6.3 %	4.1 %	5.4 %	0.02 %

	Chloroform	Tetrachlormethan	Bromoform
HgCl <sub>2</sub>	0.106 g	0.002 g	0.486 g
HgBr <sub>2</sub>	0.126 g	0.003 g	0.679 g
HgJ <sub>2</sub>	0.040 g	0.006 g	0.486 g
Hg(CN) <sub>2</sub>	—	0.001 g	0.005 g
HgCl	Spuren	—	0.055 g

	Äthylbromid	Äthyljodid	Äthylendibromid
HgCl <sub>2</sub>	2.01 g	—	1.53 g
HgBr <sub>2</sub>	2.31 g	—	2.34 g
HgJ <sub>2</sub>	0.643 g	2.041 g	0.748 g
Hg(CN) <sub>2</sub>	0.013 g	—	0.001 g
HgCl	Spuren	—	Spuren

Es scheint nach diesen Versuchen das Quecksilberbromid (oder Quecksilberchlorid) in den Alkylhaloiden unter den Quecksilberhaloidsalzen das löslichste, das Quecksilbercyanid, welches auch eine ganz geringe Flüchtigkeit besitzt (s. die Fußnote) dagegen das am wenigsten lösliche zu sein.

## 2. Lösungen von Quecksilberjodid in organischen Lösungsmitteln.

Es wurde zu diesen Versuchen das rote, durch Fällung frisch dargestellte und sorgfältig ausgewaschene Quecksilberjodid angewandt. Das Jodid wurde mit dem Lösungsmittel (es wurden solche gewählt, deren Siedepunkt niedriger liegt als der Umwandlungspunkt des Quecksilberjodids) unter Rückflusskühler auf dem Wasserbade längere Zeit gekocht resp. erhitzt. Die annähernd bestimmte Löslichkeit bezieht sich daher auf die Siedetemperatur der Lösungsmittel, sofern diese unter 100° liegt. Nur bei Isobutylalkohol, Acetal und Epichlorhydrin bezieht sie sich auf eine ganz nahe unter 100° liegende Temperatur (siedendes Wasserbad). Es wurde die Farbe der Lösungen, sowie die der sich ausscheidenden Krystalle beobachtet. Die beiliegende Tabelle enthält die betreffenden Resultate. Wo die Färbung der Lösung nicht angegeben ist, war die Lösung zu wenig intensiv gefärbt, um zwischen gelbem oder rotem Stich unterscheiden zu können.<sup>1</sup>

(Siehe Tabelle, S. 401.)

Man sieht zuerst, daß das beste Lösungsmittel für Quecksilberjodid der Methylalkohol ist: ihm folgt Epichlorhydrin.

<sup>1</sup> Qualitative Angaben über die Löslichkeit von HgJ<sub>2</sub> in einigen organischen (meist hochsiedenden) Lösungsmitteln machte W. REIDERS. *Zeitschr. phys. Chem.* 32, S. 506. Fußnote.

Nr.	Lösungsmittel	Siedepunkt	Löslichkeit in 100 g	Farbe	
				der Lösung	der Krystalle
1	Chloroform	61°	0.163	—	rot und gelb
2	Tetrachlormethan	75°	0.094	gelb	nur gelb
3	Äthylendichlorid	85.5°	1.200	rotviolett <sup>1</sup>	orangefarben <sup>1</sup>
4	Isobutylchlorid	69°	0.328	gelb	meist gelb
5	Äthylbromid	38°	0.773	rot	meist rot
6	Methylalkohol	66°	6.512	gelb	fast nur gelb
7	Äthylalkohol	78°	4.325	gelb	nur gelb
8	Isopropylalkohol	81°	2.268	gelb	gelb und rot
9	Isobutylalkohol	105—107°	2.433	gelb	nur gelb
10	Methylformiat	36—38°	1.166	—	gelb und rot
11	Äthylformiat	52—55°	2.150	—	rot
12	Methylacetat	56—59°	2.500	—	meist rot
13	Äthylacetat	74—78°	4.200	—	rot
14	Äther	35°	0.470	—	meist rot
15	Aceton	56°	3.249	—	meist rot
16	Acetal	105°	2.000	gelb	nur gelb
17	Chloral	96°	—	—	— <sup>2</sup>
18	Epichlorhydrin	117°	6.113	—	gelb und rot
19	Hexan	67°	0.072	gelb	nur gelb
20	Benzol	80°	0.825	gelb	fast nur gelb

Jedoch auch Aceton und die Ester der Fettsäurenreihe vermögen eine beträchtliche Menge von Quecksilberjodid aufzulösen.

Was die Farbe der sich ausscheidenden Krystalle betrifft (es wurden die Lösungen anfangs immer einer freiwilligen Verdunstung überlassen), so kann sie entweder rot oder gelb sein, soweit man durch Beobachtung mit unbewaffnetem Auge feststellen kann. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Farbe der Krystalle im ersten Momente immer gelb ist, und daß sich einzelne Fälle nur durch die Geschwindigkeit unterscheiden, mit welcher die gelbe Modifikation in die rote übergeht, denn nach genug langem Stehen wurden zuletzt die Krystalle in allen Fällen rot. Wahrscheinlich spielen hier Temperaturverhältnisse auch eine wichtige Rolle.

Was zuletzt die Farbe der Lösungen anbelangt, so scheint sie in der Regel gelb zu sein, nur bei Äthylbromid ist sie entschieden

<sup>1</sup> Es findet wahrscheinlich eine Reaktion statt; die Farbe der Lösung sowie der Krystalle ist auffällig von den übrigen verschieden.

<sup>2</sup> Eine Menge von freiem Jod hat sich ausgeschieden. Die Lösung ist schon in der Kälte violett.

rot. Dies stimmt mit der Beobachtung, daß auch bei Bromoform und Äthylendibromid (erster Abschnitt der Arbeit) eine rote Farbe der Lösungen wahrgenommen wurde. Diese rote Farbe bei den bromsubstituierten Kohlenwasserstoffen rührt jedoch nicht vom Quecksilberjodid her — sondern sie ist durch ausgeschiedenes Jod verursacht. Bei weiterer Verfolgung dieser Thatsache zeigte sich, daß diese Abscheidung von Jod durch Lichteinwirkung sehr begünstigt wird und daß sie auch bei anderen Jodiden als beim Quecksilberjodid stattfindet.

Es wurden einige quantitative Versuche ausgeführt, wobei das Jod durch Thiosulphatlösung aufgenommen, und die zurückgebliebene Menge derselben mittels  $\frac{1}{100}$ -normaler Jodlösung zurücktitriert wurde. Die (zwar geringe) Löslichkeit von Natriumthiosulphat wurde annähernd als Korrektion in Rechnung gebracht.<sup>1</sup> Die Alkylbromide wurden mit den Metalljodiden in verschlossenen Fläschchen einerseits dem ungestörten Tageslicht ausgesetzt, andererseits in eben solchen Fläschchen durch Einschluss in Metall Dosen vor Licht geschützt. Die freien und die in Dosen sich befindenden Fläschchen wurden nebeneinander gestellt. Zeitweise wurde geschüttelt. Die im folgenden angeführte Menge Jod bezieht sich auf 1 cm<sup>3</sup> der Lösung.

A. Versuche mit Quecksilberjodid.

Dauer: 27. März bis 17. Juni 1900 = 82 Tage.

Lösungsmittel:	Unbelichtet:	Belichtet:
Bromoform	1.04 mg	31.4 mg
Äthylendibromid	Spuren	3.2 mg

B. Versuche mit Quecksilber- und Bleijodid.

Dauer: 24. Mai bis 17. Juni 1900 = 24 Tage.

Lösungsmittel:	Unbelichtet	Belichtet
Äthylbromid		
Bleijodid	Spuren	0.36 mg
Quecksilberjodid	Spuren	0.52 mg

Es wurden sodann die im Dunkeln sich befindenden Lösungen, welche fast kein Jod enthielten, von den Metalljodiden (PbJ<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>) abfiltriert und dem Licht ausgesetzt. Nach 21 Tagen betrug der Jodgehalt derselben pro 1 cm<sup>3</sup> Lösung:

Lösung von Bleijodid . . .	0.34 mg
„ „ Quecksilberjodid	0.55 mg

<sup>1</sup> Es lösen z. B. 10 cm<sup>3</sup> Äthylbromid 1.2 mg von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die zwei letzten Versuche sprechen dafür, daß durch Licht-  
einwirkung aus den in Alkylbromiden gelösten Metalljodiden Jod  
abgespalten wird. Das Quecksilberjodid geht dabei wahrscheinlich  
in das Quecksilberjodür über; was jedoch mit dem Bleijodid ge-  
schieht, läßt sich einstweilen nicht angeben. Versuche mit Thallo-  
jodid (TlCl) gaben bisher keine bestimmten Resultate.

Weitere Versuche in der angedeuteten Richtung beabsichtige  
ich gelegentlich auszuführen.

*Prag, Privatlaboratorium, im Oktober 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1900.

---



## Berichtigung zu dem systematischen Analysengang der Anionen.<sup>1</sup>

Von

R. ABEGG und W. HERZ.

Herr W. FRESSENIUS<sup>2</sup> weist dankenswerterweise soeben auf einige Punkte unseres Analysenganges der Anionen hin, die ihm zu Bedenken Anlaß geben. Die folgenden Zeilen mögen der Richtigstellung bezw. Erwägung dieser Punkte dienen.

1. Unsere Angabe der Fällung von  $\text{CN}'$  durch  $\text{Ca}''$  ist im Sinne des Herrn W. FRESSENIUS dahin zu berichtigen, daß ein Niederschlag  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  nicht auftritt. Die Angabe rührt in der That von der Verwechslung mit dem im unreinen KCN enthaltenen Carbonat her.

Die hierdurch bedingte Änderung des Analysenganges bringt das  $\text{CN}'$  in die Zinkgruppe als  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  gleichzeitig mit Ferro- und Ferricyanid. Neben diesen ist es qualitativ erkennbar, wenn man den Niederschlag (ohne viel Wasser) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei deutlicher Blausäuregeruch auftritt, der bei Ferro- und Ferricyan fehlt.<sup>3</sup> Da übrigens alle anderen farbigen Anionen vorher schon entfernt sind, so ist in farbloser Lösung überhaupt nur  $\text{CN}'$  bei entstehendem Niederschlag möglich.

2. Der Nachweis der arsenigen Säure durch  $\text{Ca}''$  ist in ammoniakalischer Lösung allerdings nicht möglich, auch in neutraler ist er nicht so leicht, wie sich nach anderweitigen Angaben erwarten läßt, sodaß unsere Vorschrift unter 2. dahin abzuändern ist, daß man in besonderer Probe  $\text{As}_2\text{S}_3$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  fällt.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 236 u. Chemisches Praktikum, Göttingen 1900.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 39 (1900), 566.

<sup>3</sup> Vorsicht ist nur insofern nötig, als man starkes Konzentrieren der Säure durch Eindampfen vermeiden muß, damit die Eisencyanionen erhalten bleiben; siehe R. FRESSENIUS, qualit. Analyse, 15. Aufl., S. 272. 1885.

3. Auf die Bemängelung unserer Angabe bezüglich der Beständigkeit der Schwefelkohlenstoffbromfärbung genügt es zu erwidern, daß die bei Reagenzglasversuchen praktisch in Frage kommenden Überschüsse von Chlorwasser die Färbung in der That bestehen lassen.

4. Die vollständige Ausfällung der Weinsäure durch  $\text{Ca}^{++}$  erscheint überflüssig, da das Wiederauftreten derselben im  $\text{Ba}^{++}$ -Niederschlag keines der anderen hier auftretenden Anionen in der Erkennung beeinträchtigt. Infolgedessen ist es nicht nur nicht nötig, sondern sogar empfehlenswert, den  $\text{Ca}^{++}$ -Niederschlag schnell abzufiltrieren, um dem Übergang des Tartrats und Phosphats in die weniger löslichen Modifikationen vorzubeugen.

5. Borsäure läßt sich leicht in den Analysengang aufnehmen, da sie in dem essiglöslichen Teil des  $\text{Ca}^{++}$ -Niederschlages durch die Färbung der Alkoholflamme zu erkennen ist.

6. Die Erkennung des  $\text{Cl}'$  durch die Chromylchloridreaktion ist nicht stets erforderlich, sondern nur, wenn  $\text{CNS}'$ ,  $\text{Br}'$  und  $\text{J}'$  vorhanden sind, da andernfalls das Auftreten des  $\text{Ag}'$ -Niederschlages genügt.

Wir sind mit Herrn W. FRESSENIUS auch darin in Übereinstimmung, als wir weder behauptet haben, noch behaupten wollen, daß für die Fälle der Praxis unser Analysengang den älteren Methoden vorzuziehen sei, doch halten wir ihn nach wie vor für ein wertvolles Hilfsmittel beim Unterricht. Dagegen scheint es uns unzutreffend anzunehmen, daß die Löslichkeitsverhältnisse einen systematischen Gang der Anionenanalyse nicht ermöglichen sollten. Für das Gegenteil spricht wohl schon der Umstand, daß die Änderungen des Ganges, welche die Bemerkungen von Herrn FRESSENIUS nötig machten, keine Schwierigkeiten für seine Durchführbarkeit ergeben haben.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Übrigens haben uns die Bemerkungen von Herrn FRESSENIUS wie eigene Erfahrungen überzeugt, daß zu den Fällungen zweckmäßiger die Chloride verwendet werden, und wir haben entsprechend geänderte Deckblätter für die Seiten 113 und 114 unseres „Praktikums“ drucken lassen, die wir Interessenten gern zur Verfügung halten und einzufordern bitten.

*Breslau, Oktober 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1900.

## Über Polysulfide des Kupfers.

Von  
A. RÖSSING.

### Kupferhexasulfid $\text{Cu}_2\text{S}_6$ .

Bei Versuchen über eine möglichst zweckmäßige, d. h. rasch und doch genau auszuführende Methode der quantitativen Trennung von Blei, Kupfer, Zinn und Antimon in Legierungen, über welche ich nach Beendigung an anderer Stelle berichten werde, fiel mir auf, daß die zur Fällung und Trennung der Sulfide dieser Metalle benutzte gelbe Schwefelnatriumlösung, der bislang als gültig angesehenen Regel zuwider, stets Kupfer aufgenommen hatte. Zur Entscheidung der zunächst zu stellenden Frage, ob Kupfersulfid nur bei Gegenwart gewisser anderer Metalle oder auch bei Abwesenheit solcher in Schwefelnatrium löslich ist, wurde eine Lösung von reinem Kupfervitriol mit stark gelber Schwefelnatriumlösung in der Wärme gefällt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der entstehende Schwefelniederschlag zeigte auffallender Weise eine rötliche Färbung; als derselbe nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde, blieb ein rotbrauner, amorpher Körper, eine Verbindung von Kupfer und Schwefel, zurück. War auch dessen Menge für die Analyse durchaus nicht zu vernachlässigen, so reichte sie, selbst bei oftmaliger Wiederholung der Darstellung zu einer näheren Untersuchung seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften nicht aus; es galt vielmehr, eine andere Darstellungsmethode ausfindig zu machen.

Zunächst wurde gepulverter Kupfervitriol mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung von dem Rückstande von Schwefelkupfer abfiltriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Auch der hier

entstehende Schwefelniederschlag war von rötlicher Farbe und gab bei gleicher Behandlung den gleichen Rückstand, aber wiederum in einer zur näheren Untersuchung gänzlich unzureichenden Menge. Als jedoch zur Auflösung der Schmelze an Stelle des heißen Wassers kaltes angewendet wurde, blieb eine verhältnismäßig nur geringe Menge von Schwefelkupfer ungelöst, die Lösung blieb eine Zeit lang klar und trübte sich erst allmählich infolge Abscheidung eines schwarzen Niederschlages. Die Zersetzung der Lösung erfolgte weit schneller, wenn die letztere kräftig gerührt wurde, offenbar infolge der Einwirkung der Luft. Wurde die kalt hergestellte Lösung gleich nach der Filtration mit verdünnter Salzsäure zersetzt, so war der Niederschlag weit röter, und bei der Behandlung desselben mit Schwefelkohlenstoff nach dem Trocknen blieb eine erhebliche Menge des rotbraunen Körpers zurück. Damit war der Weg zur Gewinnung für nähere Untersuchung hinreichender Mengen gewiesen.

Zur Darstellung verfähre ich folgendermaßen: Eine größere gewogene Menge reinsten Kupfervitriols wird, um eine gleichmäßigere Mischung zu erzielen, entwässert, sodann fein gepulvert und mit der dreifachen Menge calcinierter reinsten Soda und ebensoviel reinen Schwefelpulvers innigst vermischt. Von dieser Mischung werden 15—20 g in Porzellantiegeln von solcher Größe, daß dieselben etwa zu drei Vierteln davon gefüllt werden, bei aufgelegtem Deckel nach gelindem Anwärmen 10 Minuten lang mit voller Flamme eines einfachen Bunsenbrenners geschmolzen. Hierauf läßt man langsam abkühlen, übergießt nach völligem Erkalten 3—4 solcher eine Schmelze enthaltender Tiegel in einer weithalsigen Glasflasche mit kaltem Wasser und verschließt den Hals der letzteren mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung desselben geht eine in das Wasser eintauchende Glasröhre, welche mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden ist, um durch Hindurchleiten von Wasserstoff die Einwirkung der Luft auszuschließen, durch die andere ein kürzeres Glasrohr, welches nach außen durch Gummischlauch und Quetschbahn geschlossen werden kann. Man läßt zunächst einen lebhaften Strom von Wasserstoffgas hindurchtreten, schließt, wenn die Luft aus dem Gefäß verdrängt ist, den Quetschhahn am kurzen Glasrohr, läßt aber den Hahn des Gasentwicklungsapparats offen. Nun befördert man die Auflösung der Schmelze durch fortwährendes sanftes Umschwenken; die entstehende Lösung ist durch nur ver-

hältnismäßig wenig Schwefelkupfer getrübt, zuweilen, wenn die Schmelztemperatur u. s. w. besonders günstig getroffen war, fast völlig klar. Sobald die Schmelze in Lösung gegangen ist, wird letztere rasch durch ein Faltenfilter in eine größere Glasflasche gegossen, mit etwas Wasser verdünnt und sofort unter kräftigem Umschwenken mit verdünnter überschüssiger Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich ein grobflockiger, orangeroter Niederschlag aus, der zunächst durch Abgießen der über ihm stehenden Flüssigkeit und mehrmaliges Dekantieren, dann durch Waschen mit kaltem Wasser auf mehreren Filtern bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gereinigt wird. Ein Eingießen der Lösung der Schwefelleberschmelze umgekehrt in Salzsäure ist unzweckmäßig, da durch gleichzeitige Entstehung von Wasserstoffsupersulfid der Niederschlag schleimig und schwer auswaschbar wird. Man trocknet nun denselben auf Filtrierpapier und Thonplatten zunächst an freier Luft, dann über Schwefelsäure, verreibt zu feinem Pulver, behandelt ihn mehrmals mit kaltem Schwefelkohlenstoff und trocknet wieder. Alle Operationen der Reinigung sind unter thunlichster Beschleunigung und unter gänzlichem Ausschluss erhöhter Temperatur auszuführen, denn die Substanz ist namentlich im feuchten Zustande recht unbeständig, und die Sonnenwärme genügt, um in kurzer Zeit unter Dunkel-färbung Zersetzung herbeizuführen.

Die Ergebnisse der Analyse schwankten, wohl wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung und der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung, wenn auch in kleinen Grenzen; im Mittel einer größeren Anzahl von Analysen wurden gefunden:

	CuS <sub>2</sub> verlangt:
Cu = 39.71%	39.85%
S = 60.10 „	60.15 „

Zwecks besserer Reinigung unter günstigeren Bedingungen und Erlangung der Substanz in feiner verteilterm, wenn auch feuchtem Zustande, wie es für einige Versuche von erheblichem Vorteil ist, verfähre ich in etwas anderer Weise. Die wie vorhin erhaltene Lösung der Schwefelleberschmelze wird nach dem Filtrieren nicht durch Salzsäure zersetzt, sondern mit Kohlensäure behandelt. Leitet man nämlich durch die in einem größeren, mit doppelt durchbohrtem Stopfen und Gaszu- und -ableitungsrohr versehenen ERLENMEYER'schen Kolben befindliche Lösung anhaltend Kohlensäure, so wird wohl das überschüssige Natriumsulfuret, nicht aber das Salz

der Sulfokupfersäure zersetzt. Sobald das aus der Lösung austretende Kohlensäuregas nur wenig Schwefelwasserstoff mehr mitführt, unterbricht man die Operation, filtriert durch ein Faltenfilter und zersetzt die tief rotbraune, an Farbe einer Auflösung von Jod in Jodkalium ähnelnde, viel Carbonat enthaltende Lösung durch verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure unter kräftigem Umschütteln. Es scheidet sich dabei ein schön rotbrauner, in Farbe frisch gefälltem Eisenhydroxyd gleichender, außerordentlich voluminöser Niederschlag ab. Durch öfteres Dekantieren und Waschen mit kaltem Wasser wird er gereinigt, ein Trocknen jedoch ohne teilweise Zersetzung ist mir vorläufig noch nicht gelungen, da er das Wasser längere Zeit zurück hält und, bevor dasselbe vollständig entfernt, selbst in einer Wasserstoffatmosphäre, sich bald dunkel färbt.

Daß Schwefelkupfer in Mehrfach-Schwefelammon in Gestalt eines Sulfosalzes sich löst, ist bekannt. Dieses, auch Kupferhypersulfidammon genannte Salz, dessen Zusammensetzung als der Formel  $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$  entsprechend angenommen wird, erhielt zuerst PELTZER,<sup>1</sup> später stellten es auch BLOXAM, VOHL, HEUMANN und PRIVOZNIK dar. Es bildet zinnoberrote Krystalle, welche nur von gelbem Schwefelammon gelöst werden. Anfangs der 70er Jahre stellte PRIVOZNIK<sup>2</sup> das entsprechende Kaliumsalz dar, indem er Kupferhammerschlag in einem Drahtnetz in eine Lösung von Kaliumpolysulfid einbrachte; die in Form glänzender granatroter Nadeln auftretende Verbindung war nach dem Abwaschen mit Petroläther und Trocknen über Schwefelsäure einige Zeit beständig, zersetzte sich aber rasch mit Wasser, schneller noch mit Ammoniak oder Einfach-Schwefelammon unter Abscheidung von Schwefelkupfer. Weiteres ist darüber nicht bekannt geworden, denn die vom Autor in Aussicht gestellte nähere Untersuchung scheint ergebnislos gewesen oder ganz ausgeblieben zu sein, ich habe wenigstens aus der Litteratur weiteres nicht in Erfahrung bringen können.

Zur Entscheidung der Frage, ob die in der nach oben dargestellten Schwefelleberschmelze enthaltene Kupferverbindung dem sulfokupfersauren Ammon bzw. Kalium analog ist, habe ich die Darstellung des ersteren nach der von HEUMANN<sup>3</sup> als beste empfohlene VOHL'sche Methode<sup>4</sup> wiederholt. Nach derselben löst

<sup>1</sup> *Ann.* 128, 180.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1873, 700.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1873, 700.

<sup>4</sup> *Journ. prakt. Chem.* 102, 32.

man Kupferchlorür bei Luftabschluss, also am besten unter Durchleiten von Wasserstoff, in Ammoniak und gießt in konzentriertes Ammonpolysulfid, das mit etwas Petroleum überschichtet ist, solange der zuerst entstehende Niederschlag sich noch auflöst. Bald scheidet sich aus der Flüssigkeit ein roter Krystallbrei aus, der die angegebenen Eigenschaften besitzt, dessen Lösung aber, was den früheren Untersuchungen entgangen ist, genau in derselben Weise durch verdünnte Säuren zersetzt wird, wie ich sie vorhin beschrieben habe. Ähnlich habe ich versucht, durch Eingießen einer Lösung von Kupferchlorürchlornatrium in Natriumpolysulfid das entsprechende Natriumsalz herzustellen. Es schied sich jedoch dabei soviel Schwefelkupfer aus, daß eine Gewinnung des Salzes in fester Form nicht gelang. Das Filtrat von Schwefelkupfer verhielt sich gegen Säuren ähnlich wie die Lösung des Ammonsalzes, jedoch war infolge des Vorhandenseins größerer Mengen Ammon- bzw. Natriumpolysulfids dem Niederschlage von Kupferhexasulfid in beiden Fällen soviel Schwefel beigemischt, daß eine Darstellung auf diesem Wege keinen Vorteil bringt.

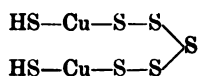
Frisch gefälltes Kupferhexasulfid löst sich in Mehrfach-Schwefelalkalien und Mehrfach-Schwefelbaryum sofort auf, durch farbloses Schwefelalkali wird es zum größten Teil unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer zersetzt. Die Lösungen in Kalium- und Baryumpolysulfid werden aber auch durch Kohlensäure unter Wiederabscheidung von Hexasulfid zerlegt.

Läßt man frisch nach der angegebenen zweiten Methode gefälltes feuchtes Hexasulfid in einem Kolben mit starkem Ammoniak unter öfterem Durchschütteln stehen, so nimmt die Flüssigkeit bald ein tintenartiges Aussehen an; das Hexasulfid verschwindet, Wolken von fein verteiltem Schwefel durchziehen die Flüssigkeit und lagern sich langsam zu einem etwas schleimigen graugelben Bodensatz ab, von welchem man die darüber stehende Flüssigkeit abgießen kann. Letztere bleibt längere Zeit trübe, erst allmählich setzt sich ein dunkler Niederschlag ab, der aber immer sehr schwer zu filtrieren und auszuwaschen ist. Als das erreicht, wurde er über Schwefelsäure getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und wieder getrocknet. In diesem Zustande stellte er ein dunkelblaues amorphes Pulver dar, welches nach der Analyse ein Sulfid  $\text{Cu}_4\text{S}_6$  zu sein scheint:

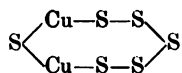
Gefunden:		Gefordert:
61.11	60.98 Cu	61.39 Cu
38.81	39.00 S	38.61 S

Dasselbe kann bei 100° getrocknet und mit Wasser gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die im vorigen genannten Chemiker haben in dem Kupferhypersulfidammon ein Trisulfid  $\text{CuS}_3$  angenommen. Wenn ich der aus dem ersten bezw. der Schwefelleberschmelze durch Ausfällung mit Säure dargestellten Verbindung die Formel  $\text{Cu}_2\text{S}_6$  zuerkennen möchte, so gründet sich das auf folgende Überlegung. Die entsprechende, aber offenbar nicht existenzfähige Sulfokupfersäure der Formel  $\text{H}_2\text{Cu}_2\text{S}_7$  zerfällt unter Abgabe von Schwefelwasserstoff entsprechend den hypothetischen Hydrosulfiden der Schwermetalle, welche die SH-Gruppen direkt an den Metallatomen enthalten. Es ist also das Nächstliegende, dieser Sulfokupfersäure die Formel



zuzusprechen, aus der durch Schwefelwasserstoffabspaltung das Anhydrosulfid

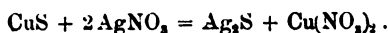


hervorgehen muß. Die gegenseitige Bindung einer größeren Anzahl von Schwefelatomen hat nichts auffallendes, da in den Wasserstoffsupersulfiden u. a. Körpern das Gleiche angenommen werden muß. Die Unbeständigkeit derartigen Substanzen spricht gleichfalls für obige Formel, denn das Hexasulfid spaltet bei geringer Temperaturerhöhung leicht Schwefel ab und geht in niedere Sulfide über.

Da durch selbstthätige Zersetzung der Lösung der Schwefelleberschmelze oder durch Erhitzen derselben sowie aus dem Kupferhypersulfid bei höherer Temperatur Kuprisulfid entsteht, so ist demnach auch für das Hexasulfid eine Sulfidformel ohne gegenseitige Bindung der Kupferatome anzunehmen, nicht also die eines Sulfürs. Aber noch auf andere Weise läßt sich ihre Natur darthun. Nach HEUMANN und SCHNEIDER wird bekanntlich Kupfersulfür durch salpetersaures Silber unter Bildung eines Gemenges von Schwefelsilber und metallischem Silber zersetzt nach der Gleichung:



Dementsprechend muß, was bislang experimentell nicht nachgewiesen zu sein scheint, Kupfersulfid durch Silbernitrat in reines Schwefelsilber zerlegt werden:





Dem ist in der That so. Aus Kupfersulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelkupfer wurde durch Silbernitrat sofort zersetzt; der entstandene Niederschlag ergab nach dem Trocknen 86.92% Ag:  $\text{Ag}_2\text{S}$  verlangt 87.08%, ein Gemenge von  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Ag}$  dagegen 93.10%. Damit ist auch die in neuerer Zeit wieder in Zweifel gezogene Zusammensetzung<sup>1</sup> des durch Schwefelwasserstoff aus Kupfersalzlösungen gefällten Schwefelkupfers als der Formel  $\text{CuS}$  entsprechend bewiesen, dasselbe ist also nicht als ein Gemenge von  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und Schwefel anzusehen.

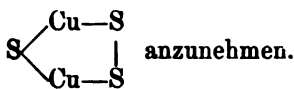
Als Kupferhexasulfid in dem frisch durch Salpetersäure nach der zweiten Methode gefällten noch feuchtem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitratlösung übergossen wurde, wurde die Flüssigkeit sofort grün, das rotbraune Hexasulfid verschwand und an seine Stelle trat ein Silberniederschlag. Derselbe enthielt reichliche Mengen freien Schwefels, da ein Silbersupersulfid nicht existenzfähig zu sein scheint, und gab nach dem Waschen, Trocknen und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff einen Körper, welcher 86.87% Silber enthielt, also die einer Kupferoxydverbindung entsprechende Menge.

### Kupfertrisulfid $\text{Cu}_2\text{S}_3$ .

Hexasulfid geht bei gelinder Temperaturerhöhung, z. B. durch Behandlung mit siedendem Äther oder Schwefelkohlenstoff, unter Abspaltung von Schwefel und Änderung der Farbe in Sesquisulfid über. Am einfachsten erhitzt man das trockene Hexasulfid in einem Kölbchen mit Schwefelkohlenstoff auf einem Wasserbade mit kleiner Flamme am Rückflusskühler, filtriert nach einiger Zeit, wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Das Sesquisulfid ist amorph, dunkelbraun, etwas beständiger als das Hexasulfid; eine höhere Temperatur, z. B. die des siedenden Alkohols, verträgt es jedoch nicht, indem es dabei in Einfachschwefelkupfer übergeht. Die Analyse ergab:

Gefunden:		Gefordert:
Cu = 56.92	56.94	56.98
S = 43.00	42.91	43.01

Die Konstitutionsformel ist analog der des Hexasulfids als



<sup>1</sup> Vgl. COPPOCK, *Chem. News* 73, 262; BRAUNER, ebendas. 74, 99.

Kupfersulfide der Formel  $\text{Cu}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cu}_2\text{S}_4$  als Zwischenstufen habe ich bislang nicht erhalten können. Inzwischen ist von Bodroux<sup>1</sup> ein Pentasulfid  $\text{Cu}_2\text{S}_5$  durch Fällung einer Kupferacetatlösung mit Calciumpentasulfid erhalten worden. Dasselbe ist ebenfalls ein rotbrauner Körper und soll in Schwefelalkali unlöslich sein; diese letztere Angabe bezieht sich aber wohl nur auf farbloses Schwefelalkali, da nicht einzusehen ist, warum gerade ein Pentasulfid in Alkalipolysulfid nicht löslich sein sollte.

---

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 130, 1397.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1900.

## Litteraturübersicht.

### Allgemeines.

Über die Ausdehnung der geschmolzenen Kieselsäure, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* **130**, 1703—1705.)

Durchlässigkeit geschmolzener Kieselsäure für Wasserstoff. von VILLARD. (*Compt. rend.* **130**, 1752—1753.)

Über die Deutung von Mineralanalysen, eine Kritik neuerer Arbeiten über die Konstitution der Turmaline. von S. L. PENFIELD. (*Am. J. Sc. Ser. Sill.* **4**) **10**, 19—32.

Der Verfasser weist auf die Willkür hin, die sich viele Mineralogen bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln kompliziert zusammengesetzter Mineralien zu Schulden kommen lassen. F. W. Küster.

Verbindungen des Lithiumbromids mit Ammoniakgas. von J. BONSEPOL. (*Compt. rend.* **130**, 1394—1397.)

Über ein Lithiumperoxyd, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **130**, 1465—1465.)

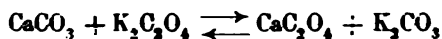
Ammoniumimidosulfid, von EDWARD DIVERS und MASATAKER OGAWA. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 113.)

Über die Calciumperoxydhydrate, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **130**, 1308—1311.)

Über das wasserfreie Calciumdioxyd und die Konstitution seiner Hydrate, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **130**, 1388—1391.)

Über die physikalisch-chemischen Beziehungen von Aragonit und Calcit, von H. W. FOOTE. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 740—759.)

Aus dem Gleichgewichte



ergab sich, daß bei 25°, bei 49.7° und bei 59° Aragonit 1.35; 1.365 und 1.24 mal so löslich ist, als Calcit. Calcit scheint bei allen Temperaturen die stabilere Form zu sein, so daß die Umwandlung nur in der Richtung Aragonit  $\rightarrow$  Calcit erfolgen kann (Monotropie).

F. W. Küster.

**Über radioaktives Baryum und Polonium**, von F. GIESEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1665—1668.)

**Das Verhalten des Radiums bei tiefer Temperatur**, von O. BEHRENDSEN. (*Wiedem. Amer.* [4] **2**, 335—337.)

**Die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers**, von G. A. HULETT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 611—621.)

Von allgemeinem Interesse ist die Thatsache, daß mit Quecksilber bei absolut ruhigem Verdampfen im Vakuum weder Zink noch Cadmium in nachweisbarer Menge übergehen. Die beste Methode der Quecksilberreinigung auf nassem Wege ist Schütteln mit verdünnter, angesäuerter Quecksilbernitratlösung. F. W. Küster.

**Über die direkte Darstellung von Quecksilberjodid und Quecksilberjodür in krystallinischer Form auf nassem Wege**, von F. BODROUX. (*Compt. rend.* **130**, 1622—1624.)

**Einwirkung von Wasser auf Merkursulfat**, von GONY. (*Compt. rend.* **130**, 1399—1402.)

Lösungen, welche mit normalem und mit basischem Merkursulfat im Gleichgewicht sind, enthalten (bei Zimmertemperatur) im Liter 0.08 g Schwefelsäure. F. W. Küster.

**Über ein Quecksilberchlorosulfid**, von E. BODROUX. (*Compt. rend.* **130**, 1398—1399.)

**Über zwei Polysulfide des Bleies und Kupfers**, von F. BODROUX. (*Compt. rend.* **130**, 1397—1398.)

**Wirkung von fein verteiltem Platin auf die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff**, von WM. FRENCH. (*Chem. News* **81**, 292—294.)

**Über Platinverbindungen mit Hydroxylamin**, von RUDOLF UHLENHUTH. (*Lieb. Ann.* **311**, 120—126.)

**Über das wahre Atomgewicht des Bors**, von G. HEINRICHES. (*Compt. rend.* **130**, 1712—1714.)

**Über das Bandenspektrum des Aluminiums**, von G. A. HEMSALECH. (*Wiedem. Ann.* [4] **2**, 331—334.)

**Darstellung einiger Aluminiumverbindungen und der entsprechenden Wasserstoffverbindungen**, von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **130**, 1314—1316.)

**Über einige Eigenschaften des Aluminiums und über die Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff**, von CAMILLE MATIGNON. (*Compt. rend.* **130**, 1390—1394.)

**Über die unbekanntenen, in der rohen Samarerde enthaltenen Erden**, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **130**, 1469—1472.)

**Über Cerisulfate**, von W. MUTHMANN und L. STÜTZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1763—1765.)

- Über die allotropen Umwandlungen der Legierungen von Eisen und Nickel, von DÜMAS. *Compt. rend.* **130**, 1311—1314.)
- Über die Eisenselenide, von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **130**, 1710—1712.)
- Untersuchungen über die Oxydation der Kobalt- und Cersalze in alkalischer Lösung, von ANDRÉ JOB. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **20**, 205—264.)
- Über das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromverbindungen gegen Sauerstoffgas, von W. MANSCHOT und J. HEZOG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1742—1748.)
- Krystallform der Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin, von RUDOLF UHLENHUTH. (*Lieb. Ann.* **311**, 127—128.)
- Übermangansäure durch Elektrolyse, von H. N. MORSE und J. C. OLSEN. (*Amer. Chem. Journ.* **23**, 431—443.)
- Über Silicovanadinmolybdate, von CARL FRIEDHEIM und C. CASTÉNDYCK (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1611—1629.)
- Neue Darstellung einiger Uranoxyde, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris.* [3] **23**, 368—370.)
- Über die Verbindungen der Uransäure mit schwefeliger Säure, von VOLKMAR KOHLSCHÜTTER. (*Lieb. Ann.* **311**, 1—25.)

## Bücherschau.

**Chemisches Praktikum.** Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage, von R. ABEGG und W. HERZ. 114 Seiten. (Göttingen, VANDENHOECK und RUPRECHT, 1900. Preis geb. 3.60 M.)

Es sind in neuerer Zeit mehrfach sowohl Leitfäden für den Anfängerunterricht, als auch Lehrbücher der anorganischen Chemie erschienen, deren Verfasser in den Vorworten angaben, sie hätten versucht, die Eigenschaften der modernen physikalischen Chemie für ihre Darstellung nutzbar zu machen. Bei genauerem Zusehen handelte es sich jedoch günstigsten Falles immer nur um Einschiebung einzelner Kapitel modern-theoretischen Inhalts, die übrige Darstellung aber war die altgewohnte geblieben. Die Verfasser vorliegenden Werkchens verwerfen mit Recht solche halbe Maßregel, die nach keiner Seite hin und niemanden befriedigen kann. Sie sind radikaler vorgegangen und behandeln den ganzen Stoff einheitlich von dem Standpunkte aus, welchen OSTWALD durch seine „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ geschaffen hat.

Dem eigentlichen analytischen Teil geht eine präparative Einführung in die Laboratoriumsarbeit voraus, in welcher zahlreiche stöchiometrische Rechnungen eingeflochten sind, die den Anfänger namentlich auch mit den Gasgesetzen und ihrer Anwendung vertraut machen. Dieser einleitende Teil wurde vom Referenten schon vor etwa 10 Jahren im Marburger<sup>er</sup> Laboratorium ausgearbeitet und jahrelang benutzt, wie denn überhaupt hervorgehoben werden muß, daß die praktische Brauchbarkeit der im vorliegenden Buche benutzten Darstellungsweise durch zehnjährige Erfahrung im Marburger und durch dreijährige Erfahrung im Breslauer<sup>er</sup> Laboratorium zur Genüge erwiesen ist. Wenn deshalb von anderer Seite

behauptet wird, „dafs sich die moderne Darstellungsweise für den Anfängerunterricht nicht eignet“, so liegt das wohl nicht an den modernen Lehren.

Auf den einleitenden Teil folgt die qualitative Analyse: theoretische Grundlagen, Reaktionen der Kationen, Reaktionen der Anionen, Analysengang zur qualitativen Trennung und Erkennung der Elemente.

Das vorliegende Büchlein ist als eine wesentliche und sehr dankenswerte Bereicherung unserer Unterrichtshilfsmittel zu begrüfsen und ihm eine recht grofse Verbreitung zu wünschen. Letzterer werden leider einige Eigentümlichkeiten der Darstellung und Ausdrucksweise etwas hindernd entgegenstehen. Die Verfasser operieren nämlich gern und viel mit Begriffen, die noch nicht genügend eingeführt und anerkannt sind, um in den meisten Laboratorien nicht als die Brauchbarkeit des Buches einschränkend empfunden zu werden. Hierher gehört z. B. die „Elektroaffinität“, die „Verschwindungstendenz“ und mehreres andere. Die Lehre von der Elektroaffinität — früher von anderen als „Ionisationstendenz“ etc. bezeichnet — ist doch kaum genügend ausgearbeitet und begründet, um sie so weitgehend zur Grundlage der Darstellung zu machen. Der „Elektroaffinität“ zu Liebe ist z. B. bei der Entstehung und Auflösung von Niederschlägen leider häufig von der üblichen Erklärungsweise abgewichen, nach welcher das „Löslichkeitsprodukt“ hier das Ausschlaggebende ist.

Auf Seite 11 ist die Definition für starke und schwache Säuren durchaus verunglückt und irreführend. Wie zu definieren ist, hat OSTWALD in seinen „Grundlagen“ (1. Aufl.) Seite 52 gezeigt. Es ist eben ein Unterschied zu machen zwischen „starken“ und „stark wirkenden“ Säuren.

*F. W. Küster.*

**Lehrbuch der anorganischen Chemie** für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen von A. F. HOLLEMAN, in Gemeinschaft mit dem Verfasser bearbeitet und herausgegeben von WILHELM MANCHOT, XII+440 Seiten mit 2 Tafeln und 84 Figuren. (Leipzig, VEIT und COMP., 1900. Preis geb. 10 M.)

Vorstehend wurde über einen wohl gelungenen Versuch berichtet, das chemische Anfängerpraktikum ganz auf moderner Grundlage aufzubauen. Ein solcher Versuch kann nun naturgemäfs nur dann zu dem erstrebten Ziele führen, wenn auch der übrige Unterricht, namentlich also die einleitende Anfängervorlesung über anorganische Experimentalchemie, in demselben Sinne erteilt wird. Um dies zu ermöglichen, ist kaum erlässliche Vorbedingung ein vom nämlichen Standpunkte aus geschriebenes Lehrbuch der anorganischen Chemie angemessenen Umfangs. An einem solchen fehlte es bislang durchaus, denn die grofse Mehrzahl der vor-

handenen Lehrbücher berücksichtigte die neueren Theorien garnicht, in einigen wenigen war ihnen eine bescheidene Rolle in besonderen Kapiteln zugewiesen, die man auch recht gut überschlagen konnte, ohne den Zusammenhang zu verlieren, in keinem hatte ihr Geist die ganze Darstellung so durchdrungen, wie es bei dem gegenwärtigen Stande unserer Wissenschaft durchaus gefordert werden muß.

Trotz der zahllosen Lehrbücher der anorganischen Chemie war hier also doch noch eine Lücke vorhanden, und diese wenigstens vorläufig auszufüllen erscheint das vorliegende Buch durchaus geeignet. Es ist wie aus einem Guß gearbeitet, die Theorien sind nicht vorweg genommen und an einzelnen Stellen auskrystallisiert, sie sind vielmehr an geeigneter Stelle aus vorgetragenen Thatsachen abgeleitet, sie verbinden die einzelnen Thatsachen und lehren dieselben von allgemeineren Gesichtspunkten aus zusammenzufassen. Hierbei ist das Thatsachenmaterial keineswegs zu kurz gekommen.

Nennenswerte Versehen sind dem Referenten, soweit er das Buch gelesen hat, nicht aufgefallen.

*F. W. Küster.*

**Lehrbuch der Elektrochemie**, von MAX LE BLANC. Zweite, vermehrte Auflage. VIII+261 Seiten mit 33 Figuren. (Leipzig, OSKAR LEINER, 1900. Preis 6 M., geb. 7.25 M.)

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage vor etwa 5 Jahren sind auf dem Gebiete der Elektrochemie weder umwälzende Entdeckungen gemacht worden, noch sind die damals herrschenden theoretischen Anschauungen tiefer gehend umgestaltet worden, so daß der Autor sich zu einer durchgreifenden Umarbeitung seines Buches nicht veranlaßt gesehen hat. Andererseits ist es selbstverständlich, daß die inzwischen bekannt gewordenen Forschungsergebnisse, soweit erforderlich, in das Buch hineingearbeitet worden sind. Einzelne Kapitel sind ganz neu hinzugekommen, außerdem auch ein Autoren- und Sachregister, deren Fehlen wohl Jedem unangenehm aufgefallen ist, der die erste Auflage benutzte.

Etwas Empfehlendes über das treffliche Buch zu sagen, erscheint überflüssig, da dasselbe ja ohnehin in der Hand Jedes sein dürfte, das sich für Elektrochemie interessiert.

Die Angabe der Tabelle S. 261 bezüglich des Eisens ist irreführend, denn Ferriionen liefern bei der Elektrolyse nicht die äquivalente Menge Eisen, sie gehen vielmehr zunächst in Ferroionen über.

*F. W. Küster.*

**Schiefs- und Sprengmittel**, von OSCAR GUTTMANN. 248 Seiten mit 88 Abbildungen. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN, 1900. Preis 8 M.)



Das vorliegende Buch ist wesentlich ein Sonderabdruck des Artikels „Schiefs- und Sprengmittel“ in MUSPRATT'S Chemie. Dafs derselbe — er erschien vor 2 Jahren — mit den neuesten Erfahrungen bereichert worden ist, bedarf kaum der Erwähnung. Die Sonderausgabe wird den Interessenten sicher willkommen sein. Ein Urteil über das Gebotene vermag der Referent nicht abzugeben.

*F. W. Küster.*

**Die Chemie der natürlichen Farbstoffe**, von HANS RUPE (vierte Gruppe des fünften Bandes von BOLLEY-ENGLER'S Handbuch der chemischen Technologie). 332 Seiten (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN, 1900. Preis 8 M.)

Da seit 30 Jahren eine zusammenhängende Beschreibung der in der Natur vorkommenden Farbstoffe nicht mehr unternommen worden ist, so dürfte die vorliegende, sehr eingehende Monographie den Interessenten sehr willkommen sein. Den Schwerpunkt der Arbeit hat der Verfasser auf die Chemie der natürlichen Farbstoffe gelegt, während der technische Teil kürzer behandelt wurde. Es erscheint das um so mehr gerechtfertigt, als die technische Bedeutung der natürlichen Farbstoffe von Tag zu Tag mehr zurückgeht.

*F. W. Küster.*

**Aus Jac. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel** in den Jahren 1828—1847, herausgegeben von EDVARD HJELT. 187 Seiten (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN, 1900. Preis 4 M.)

Es ist eine unverkennbare Thatsache, dafs sich in neuester Zeit ein reges Interesse für die Geschichte unserer Wissenschaft geltend macht. Dies kommt auch besonders dadurch zum Ausdruck, dafs kaum ein viertel Jahr vergeht, ohne dafs ein neuer Briefwechsel der Klassiker der Chemie zur Ausgabe gelangt. Dafs jede derselben eine freudig zu begrüßende Bereicherung unserer Litteratur ist, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, da der Wert historischer Studien für die Entwicklung einer Wissenschaft ja zur Genüge anerkannt wird.

Der vorliegende, recht umfangreiche Briefwechsel zwischen BERZELIUS und seinem früheren, ihm in dauernder, inniger Freundschaft verbundenen Schüler MAGNUS ist hoch interessant; denn er gewährt nicht nur Einblick in die Arbeiten, welche die beiden beteiligten Forscher gerade selbst beschäftigten, sondern es gelangen auch vielfach Resultate zur eingehenden Diskussion, die von anderen zeitgenössischen Forschern veröffentlicht worden waren. Jeder Fachgenosse wird ihn mit Genuß lesen.

*F. W. Küster.*

**Le Fluor et ses Composés**, par HENRI MOISSAN. 396 Seiten mit 21 Abbildungen. (Paris, G. STEINHEIL, 1900.)

MOISSAN, der Entdecker des elementaren Fluors und sehr zahlreicher Fluorverbindungen, hat in der vorliegenden Monographie, die zunächst durch ihren Umfang erschreckt, alles das zusammengestellt, was ihn seine sehr eingehenden und mit den großartigsten Hilfsmitteln in Angriff genommenen Untersuchungen über das Fluor und seine Verbindungen lehrten.

Den breitesten Raum im Buche nimmt die Beschreibung von Darstellungsmethoden ein, was bei einem so glänzenden Experimentator, wie es MOISSAN ist, ja begreiflich ist. Ihm ist augenscheinlich beim Arbeiten die größte Freude die Überwindung experimenteller Schwierigkeiten. Durch das liebevolle Eingehen auf diese und die ausführliche Schilderung der Wege, sie zu überwinden, gewinnt das Buch einen ganz besonderen Wert, hierdurch wird es in erster Linie mit Genuß lesbar. Denn im übrigen ist es überwiegend präparativen Inhalts, also zur Lektüre nicht gerade geeignet.

*F. W. Küster.*

**Das Fluor und seine Verbindungen**, von HENRI MOISSAN. Autorisierte deutsche Ausgabe, übersetzt von THEODOR ZETTEL. 356 Seiten mit 21 Textabbildungen. (Berlin W., M. KRAYN, 1900. Preis 12 M.)

Eine wortgetreue Übersetzung des vorstehend besprochenen Buches. Die Übersetzung liest sich gut, jedoch kommen auch böse Verstöße gegen die deutsche Muttersprache vor. So steht z. B. gleich auf Seite 2 und 3: „man wird ganz an die Mühe vergessen“, und „man darf nicht daran vergessen“.

*F. W. Küster.*

**Jahrbuch der Elektrochemie.** Bericht über die Fortschritte des Jahres 1899. Unter Mitwirkung von K. ELBS-Gießen, F. W. KÜSTER-Clausthal und H. DANNEEL-Aachen herausgegeben von W. NERNST und W. BORCHERS. 6. Jahrgang. 431 Seiten mit 204 Fig. (Halle a/S., WILHELM KNAPP, 1900. Preis 16 M.)

Das Jahrbuch der Elektrochemie, dessen diesjähriger Band mit gewohnter Pünktlichkeit erschienen ist, ist zu bekannt, als daß es erforderlich erschiene, näher auf dasselbe einzugehen. Es dürfte sich ohnedies schon in der Hand jedes Interessenten befinden. Trotz der Vollständigkeit der Berichterstattung ist der Umfang gegen den des vorhergehenden Jahrganges etwas zurückgegangen.

*F. W. Küster.*

**Einführung in die Stöchiometrie** oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihrer mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Mit Rechenbeispielen. Für Studierende und Chemiker,

von JOACHIM BIEHRINGER. 498 Seiten mit 18 Abbildungen und einer Tafel. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN, 1900. Preis 9 M.)

Die Arbeit BIEHRINGER's fällt zunächst dadurch auf, daß sie nicht nur das behandelt, was man in der Regel unter den Begriff der Stöchiometrie (im erweiterten, gegenwärtigen Sinne) zusammenzufassen pflegt, sondern daneben auch so manches, was sicher niemand in dem Buche suchen würde. Das gilt in erster Linie von dem Kapitel „Mafsanalyse“, wo das Buch stellenweise geradezu zu einem Lehrbuch der technischen Titrimethoden wird.

Der Verfasser hat sich mit Erfolg bemüht, das behandelte Gebiet durch eine möglichst elementare Darstellung und durch sehr zahlreiche, ausführlich erörterte und mit Lösung versehene Rechenaufgaben jedermann leicht zugänglich zu machen. Die Rechenbeispiele sind nicht erfunden, sondern fast ausnahmslos der Litteratur entnommen oder aus der eigenen Praxis des Verfassers herrührend, so daß sie zugleich ein Bild von der Genauigkeit der Meßmethoden geben können. *F. W. Küster.*

**Die Entstehung des Lebens**, aus mechanischen Grundlagen entwickelt von LUDWIG ZEHNDER. Zweiter Teil. Zellenstaaten, Pflanzen und Thiere. 240 Seiten mit 66 Abbildungen im Text. (Tübingen, J. C. B. MOHR, 1900, Preis 6 M.)

Über den ersten Teil des vorliegenden Werkes ist schon früher berichtet worden,<sup>1</sup> so daß es genügen wird, hier auf das Erscheinen des zweiten Teiles hingewiesen zu haben. *F. W. Küster.*

**Theoretische Chemie** vom Standpunkte der AVOGADRO'schen Regel und der Thermodynamik, von WALTHER NERNST. 3. Auflage. XIV + 710 Seiten mit 36 Abbildungen. (Stuttgart, FERD. ENKE, 1900. Preis 16 M.)

Da seit dem Erscheinen der vorhergehenden Auflage nur  $1\frac{1}{2}$  Jahre verflossen waren, so fand der Verfasser keinen Anlaß, nennenswerte Änderungen oder Hinzufügungen vorzunehmen. Es liegt deshalb kein Grund vor, auf das Buch näher einzugehen, die Anzeige der neuen Auflage genügt. Es findet sich ja so wie so in der Hand jedes Chemikers, der für die theoretischen Lehren seiner Wissenschaft Interesse hat.

*F. W. Küster.*

**Technik der Experimentalchemie**, Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. Für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunter-

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. anorg. Chem.* 21, 399.

richt von RUDOLF ARENDT. Dritte vermehrte Auflage. XXXVI + 822 Seiten mit 878 Abbildungen und einer Figurentafel. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD Voss, 1900. Preis 20 M., geb. 22 M.)

Der starke, mit ausgezeichneten Abbildungen fast zu reich ausgestattete Band enthält eine sehr große Zahl sorgfältig ausgearbeiteter Versuche, wie sie sich namentlich für die Vorlesung eignen. Die Litteratur wurde bis zur Gegenwart berücksichtigt. Er wird deshalb für den Lehrer der Chemie eine unerschöpfliche Fundgrube und ein zuverlässiger Berater sein und in keinem Vorbereitungszimmer fehlen dürfen. Zu bedauern ist, daß die Vorlesungsversuche, welche der neueren Richtung in der Chemie angehören, vollständig unberücksichtigt geblieben sind.

*F. W. Küster.*



## Über das Calciumamalgam.

Von

JOHANN SCHÜRGER.

Nachdem DAVY die Alkalimetalle entdeckt hatte und die Darstellung der Erdalkalimetalle versuchte, lenkte er die Aufmerksamkeit anderer auch auf das eigentümliche Verhalten dieser Metalle. Unter anderem befasste sich BERZELIUS<sup>1</sup> mit dem Calciumamalgam, welches er mittels Elektrolyse aus Calciumhydroxyd darstellte, wobei die negative Elektrode Quecksilber war. — Später stellte es KLAUER<sup>2</sup> aus Calciumchlorid mit Natriumamalgam dar, und machte dabei die Bemerkung, daß es außerordentlich leicht zersetzlich ist und daß das durch Destillation vom größten Teil des Quecksilbers befreite Amalgam hart und zähe wird und an der Luft sich mit einer weißen Oxydkruste überzieht.

Neuerdings arbeitet FERRE<sup>3</sup> mit dem Amalgam und auf Vorschlag des Herrn Professor BÉLA VON LENGYEL habe auch ich mich mit dem Studium der Eigenschaften dieses Amalgams beschäftigt.

Das krystallinische Amalgam versuchte ich vor allem nach der Methode von KERP<sup>4</sup> darzustellen. Es zeigte sich aber, daß man durch Zusammenschmelzen der Metalle bessere Resultate erhält.

Es gelang mir auf diese Weise das Calciumamalgam in krystallinischem Zustand herzustellen. Das zu diesem Zwecke nötige Calcium, welches im Institut in großer Menge dargestellt wurde, stellte mir Herr Professor VON LENGYEL, Direktor des Instituts, gütigst zur Verfügung.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Chemie.

<sup>2</sup> KLAUER, Ann. 10 S. 89.

<sup>3</sup> Chem. News: 2041.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 17, 1898, 284.

Das Calcium feilte ich in einer Glasglocke, durch welche fortwährend sorgfältig getrocknete Kohlensäure strömte, glänzend und mischte es in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre in verschiedenen Verhältnissen mit Quecksilber.

Bei den ersten Experimenten, bei denen ich die Menge des Quecksilbers nicht wog, gewann ich nur in der einen Röhre Krystalle; in den anderen bildete das Amalgam entweder eine feste amorphe Masse, oder es war flüssig. Nun suchte ich das Verhältnis, in welchem das Quecksilber und Calcium am zweckmäßigsten anzuwenden ist und fand das Verhältnis von einem Teil Calcium und 20—22 Teilen Quecksilber am besten.

Ich stellte das Amalgam im CARRUS'schen Ofen durch 3—4 stündiges Erwärmen auf 200—220° C. dar und ließ die Masse sich langsam abkühlen. Auf diese Weise gelang es mir nicht immer, bei dem ersten Erhitzen Krystalle zu gewinnen, was aber bei wiederholtem Erwärmen eintrat. Der Inhalt einer Röhre wurde nie in seiner ganzen Masse krystallinisch, sondern er bildete gewöhnlich an der oberen Seite der Röhre eine amorphe Masse, unter welcher schön ausgebildete nicht zusammenhängende freie bewegliche Krystalle waren.

Die Krystallform des auf diese Weise dargestellten Calciumamalgams war Herr Dr. JOSEF KRENNER so gütig, zu bestimmen.

Das Amalgam war wegen seiner Zersetzlichkeit nicht an die freie Luft zu bringen, man konnte daher Winkelmessungen nicht vornehmen; wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle konnte aber auch die Lichtbrechung nicht beobachtet werden. Es blieb daher nichts übrig als die Krystalle, soweit es ging, mit freiem Auge zu bestimmen. Er fand die Krystalle als rhombische Säulen, deren spitzwinklige Kanten abgestumpft waren und demnach wie sechseckige Säulen aussahen; an manchen Säulen konnte man aber die Abstumpfung der rhombischen Säulen ganz bestimmt wahrnehmen.

In einer der Röhren war auch nadelförmig krystallisiertes Calciumamalgam, dessen Krystalle aber ebenfalls als dünne, rhombische Säulen befunden wurden.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des krystallinischen Calciumamalgams analysierte ich den Inhalt dreier Röhren von welchen zwei rhombsäulige Krystalle, die dritte aber nadelförmige enthielt.

Ich wog das Calciumamalgam unter gereinigtem Benzol.

Die Calcium- und Quecksilberbestimmungen führte ich mit verschiedenen Mengen des krystallinischen Calciumamalgams aus. Das Quecksilber wurde in mit Salzsäure angesäuerter Lösung mit frisch reitetem Stannochlorid reduziert. Das Calcium fällte ich auf wöhnliche Weise als Oxalat und wog es nach dem Glühen als Cyd.

Die zwei extremen Resultate von 10 Bestimmungen sind folgende:

3.77%	Calcium,	96.23%	Quecksilber
4.14%	„	95.86%	„

Der Mittelwert der 10 Bestimmungen ist 3.93% Calcium und 96.07% Quecksilber. Die gefundenen Werte entsprechen also der Formel  $\text{Ca.Hg}_6$ .

Nach Bestimmung der Zusammensetzung des krystallinischen Calciumamalgams untersuchte ich seine Eigenschaften. Vor allem wurden Reduktionsversuche gemacht. Es zeigte sich, daß das Calciumamalgam als Reduktionsmittel sich ähnlich dem Natriumamalgam verhält.

Das krystallinische Calciumamalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten Gase indifferent; es kann z. B. in sorgfältig getrocknetem Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffoxydul wochenlang liegen ohne sich zu verändern. An feuchter Luft zersetzt es sich aber schnell, an trockener Luft wird es langsamer oxydiert; ich überzeugte mich jedoch, daß das krystallinische Calciumamalgam gegen die Gase viel indifferenter ist, wie das amorphe.

Bei hoher Temperatur verhält sich das krystallinische Calciumamalgam gegen einzelne Gase nicht so indifferent, wie bei gewöhnlicher Temperatur. So ist es z. B. gegen sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur vollständig indifferent, dagegen beim Erhitzen zersetzt es das Ammoniak in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers. Das Experiment vollführte ich auf folgende Weise:

Das Amalgam befand sich in einem glänzend polierten Eisenbüchsen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche ein Strom von Kohlensäure durch eine T-förmige, mit einem Zweighahn versehene Röhre geleitet wurde. Durch veränderte Stellung des Hahnes wurde die Kohlensäure durch einen ununterbrochenen

Strom von Ammoniakgas ersetzt. Beim Erhitzen verdampfte das Quecksilber und kondensierte sich im kälteren Teile der Röhre. Das Erhitzen setzte ich ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Stunden fort und nach dem Erkalten nahm ich das Schiffchen im Kohlensäurestrom heraus.

Die Wirkung des entstandenen Produktes auf Wasser ist außerordentlich energisch und unter plötzlicher Gasentwicklung erwärmt sich die ganze Masse. Die so entstandenen Produkte sind Calciumhydroxyd, Ammoniak und Wasserstoff. Daraus folgerte ich, daß das Produkt aus Calciumhydrid,  $\text{CaH}_2$ , und Calciumnitrid  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , besteht, welches die obengenannten Eigenschaften hat. Das Calciumamalgam verhält sich also bei hoher Temperatur so, wie das Calcium selbst, über welches B. v. LÉNGYEL in einer seiner, der ungar. Akademie vorgelegten Abhandlungen berichtet.

Die Umwandlung ist aber viel schneller, bezw. vollkommener, weil das verdampfende Quecksilber die Masse porös macht, wodurch die Oberfläche ansehnlich vergrößert wird.

Wie ich schon erwähnte, ist das krystallinische Calciumamalgam auf Stickstoffoxydul im kalten Zustande unwirksam; beim Erhitzen jedoch oxydiert sich das Calcium und verwandelt sich in Calciumoxyd, in welchem nicht einmal Spuren von Nitrid oder von Nitrosylcalcium zu finden waren, das Quecksilber destillierte unverändert auf die kälteren Teile der Röhre.

Zuletzt untersuchte ich noch das Verhalten des Calciumamalgams zu Phosphorhydrogen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt auch hier keine Wirkung ein, beim Erhitzen absorbierte jedoch das Amalgam gierig das Gas, und nicht nur das Calcium, sondern auch das Quecksilber verwandelte sich in die Phosphorverbindung. Das aus dem Calcium entstandene Produkt besaß dieselben Eigenschaften wie das Phosphorcalcium, es bildete eine dunkelbraune, harte Masse, welche schon an der Luft den Geruch des Phosphorwasserstoffes verbreitete; seine Wirkung auf Wasser war außerordentlich energisch und entwickelte selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff.

Die entstandene Quecksilberverbindung bildete ein orangegelbes Sublimat; die mit Salpetersäure oxydierte Lösung gab die Reaktion der Phosphorsäure wie auch des Quecksilbers, ich glaube demnach, daß es mit dem THOMSON'schen Quecksilberphosphid identisch ist, welches gleichfalls eine orangegelbe Farbe hat. Die auf Wasser ausgeübte Wirkung des Phosphids war außerordentlich vehement; es entwickelte sich Phosphorwasserstoff.



Die Untersuchung wurde im II. chemischen Institut der königl. ungar. Universität vorgenommen. Herr Professor BÉLA v. LENGYEL unterstützte mich nicht nur mit Ratschlägen, sondern stellte mir auch eine größere Menge Calcium von den Präparaten des Institutes zur Verfügung, wodurch meine Arbeit außerordentlich erleichtert wurde.

*Budapest, Laboratorium des II. chem. Institutes der königl. Universität.  
Direktor Dr. Béla von Lengyel, Mai 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1900.

---

## Über Ammoniumamalgam.

Von

ALFRED COEHN.

1. Das chemische Verhalten der Ammoniumsalze hatte BERZELIUS zur Aufstellung der Ammoniumtheorie geführt und die Existenz eines den Alkalimetallen analogen Ammoniums schien erwiesen, als SEEBECK und fast gleichzeitig BERZELIUS und PONTIN die Darstellung des Ammoniumamalgams gelang. Den Einwand, daß die starke Volumvermehrung bei der Bildung des Amalgams darauf schliessen lasse, daß hier nicht die Verbindung eines einheitlichen Körpers mit dem Quecksilber vorläge, sondern Ammoniak und Wasserstoff absorbiert seien, glaubte man durch die Thatsache widerlegen zu können, daß das Volumverhältnis der aus dem Amalgam sich entwickelnden Gase  $\text{NH}_3:\text{H} = 2:1$  der Formel  $\text{NH}_4$  entsprach. Dies in Verbindung mit dem Umstande, daß weder Wasserstoff allein noch Ammoniak allein von Quecksilber absorbiert werden, bildete eine Stütze für den Schluss von BERZELIUS, daß das Ammonium als Ganzes vom Quecksilber aufgenommen sei.

2. Außer für die einheitliche Natur des Ammoniums, welche somit wahrscheinlich gemacht war, schien es aber noch erforderlich, einen Beweis auch für seine metallische Natur zu erbringen. War das Ammoniumamalgam ein Analogon zu den Alkalimetallamalgamen, so mußte es wie diese — in Lösungen von Salzen der Schwermetalle gebracht — die Metalle reduzieren. LANDOLT<sup>1</sup> führte diesen Versuch aus. Das Amalgam wurde elektrolytisch dargestellt. „Die frisch dargestellte Substanz wurde in die Lösung des Salzes eingeworfen, das abgeschiedene Quecksilber mit Wasser gewaschen und hierauf vollständig in Salpetersäure aufgelöst. Die Flüssigkeit prüfte man dann auf das Vorhandensein des betreffenden Metalls.

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.* 6 (1868), 346.

Diese Proben sind zunächst unter Anwendung von Kupfersulfatlösungen, und zwar sowohl sauren wie ammoniakalischen, ausgeführt worden. Dabei konnte nie Abscheidung von Kupfer bezw. Bildung von Kupferamalgam nachgewiesen werden. Ebenso wenig ließen sich aus Silbernitrat- und Eisenchloridlösungen durch das Ammoniumamalgam die Metalle reduzieren; es zersetzte sich dieses vielmehr stets in derselben Weise wie unter gewöhnlichen Verhältnissen, nämlich in Ammoniak und Wasserstoffgas. — Diese Versuche sprechen gegen die Ansicht, daß das Ammonium ein zusammengesetztes Metall darstelle, welches ähnlich dem Kalium oder Natrium sich verhalte.“ An LANDOLT's Arbeit wurden vielfach Erörterungen über die Gründe des Misserfolgs geknüpft, die zum Teil zu höchst sonderbaren Spekulationen führten.<sup>1</sup>

Durch eine Wiederholung der Versuche von LANDOLT konnte nur sein Resultat bestätigt werden. Während Kaliumamalgam in Lösungen von Schwermetallen deren Amalgame gab, die sich schon mit bloßem Auge als solche erkennen ließen, war durch Ammoniumamalgam keine chemisch nachweisbare Menge jener Metalle reduziert worden.

3. Den nächsten wichtigen Beitrag zu der vorliegenden Frage erbrachte LE BLANC.<sup>2</sup> Auch er vertritt die Ansicht, daß „ein strikter Beweis für das Bestehen des Ammoniums das Gelingen der von LANDOLT angestellten Versuche gewesen wäre“, meint aber, daß aus ihrem Fehlschlagen noch durchaus nicht auf das Nichtbestehen des Ammoniums zu schließen sei. Denn es sei denkbar, daß dasselbe bei seiner Unbeständigkeit nicht die Kraft hat, Metalle aus ihren Verbindungen zu verdrängen, sondern daß es, sobald es seine Bindung mit Quecksilber löst, zerfällt.“ LE BLANC versuchte, die Angelegenheit durch Messungen der elektrischen Polarisierung zu fördern. Er elektrolysierte Ammoniumverbindungen unter Anwendung von Quecksilberkathoden und verglich die entstehende Polarisierung einmal mit derjenigen, welche er erhielt, wenn er ein Alkali-amalgam sich bilden ließ und dann mit derjenigen, welche sich bei bloßer Wasserstoffentwicklung an der Quecksilberkathode zeigte. Je nachdem der Wert bei der Ammoniumamalgambildung dem ersten dieser Werte nahe stand oder dem zweiten entsprach, konnte geschlossen

---

<sup>1</sup> Vgl. GUNNING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 467.

<sup>2</sup> LE BLANC, *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 19.

werden, daß hier im Quecksilber ein den Alkalimetallen analoger Körper vorhanden sei oder daß lediglich Wasserstoff die Polarisation bewirke (da dem gleichzeitig vorhandenen  $\text{NH}_3$  keine polarisierende Wirkung zuzuschreiben sei). Die erhaltenen Zahlen führten zu dem Schlusse, daß im Ammoniumamalgam mit dem Quecksilber ein den Alkalimetallen analoger metallischer Körper verbunden sei. Ein Unterschied gegen deren Amalgame zeigte sich nur darin, daß nach Stromöffnung der Potentialabfall beim Ammoniumamalgam weitaus stärker erfolgte.

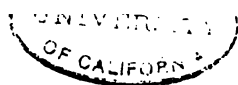
LE BLANC selbst würde später seine Versuche jedenfalls in anderer Form angestellt haben. War er es doch, der den insbesondere bei Gasbeladungen unbestimmten Polarisationsmessungen, bei welchen sich je nach dem Entwicklungsdruck jeder beliebige Wert erhalten läßt, die Messung der Zersetzungsspannung gegen überstellte, durch welche die den früheren Messungen unklar zu Grunde liegende Frage präzisiert und einer eindeutigen Beantwortung zugänglich gemacht wurde.

Es wurde also der kathodische Zersetzungspunkt von Ammoniumsalzen gemessen und die Depolarisationserscheinungen, welche hier bei der Anwendung einer Quecksilberkathode eintreten, wurden verglichen mit denjenigen, welche unter gleichen Umständen Alkalisalze zeigten. Die Versuche wurden von Herrn DANNENBERG ausgeführt, der in seiner demnächst erscheinenden Dissertation darüber berichten wird. Man weiß aus den Messungen von CASPARI,<sup>1</sup> daß der Wasserstoff an verschiedenen Metallen bei verschiedenen Spannungen herausgeht. Es kommt zu der Spannung, bei welcher die Wasserstoffentwicklung reversibel vor sich geht, wie das am platinieren Platin stattfindet, noch ein für jedes Metall charakteristisches Glied, die „Überspannung“ hinzu.

Während so der Punkt für die reversible Wasserstoffentwicklung an platinieren Platin — gegen eine Sauerstoffelektrode gemessen — bei 1.08 Volt liegt, wurde für eine Quecksilberkathode dauernder Stromdurchgang durch Wasserstoffentladung erst bei 1.52 Volt gefunden. Sind nun Alkalimetalle in Lösung, so zeigt sich am Platin, wie schon GLASER<sup>2</sup> fand, ein zweiter Zersetzungspunkt oberhalb des ersten, während an einer Quecksilberkathode außer dem hier der Wasserstoffentladung entsprechenden Punkte

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899), 37.

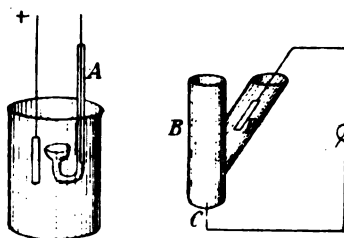
<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898), 355.



von 1.52 ein zweiter Punkt aufgefunden wurde, der unterhalb 1.52 lag und der mit der Natur des Alkalimetalls sich änderte, also diesem charakteristisch war und der Amalgambildung entsprach. Für Ammonium zeigte sich dieser Punkt bei 1.24 Volt, in völliger Analogie zu den Alkalimetallen.

4. Nach diesen Ergebnissen war es von Interesse, das einzige noch übrig gebliebene Argument gegen die metallische Natur des Ammoniums aufs neue zu prüfen. Das Fehlschlagen des LANDOLT'schen Versuches erscheint nicht vereinbar mit der Thatsache, daß das Potential des Ammoniumamalgams sich noch nach der Stromöffnung — wenn auch nur ganz kurze Zeit — hält. Ammoniumamalgam

in Kupfersulfatlösung gegen eine Platinplatte kurz geschlossen, sollte eine Kupferabscheidung auf dem Platin hervorbringen. Der Versuch (s. Figur) wurde in der Weise angestellt, daß aus einer Lösung von Ammoniumsulfat das Amalgam an einer Quecksilberkathode dargestellt wurde. Das Quecksilber war dabei in einem gebogenen Glas-



rohr, dessen kurzer Schenkel sich erweiterte und durch dessen längeren Schenkel ein in das Quecksilber tauchender Platindraht zur Stromquelle führte. Die Anordnung hat den Zweck, das auf der Quecksilberkuppe im kürzeren Schenkel gebildete Amalgam möglichst rasch durch Emporheben des Röhrchens *A* und Abstreichen des Amalgams mit einem Glasspatel in das Gefäß *B* zu bringen, das mit Kupfersulfatlösung gefüllt ist. Durch den Boden ragt eine Platinspitze *C*, die kurz bzw. durch ein Galvanometer mit der Platinplatte *D* verbunden ist. Das in das Gefäß fallende Amalgam berührt die Spitze *C* und das entstehende Element mußte sich in der Weise bethätigen, daß an *D* Kupfer ausgeschieden wurde. Das Resultat entsprach aber nicht dem, was man nach den Potentialmessungen hätte erwarten müssen, sondern vielmehr dem Versuche LANDOLTS: Es fand sich keine Kupferscheidung auf der Platinplatte *D* und das Galvanometer hatte dementsprechend nur einen momentanen schwachen Stromstoß angezeigt. Daß die Anordnung zweckentsprechend war, liefs sich leicht zeigen, wenn statt des Ammonium- in gleicher Weise hergestelltes Kaliumamalgam verwendet und damit die Kupferabscheidung auf dem Platin erhalten wurde.

Die Messungen von LE BLANC und die obigen an diese sich anschließenden weisen darauf, daß das Gelingen des gleichen Versuches mit Ammonium nur durch dessen Zersetzbarkeit verhindert wird. Der Versuch läßt sich nun leicht unter Bedingungen anstellen, bei welchen das Amalgam beständiger ist. Wenn man es unter starker Abkühlung herstellt, so findet das diesem Amalgam eigentümliche starke Aufblähen nicht statt; es tritt dann erst bei Erwärmung des fertigen Amalgams ein. In der Meinung, daß es für den vorgesetzten Zweck einer stärkeren Abkühlung bedurfte, als sich in wässriger Lösung erreichen ließe, wurden Pyridinlösungen verwendet. Es zeigte sich aber später, daß auch wässrige Lösungen von Ammoniumsalzen schon bei Abkühlung auf ca.  $0^{\circ}$  zweckentsprechend waren. Das Aufblähen findet nur in sehr geringem Maße statt und das Amalgam behält ein völlig metallisches Aussehen. Bringt man es rasch in eine auf ungefähr gleiche Temperatur abgekühlte Kupfersulfatlösung, so erkennt man schon mit bloßem Auge eine Bildung von Kupferamalgam genau wie bei der Anwendung von Kaliumamalgam. Zum Überflus wurde das entstandene Amalgam noch gewaschen, in Salpetersäure gelöst und in der Auflösung das Kupfer in üblicher Weise nachgewiesen. Ebenso leicht zu erhalten und zur Demonstration gut geeignet ist die Kupferabscheidung in dem oben abgebildeten Element in welchem das rasch einzubringende kalte Ammoniumamalgam als Lösungselektrode auf der Platinplatte sofort eine deutliche Kupferabscheidung bewirkt.

5. Gegen diese Ausführung des Versuchs in der einen oder anderen Form läßt sich nun noch ein Einwand erheben. Das nicht mehr als Kathode in seiner Entstehungszelle dienende Ammoniumamalgam zersetzt sich und es ist denkbar, daß die Kupferreduktion von dem bei der Zersetzung entstehenden Wasserstoff herrührt. Quecksilber, an welchem bei gleicher Temperatur wie oben Wasserstoff entwickelt und das dann rasch in Kupfersulfatlösung gebracht wurde, reduziert kein Kupfer, aber dieser Versuch genügt doch nicht, den erhobenen Einwand zu entkräften; denn im Falle des Amalgams entwickelt sich der Wasserstoff mit sicherlich höherem Druck und in weitaus größerer Menge am Quecksilber. Es wurde also versucht, durch Ammoniumamalgam Metalle zu reduzieren, die durch Wasserstoff nicht reduzierbar sind. Bei Einbringen in eine Lösung von Cadmiumsulfat gelang es Cadmium auszufällen, das nach dem Auswaschen und Lösen nachgewiesen werden konnte.

Und wollte man die sehr unwahrscheinliche Annahme machen, daß der Wasserstoff aus dem Ammonium mit so hohem Druck entstände, daß dadurch Cadmium reduziert werden könnte, so liefs sich endlich zeigen, daß auch das positivste aus wässeriger Lösung überhaupt noch abscheidbare Metall, Zink aus seiner Sulfatlösung durch Ammoniumamalgam reduziert wird. Der Versuch ist gut demonstrierbar in obigem Apparat, in welchem man — um das Zink sichtbar zu machen — die Platinplatte durch eine solche aus Gold oder Kupfer ersetzt.

Damit dürfte der letzte gegen die metallische Natur des Ammoniums erhobene Einwand als beseitigt gelten.

*Göttingen Institut für physikalische Chemie, im Oktober 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1900.

---

## Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze.

Von

RICHARD LORENZ.

Mit 10 Figuren im Text.

Die Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern seit einigen Jahren in meinem Laboratorium durchführe, werden mich bald in die Lage versetzen, die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze entwickeln zu können. Zu derselben war es notwendig, die Zersetzungsspannungen geschmolzener Salze zu untersuchen. Mit diesem Gegenstande bin ich in Gemeinschaft mit Herrn J. SACHER seit fünf Semestern beschäftigt.

Haben wir in dieser Zeit zwar ein großes Material an Zersetzungskurven verschiedener Substanzen aufgebracht, so ist es uns im Lichte der im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen über die Schwierigkeiten, welche ein exaktes Arbeiten mit geschmolzenen Salzen bereitet, trotzallem erst gelungen die Durchforschung der Zersetzungsspannungserscheinungen einer einzigen Substanz, nämlich des geschmolzenen Bleichlorids wenigstens einigermaßen durchzuführen. In der Zwischenzeit, während wir arbeiteten, ist nun insbesondere eine Untersuchung über den gleichen Gegenstand von CH. C. GARRARD erschienen, welche zuerst in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> bekannt wurde und kürzlich vollständig publiziert ist.<sup>2</sup> Ferner hat A. GOCKEL eine Arbeit über die Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen veröffentlicht,<sup>3</sup> von denen letztere die Anschauungen, welche wir uns gebildet haben, sehr wesentlich streift und unterstützt. Hierdurch sehe ich mich veranlaßt, einiges aus unseren

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 214.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 25, 273.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 529.



indien bekannt zu geben, indem ich zugleich darauf hinweise, daß Herr J. SACHSE in kurzer Zeit seine Untersuchungen veröffentlichen wird.

Bei der Anwendung und Übertragung der Methode der Bestimmung der Zersetzungsspannungen, wie sie von LE BLANC und ERNST ausgearbeitet worden sind, ist es in erster Linie notwendig die Rechenschaft darüber abzulegen, wieweit gewisse als selbstverständlich angenommene (und bei wässerigen Lösungen auch gültige) Voraussetzungen zutreffen. Wie wenig solches oft der Fall ist, haben z. B. die Stromausbeuteversuche von A. HELFENSTEIN gelehrt. Diese und die Arbeiten über Polarisationsentladungen, die wir ausgeführt haben, haben Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze kennen gelehrt, die vornherein nicht zu erwarten waren, und welche für die Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze wichtig sind.

Ich habe dieselben kürzlich in meinem Vortrage: „Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze“ auf der VII. Hauptversammlung der deutschen Elektrochem. Ges. in Zürich<sup>1</sup> teilweise zusammengefaßt und so weit als möglich zur Anschauung gebracht, daß ich darauf verweise. Die wichtigsten Momente, welche den Gegensatz zwischen Lösungen und geschmolzenen Salzen begründen, sind:

1. Ungewöhnlich große Einflüsse und Unterschiede in der chemisch-physikalischen Beschaffenheit der Salzschnmelzen.
2. „Löslichkeit“<sup>2</sup> der Metalle in ihren Schmelzen.
3. Ungewöhnlich starke Diffusion und Wirbelbewegungen in den Schmelzen.
4. Sehr heftige Polarisationserscheinungen an Kathode und Anode, die mit starken Substanzverlusten verknüpft sind.

Mit Hilfe dieser Erfahrungen sind wir an das Problem der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze herangetreten und es galt zu untersuchen, welchen Einfluß dieselben auf die Zersetzungskurven üben. So wie wir in der Lage sind wahrscheinliche von unwahrscheinlichen Polarisationsentladungen zu unterscheiden, so vermögen wir nun auch wahrscheinliche und unwahrscheinliche Zersetzungskurven anzunehmen, indem wir die Bedingungen kennen, durch welche die einen Formen in die anderen übergehen und unter welchen sie in einen oder anderen Formen der Kurven zu Stande kommen.

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* VII. Jahrg. 277.

<sup>2</sup> Vgl. l. c. S. 281.

Auch diese Erscheinungen hängen, wie ich dies für die Stromausbeutekurven betont habe,<sup>1</sup> von Substanz zu Substanz in **erster Linie von der Dampfspannung der Metalle ab**, und von Fall zu Fall bei ein und derselben Substanz von den durch den Apparat gegebenen Bedingungen der Elektrolyse.

Im folgenden werde ich die Zersetzungsspannungskurve vom Standpunkte der kathodischen und anodischen Polarisationen betrachten.

Denken wir uns, daß der Verlauf der kathodischen Polarisation in folgender Weise vor sich ginge. Da der Elektrolyt zunächst nicht mit Metall gesättigt ist, so werden die unendlich kleinen Mengen Metall, welche der unendlich kleine Strom auscheidet, völlig aufgelöst werden und dementsprechend die Ausbildung der kathodischen Polarisation vollständig verhindert werden. In dem Maße als nun der Elektrolyt mit Metall gesättigt ist, wird mehr und mehr die kathodische Polarisation sich ausbilden. Es handelt sich nur darum, sich ein ungefähres Bild davon zu machen, wie etwa der gegenseitige Verlauf dieser beiden Erscheinungen ausfallen mag. Hierzu kommen uns die chemodynamischen Gleichungen zu Hilfe. Nach diesen ist die Auflösungsgeschwindigkeit eines Körpers durch eine Gleichung gegeben, welche aussagt, daß dieselbe sich in dem (steigendem) Maße verlangsamt als die Zunahme der Konzentration in der Lösung beträgt. Dementsprechend wird umgekehrt an der Elektrode mit steigender Elektrolysierspannung (in der Zeit) in steigendem Maße durch Anhäufung von metallischer Substanz die Ausbildung des Potentials erfolgen.

Man wird gewiß nicht weit fehl gehen, wenn man den Verlauf der beiden Erscheinungen in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit sich in dem folgenden Kurvenbild veranschaulicht:

(Siehe Fig. 1, S. 439.)

Freilich lassen sich dagegen Einwände erheben, wie z. B. der, daß die Metallmasse zur Gültigkeit der obigen Gleichung konstant sein müßte. Aber man kann sich für jeden Stromstofs eine konstante Metallmasse als vorhanden vorstellen, die solange existiert, bis der Lösungsvorgang beendet ist.

Betrachten wir nun den kathodischen Vorgang in einem Stadium, in welchem der Elektrolyt bereits stark mit Metalllösung beladen

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 98.

ist. In diesem kann sich die Kathode mit steigender Elektrolysis-  
spannung mehr und mehr mit Metall beladen, solange bis dieses  
massiv ist.

Da nun der Elektrolyt nicht mehr als Depolarisator wirken  
kann, so dürfen wir hier für den Ladungsverlauf der Kathode die

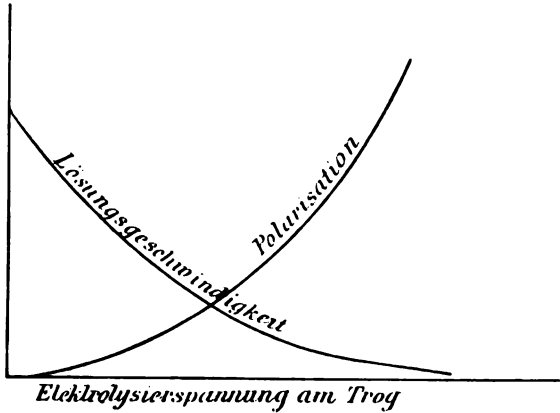


Fig. 1.

Kurven erwarten, die überhaupt für die Ausbildung der Polarisationen  
maßgebend sind. Legen wir diesen Kurven die Gesetze der Polari-  
sation zu Grunde, von denen das JAHN'sche durch die Arbeit von  
GOCKEL in jüngster Zeit an den geschmolzenen Salzen bestätigt

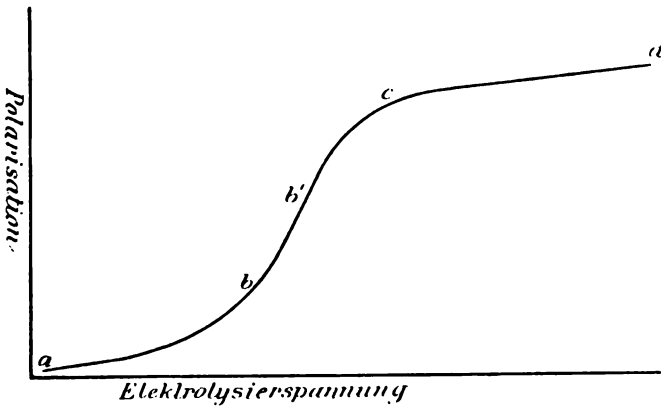


Fig. 2.

worden ist, so bemerken wir hier wiederum eine Erscheinung, die  
nach dem Typus der logarithmischen Linien verläuft. Die Polari-  
sation steigt umsoweniger an als die Elektrode bereits polarisiert

ist. Die Kurve für die kathodische Polarisation wird sich daher mehr und mehr nach rechts umbiegen, so lange, bis schliesslich das NERNST'sche Potential: massives Metall, Metallionen ausgebildet sein wird. Die gesamte Kurve für die Polarisation einer Kathode im Schmelzfluß wird sich daher qualitativ etwa folgendermassen darstellen.

Fig. 2, S. 439.

Gerade in dieser Form der Kurve müssen wir das charakteristische Merkmal der Polarisationen im Schmelzfluß erblicken, welche diese in einen natürlichen Gegensatz zu denen in wässerigen Lösungen bringen. In diesen ist nämlich kein Lösungsmittel für Metalle vorhanden, resp. die Löslichkeit der Metalle als solche im Wasser ist ungeheuer klein. Infolgedessen fällt der nach links unten gekrümmte Teil der Kurve (*b' b a*) völlig fort, die Ladung der Elektroden gehorcht nur ausschliesslich den ihr eigenen Gesetzen (*b' c d*). Gerade aber bei den Schmelzflüssen ist jener Einfluss so stark, daß er zur Hauptsache wird, und nur bei grösseren Elektrolysierspannungen, ganz in der Nähe der Zersetzungspunkte bildet sich dann rasch und ziemlich plötzlich der gewöhnliche Polarisationsverlauf heraus. Es liegt dies daran (wie ich schon im oben erwähnten Vortrage hervorgehoben habe), daß jetzt gegen die Lösungsgeschwindigkeit relativ sehr große Metallmengen in der Zeiteinheit an der Elektrode auftreten. Die Abscheidungsgeschwindigkeit überwiegt die Lösungsgeschwindigkeit und hierdurch erfolgt die Ausbildung massiver Metallschichten.

Fassen wir nunmehr den anodischen Vorgang ins Auge, und denken wir uns zu diesem Zwecke die Anode sehr nahe an der Kathode, sodafs die dort gebildete Metalllösung binnen kurzer Zeit an die Anode gelangen kann.

Hier haben wir zu berücksichtigen, daß eine Metalllösung im Schmelzfluß, wie Versuche im hiesigen Laboratorium beweisen, auf die Anode außerordentlich stark depolarisierend wirkt. Das Halogen, welches dort ausgeschieden werden soll, wird völlig von der Metalllösung verzehrt, sodafs selbst bei endlichen Strömen, wie z. B. 1 Ampère, noch der Fall vorkommen kann, daß an der Anode fast kein Halogen zum Vorschein kommt. Äußerst geringe Spuren von Metalllösung beeinflussen bereits das anodische Potential ganz außerordentlich. In dem Apparat von HELFENSTEIN konnten wir z. B. beobachten, wie die Metalllösung bei anhaltender Elektrolyse allmählich aus dem Kapselloche der Kathode in das V-Rohr überdiffundierte. Sie floß in Schlieren vom kathodischen Kapselloche in den kathodischen Schenkel des V-Rohres herab. Allmählich drang

sie in den Anodenschenkel hinüber, daselbst aufsteigend und das Kapselrohr umgebend. Die Anode selbst wurde hiervon noch nicht beeinflusst, da sie durch das Kapselrohr isoliert ist und nur durch das anodische Kapselloch, das sich etwa in halber Höhe des V-Rohres befindet, mit dem Elektrolyten kommuniziert; in ihrer Umgebung befand sich also noch metallfreier Elektrolyt. Schaltet man nun bei solchem Versuche den Strom aus und bestimmt die Polarisation durch Entladung in ein Galvanometer von hohem Widerstande, so erhält man vielfach noch einen durchaus konstanten Ausschlag am Galvanometer, der konstanten Spannung der Polarisationsent-

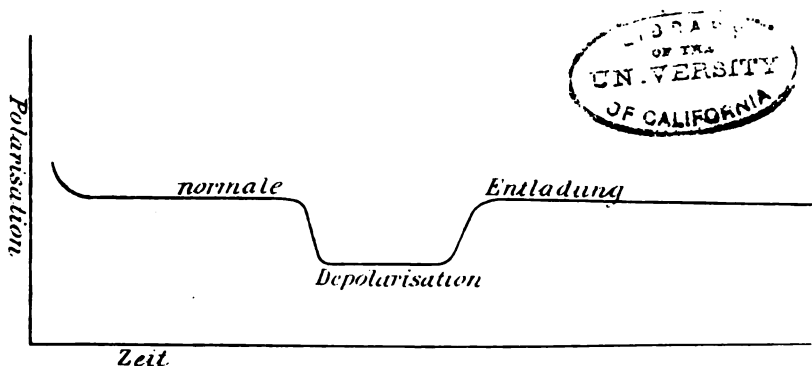


Fig. 3.

ladung entsprechend. Es kommt nun unter Umständen vor, daß die schwarze Lösung durch das anodische Kapselloch in den Anodenraum in Form einer einzigen unendlich feinen Schliere eindringt und an den mit Chlor polarisierten Kohlenstab gelangt. Während der Ausschlag des Galvanometers vorher oft minutenlang konstant war, sinkt er in dem Augenblicke der Berührung der Metalllösung mit der Anode sofort herab und bleibt auf irgend einem niedrigeren Punkte der Skala stehen, solange die schwarze Schliere da ist. Nun giebt es aber auch Fälle, bei denen der Überschuss des Chlorgases im anodischen Kapselrohre eine Aufzehrung der schwarzen Schliere herbeiführt. Diese Aufzehrung beruht auf einer Wiedervereinigung der Metalllösung mit Chlor zu Metallchlorid. Man kann nun beobachten (wenn keine neuen Schlieren aus dem V-Rohre durch das Kapselloch nachdringen und die Aufzehrung der Schlieren quantitativ vor sich geht), daß in dem Augenblicke, in dem die Umgebung der Elektrode wieder hell wird, das Galvanometer wieder auf seinen ursprünglichen Ausschlag zurücksteigt und ihn oft aber-

mals mehrere Minuten lang wieder konstant beibehält, solange, bis die Verarmung der Elektrode und des Anodenschenkels an Chlor stattgefunden hat und die Entladung überhaupt sich beendet. Der Typus einer derartigen Kurve der Polarisationsentladung ist für Bleichlorid in Fig. 3 abgebildet, die einer weiteren Erklärung wohl nicht bedarf.

Nebenbei sei bemerkt, daß bei Bleichlorid die beiden konstanten „Entladungspunkte“ bei der Temperatur von ca.  $600^{\circ}$ , die in obiger Kurve ausgedrückt werden übereinstimmen mit den beiden „Zersetzungspunkten“, welche Herr GARRARD an dieser Substanz gefunden hat; sie liegen nämlich bei 1.2 Volt und ca. 0.8 Volt, wovon er den ersteren für irreversibel, den letzteren aber für reversibel halten zu müssen geglaubt hat. Wie immer man sich die Sache chemisch vorstellen mag, durch diese Versuche ist jedenfalls nachgewiesen, daß „Metalllösungen“ an Halogenelektroden stark depolarisierend wirken. Für die Aufstellung der Theorie der Polarisation der Anode mit steigender Elektrolytspannung haben wir dies, wie schon erwähnt, im Auge zu behalten. Der Stromstoß, der die Polarisation der Anode bewirken soll, wird in einem Troge, in welchem die Anode sich nahe an der Kathode befindet, dieselbe nicht zu polarisieren im stande sein, weil die gleichzeitig vorhandene Metalllösung diesem Vorgang durch Depolarisation entgegenwirkt. Würde allerdings die Depolarisation vollständig in der Weise erfolgen, daß alles an der Anode ausgeschiedene Chlor völlig von der vorhandenen Metalllösung verzehrt wird, so müßte sich, da ja beide Quantitäten nach dem FARADAY'schen Gesetze äquivalent sind, der Elektrolyt völlig aufheitern und zum Schlusse wieder aus reinem Metallhalogenid bestehen. Dieser Vorgang erfolgt aber nicht in der Weise, sondern thatsächlich bleibt stets Metalllösung im Überschuss im Elektrolyten vorhanden. Dies hat seinen Grund in der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Depolarisator und Halogen. Deshalb vermag sich auch eine Halogenelektrode innerhalb einer Metalllösung doch nach und nach zu polarisieren.

Denken wir uns nun zunächst die Anode in einer Metalllösung von konstanter Konzentration, so wird deren Polarisation mit steigender Elektrolytspannung in folgender Weise vor sich gehen. Mit steigender Elektrolytspannung wird mehr und mehr Chlor in der Zeiteinheit abgeschieden, gleichzeitig wird aber durch den Wiedervereinigungsprozeß und infolge der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit der Metalllösung letztere in der Umgebung der Anode verarmen und dementsprechend wird sich die anodische Polarisation

in steigendem Maße ausbilden. Wir dürfen zwar annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Metalllösung und dem Halogen bis zu einem gewissen Grade der Elektrolysiserspannung proportional sein muß, weil die in der Zeiteinheit in der Umgebung der Anode vorhandene Menge Chlor derselben ungefähr proportional ist, es würde also, wenn in der Zeiteinheit mehr Halogen entwickelt wird, auch mehr vernichtet werden, jedoch ist sicherlich dies nicht in Betracht kommend gegenüber der Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Tempo des Diffusionsvorganges. Es wird also der Anode möglich, sich mit steigender Elektrolysiserspannung mehr und mehr mit Chlor von Atmosphärendruck zu beladen und daher wird auch mit steigender Elektrolysiserspannung das charakteristische

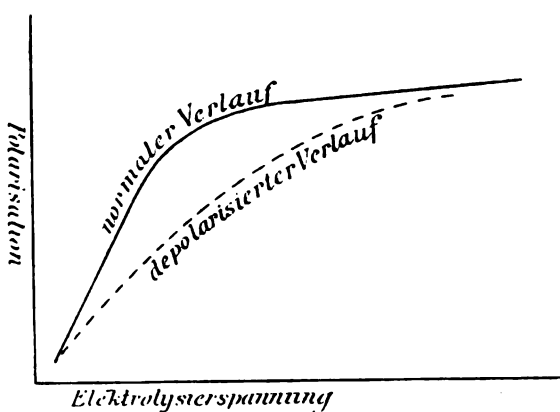


Fig. 4.

Kurvenbild für die Polarisation mehr und mehr hervortreten, wenn die Metalllösung konstant ist. Die Kurve müßte nur durch den Depolarisationsvorgang ein wenig abgeflacht erscheinen. Nach diesen Vorstellungen ist Fig. 4 gezeichnet, welche den Verlauf der anodischen Polarisation in einer Metalllösung von konstanter Konzentration darstellt. Ganz anders gestaltet sich aber das Verhalten einer Anode in einer Metalllösung von nicht konstanter Konzentration, und in einer solchen befindet sie sich bei der Aufnahme einer Zersetzungskurve in einem geschmolzenen Salz, solange nicht das Salz mit Metall gesättigt ist. In diesen Anfangsstadien muß die Metalllösung auf die anodische Polarisation weniger ausmachen und es dürfte anzunehmen sein, daß die Polarisationskurve anfangs normal verläuft. Wenn nun aber die Konzentration der Metalllösung mehr und mehr steigt, so wird die Polarisation der Anode mehr und mehr

von ihrem normalen Verlaufe abweichen, bis schliesslich die Metalllösung konstant ist und dann durch die höheren Stromdichten die Verarmungserscheinungen derselben einsetzen werden. Hierdurch wird in der anodischen Polarisationskurve ein deutlicher Wendepunkt auftreten müssen und sie wird eine gewisse Zeit lang mit scheinbar konstantem aber depolarisiertem Potential verlaufen.

Aber selbst wenn die Umgebung der Anode vollkommen frei von Metalllösung gedacht wird, kann das normale Kurvenbild der anodischen Polarisation in den Anfangsstadien der Elektrolyse auf keinen Fall hervortreten. Denn auch völlig metallfreie Elektrolyte wirken bei höheren Temperaturen auf die Anode in viel höherem Masse Reststrom bildend als wässrige Lösungen bei den niederen Temperaturen. Wenn auch die Löslichkeit der Halogene in den Salzschnmelzen (insbesondere des Chlors)<sup>1</sup> keine sehr grosse ist, so ist hingegen die Diffusionsfähigkeit ganz ausserordentlich gesteigert und, was noch mehr in Betracht kommt, die Wirbelbewegungen infolge der thermischen Zirkulation der Elektrolyte. Hierdurch wird die Bildung gesättigter Schichten in der Umgebung der Anode sehr erschwert und ist nur bei starken Stromstößen zu erreichen, wenn die in der Zeiteinheit abgeschiedenen Halogenmengen alle übrigen Verlusterscheinungen übertreffen.

Hierin erblicke ich fast ausschliesslich den Grund, weshalb die Polarisation bei geschmolzenen Salzen von der Stromdichte abhängt, und deshalb heben CZEPINSKI und O. H. WEBER in ihren Arbeiten diese Thatsache hervor. Herr GARBAUD hat uns völlig missverstanden wenn er meint,<sup>2</sup> dass wir dies in dem Sinne zugeben würden, dass man hieraus auf Übersättigungserscheinungen in der Elektrode schliessen dürfe. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze hat man auf Schritt und Tritt mit so bedeutenden Materialverlusten der ausgeschiedenen Stoffe zu kämpfen, dass Übersättigungserscheinungen ganz gewiss nur bei ganz enormen Stromdichten und unter ganz besonderen Versuchsbedingungen eintreten können. Es lässt sich z. B. ziemlich exakt nachweisen, dass auch bei völliger Trennung von Anoden- und Kathodenraum stets der gesamte Anodenraum vom Halogen mit sehr grosser Geschwindigkeit gleichmässig erfüllt wird und da das Volumen des anodischen Elektrolyten im Verhältnis zu den abge-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 303.

<sup>2</sup> *l. c. Z. anorg. Chem.*



schiedenen Mengen Halogen beträchtlich groß ist, so kann die Sättigung auch an der Elektrode erst dann eintreten, wenn das gesamte anodische Volumen gesättigt ist; hier Schichtenbildungen, wie bei wässrigen Lösungen anzunehmen, scheint mir ein sehr gewagter Analogieschluss zu sein. Die Kapazitäten und die Lösungsfähigkeit der Elektroden für Halogen sind im Schmelzfluss unter Umständen sehr klein und es dürfte hier wohl nur die äußerste Oberfläche der Kohlenstifte

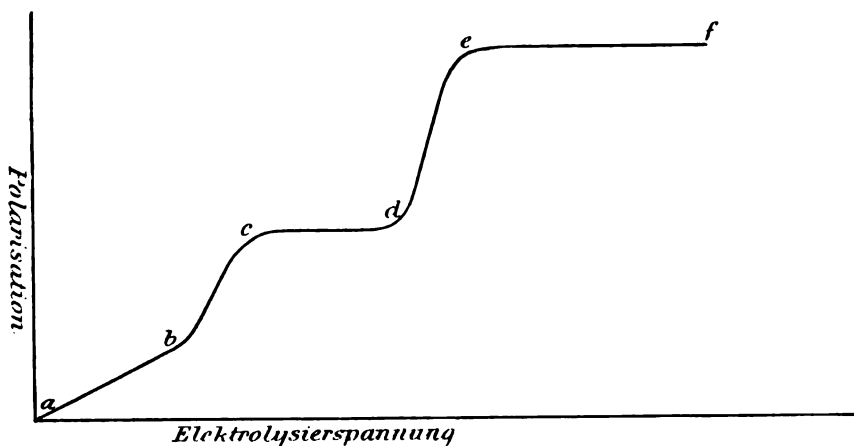


Fig. 5.

in Betracht kommen, die noch in unmittelbarer Kommunikation mit den Wirbelbewegungen des Elektrolyten steht; für Schichtenbildungen und Übersättigungszustände sind das höchst ungünstige Bedingungen.

Alles in allem wird man der anodischen Polarisationskurve den in Fig. 5 veranschaulichten Verlauf zuerteilen müssen.

In dem ersten Teile (*a, b*) steigt die Kurve verhältnismäßig langsam an, es wirkt hier depolarisierend die Diffusion des Halogens und die Wirbelbewegung der anodischen Elektrolyten. Sobald die Umgebung der Anode mit Halogen gesättigt ist, beginnt sie sich mehr oder weniger hoch aufzuladen (*b, c*). Die Steilheit der Kurve wird von den bereits an die Anode gelangenden Metallmengen beeinflusst werden. In dem dritten Teile (*c, d*) ist die Metalllösung überwiegend. Sie hat sich inzwischen ausgebildet, gelangt in steigendem Maße an die Anoden und verhindert jede weitere Polarisation. Die (ungefähre) Konstanz des Potentials kommt dadurch zu stande, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Halogen und der Metalllösung ziemlich klein und ungefähr konstant ist. Beide Massen sind im Überschuss vorhanden und können daher als von

konstanter Konzentration angesehen werden. Die Kapazität der Elektrode ist aber verhältnismäßig klein, daher wird ihr Potential auf einen ungefähr konstanten Wert erniedrigt. Wir haben hier dasselbe Phänomen vor uns, welches ich in Gemeinschaft mit Dr. HOEPER bei den Kohlenoxydketten beschrieben habe und für welches wir eine Theorie der „chemischen Verdünnungspotentiale“ entwickelt haben. Im vierten Teile (*d, e*) beginnen die in den Zeiteinheiten ausgeschiedenen Mengen Halogen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Metalllösung und Halogen, und die Diffusionsgeschwindigkeit der ersteren zu überwiegen, Schichtenbildung von reinem Elektrolyten tritt um die Anode auf, die Chlorpolarisation wird jetzt ausgebildet. Im fünften Teile (*e, f*) ist die Polarisation konstant geworden und jetzt könnten auch Übersättigungserscheinungen Platz greifen.

Bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung eines geschmolzenen Salzes superponieren sich nun die beiden Kurven für die kathodische und anodische Polarisation und zwar in der Weise und unter der mathematischen Bedingung, daß der Verlauf der anodischen Kurve (*c, d, g, f*) nur dann stattfinden kann, wenn die kathodische Metalllösung gesättigt ist, d. h. wenn das kathodische Potential konstant geworden ist.

Die jeweilige Summe der beiden Polarisationen bildet die elektromotorische Gegenkraft. Bezeichnet  $\pi_K$  die kathodische,  $\pi_A$  die anodische Polarisation und  $\epsilon$  die Gegenkraft, so ist  $\pi_K + \pi_A = \epsilon$  und ferner

$$E - \epsilon = iw,$$

wenn  $E$  die Elektrolysiserspannung  $i$ , die Stromstärke und  $w$  den Widerstand bedeutet.

Ich werde nun im folgenden die beiden Kurven superponieren und dann diskutieren, welcher Zusammenhang sich hieraus mit der Kurve der elektromotorischen Gegenkraft und mit der Kurve der Zersetzungsspannung ergibt. In Bezug auf das Koordinatensystem bemerke ich, daß ein Trog vom Widerstande 1 angenommen ist und mithin  $E - \epsilon = i$  gesetzt ist.

Die umstehende Fig. 6 kommt folgendermaßen zu stande: Wir zeichnen uns auf Koordinatenpapier zunächst die Linie  $AB$ . Dieselbe bedeutet die gegen elektromotorische Kraft, wenn ihr Zuwachs jeweils dem Zuwachs der Elektrolysiserspannung entspräche. Wir wollen diese Linie als Grenzlinie der gegen elektromotorischen Kraft

bezeichnen. Die Kurve der Zersetzungsspannung würde in solchem Falle vollkommen horizontal auf  $i=0$  verlaufen. Ferner zeichnen wir uns parallel mit der Abscissenachse fünf Linien bis an die Grenzlinie der gegenelektromotorischen Kraft ein, nämlich: 1. Die Linie  $BD$ : Konstanz der gegenelektromotorischen Kraft; dieselbe sei zu 1.2 Volt angenommen. 2.  $EF$ : Linie der konstanten Polarisation der Anode; dieselbe sei zu 1.1 Volt angenommen. 3. Die Linie  $GH$ : die konstante depolarisierte elektromotorische Gegenkraft. 4.  $JK$ : die entsprechende Linie der konstant depolarisierten

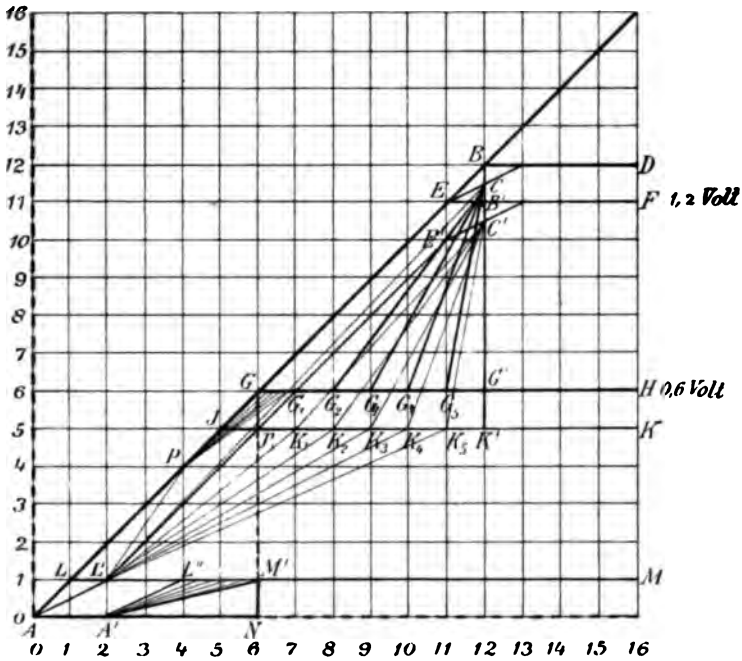


Fig. 6.

Anode. 5. Linie  $LM$ : konstant polarisierte Kathode. Alle fünf Linien sind der Einfachheit halber als Gerade gezeichnet. In Wahrheit werden sie eine geringe Krümmung und gleichzeitige Neigung gegen die Abscisse besitzen, sodass sie mit zunehmender Elektrolysiervoltage etwas ansteigen. Die Linien stehen in der Beziehung  $\pi_A + \pi_K = \varepsilon$  zu einander.

Nachdem auf solche Weise fünf Horizontale fixiert sind, wenden wir uns zu der Bedingung, dass mit steigender Elektrolysiervoltage zuerst das Kathodenpotential konstant werden soll, hierauf erst die

konstante Depolarisation der Anode und der gegenelektromotorischen Kraft eintreten kann und schliesslich hierauf erst die Konstanz der Anode und der elektromotorischen Gegenkraft folgen darf.

Um dies auszudrücken, ziehen wir vom Punkte  $B$  die Linie  $BK$  senkrecht auf  $JK$ . Ferner ziehen wir vom Punkte  $G$  die Linie  $GM$  senkrecht auf  $LM$  und verlängern dieselbe bis zur Abscissenachse: Punkt  $N$ . Ferner zeichnen wir auf der Abscissenachse die Linie  $AN$ .

Hierdurch sind obige Bedingungen ausgedrückt. Das kathodische Potential kann den Nullwert irgendwo auf der Linie  $AN$  verlassen und hat seinen konstanten Wert spätestens bei  $M'$  zu beginnen. Das anodische Potential kann frühestens vom Punkte  $J_1$  seinen konstanten Depolarisationswert annehmen, der spätestens bei  $K_1$  beendigt sein darf, während die konstante normale Polarisation der Anode beim Punkte  $B'$  aprioristisch fixiert ist.

Unsere Aufgabe ist nun: die Konstruktion der verschiedenen möglichen Kurven der elektromotorischen Gegenkraft in diesem Rahmen der Annahmen.

Wir wollen die elektromotorische Gegenkraft, welche sich schliesslich auf der Linie  $BD$  bewegen muss, willkürlich durch den auf der Linie  $BB'$  liegenden Punkt  $C$  hindurchführen, um die Krümmung, welche diese Kurve an dieser Stelle erleiden muss, zur Anschauung zu bringen. Hierbei ist zu bemerken, dass nach den Voraussetzungen der Punkt  $C$  nur irgend ein Punkt der Linie  $BB'$  sein kann, nicht aber etwa auf der Linie  $B'G$  liegen kann.

Nunmehr legen wir die Linie  $CE$  und erhalten auf solche Weise als Kurve für die elektromotorische Gegenkraft  $ALPJGEBD$ . Diese Kurve nennen wir die ideale Kurve der gegenelektromotorischen Kraft, sie ist zugleich die Grenzkurve dieser Erscheinung.

Nachdem dies feststeht, sollen nunmehr vom Punkte  $C$  alle möglichen anderen Kurven der elektromotorischen Gegenkraft konstruiert werden. Zu diesem Zwecke bestimmen wir zunächst den Punkt  $C'$  durch Verminderung von  $K'C$  um den Betrag von  $M'N$ . Es ist dies der korrespondierende Punkt auf der Kurve der anodischen Polarisation. Ebenso bestimmen wir den Punkt  $E'$  und verbinden denselben mit  $J'$ . Wir erkennen nun sofort, dass sämtliche Möglichkeiten des Anstieges der anodischen Polarisation von der Höhe der Linie  $J'K$  bis zum Punkte  $C'$  innerhalb des Dreieckes  $J'(E')C'K'$  liegen. Um dieselben anzudeuten, ziehen wir die Linien  $C'$  nach  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$ . Der Verlauf der anodischen Polarisation kann also erfolgen von  $J'$  über  $E'CF$  oder  $J'k_1(k_2, k_3, k_4 \dots)CF$ . Von

diesen entspricht ersterer Verlauf dem ausgezeichneten Falle, daß bei der Zersetzungsspannung  $i = 0$  ist, bezw. der idealen Grenzkurve der gegenelektromotorischen Kraft; wir bezeichnen dieselbe als ideale Grenzkurve der anodischen Polarisierung (unter Voraussetzung einer konstanten Kathode). Die verschiedenen anderen Läufe der anodischen Polarisierung entsprechen der Ausbildung einer mehr oder minder ausgeprägten konstanten anodischen Depolarisation. Noch ist zu bemerken, daß die Linien  $k_1, k_2, k_3, \dots C'$  wie die Linie  $J' E' C'$  gekrümmt zu denken sind.

Nach dieser Festsetzung können wir nunmehr zwischen dem Punkte  $C$  und der Linie  $GG'$  alle denkbaren möglichen Abfälle der Kurve der elektromotorischen Gegenkräfte konstruieren. Dies geschieht, indem wir zu sämtlichen Linien, welche zwischen  $C'$  auf  $J' K'$  gefällt werden können, den konstanten Wert  $NM'$  addieren. Mithin gelangen wir zu den Linien, welche vom Punkte  $C$  auf die Linien  $GG'$  gezogen sind, nämlich  $C, g_1, g_2, g_3, g_4 \dots$ . Diese Linienschar ist gegen ihren Schnittpunkt  $C$  hin ebenfalls etwas verkrümmt zu denken. Die elektromotorische Gegenspannung kann also laufen:  $AGECD$  oder  $AG, g_1, g_2, g_3 \dots CD$ .

Wir treffen nun eine Festsetzung an der kathodischen Kurve und wählen willkürlich den Punkt  $L'$  als denjenigen, an welchem frühestens das kathodische Potential konstant ausgebildet sein kann, und ziehen die Linie  $L'A$ , um anzudeuten, daß es von da ab abfällt (bezw. umgekehrt allmählich von Null an aufsteigt). Nunmehr haben wir folgendes Bild: Verläuft die kathodische Polarisierung über  $AL'M'M$  und die anodische über  $AL'J$  (bis  $K'$ )  $C'$ , so läuft die elektromotorische Gegenkraft  $AL'JG$  ( $g_1, g_2$ , u. s. w.)  $C$ .

Nachdem nunmehr eine vollständig verlaufende Kurve der elektromotorischen Gegenkraft gegeben ist, können wir aus derselben eine „Zersetzungskurve“ konstruieren, und zwar sei der eben angegebene Fall (I) zu Grunde gelegt.

Die Kurven, welche man hierfür erhält (Fig. 7), sind diejenigen, welche den Verlauf haben  $AGg$  ( $g_1$  oder  $g_2, g_3, g_4, g_5$ )  $CD$ . Von diesen Linien entspricht  $AGECD$  dem Verlaufe einer idealen Zersetzungskurve mit einem Knickpunkte, während die Erhebungen  $GgC$  auf einen zweiten Knickpunkt schließen lassen würden. Auch hier würden wiederum die Linien nicht gerade sein, sondern abgerundet verlaufen, wenn wir die Linien von Fig. 6 ebenfalls uns abgerundet denken.

Wir können aber nun in Fig. 6 noch eine weitere Verallgemeinerung einführen (Fall II), indem wir von der Voraussetzung abgehen, die Konstanz des Kathodenpotentials träte bereits bei  $L'$  ein. Vielmehr haben wir ja für diesen Vorgang bereits oben den Spielraum zwischen  $L$  und  $M'$  offen gelassen. Zu diesem Zwecke ziehen wir uns die Linie  $L''A'$  und werden nun unsere weiteren Betrachtungen darauf aufbauen, daß das kathodische Potential nach der Kurve  $AA'L''M'M$  verlief. Eine solche Kurvenform entspricht den Vor-

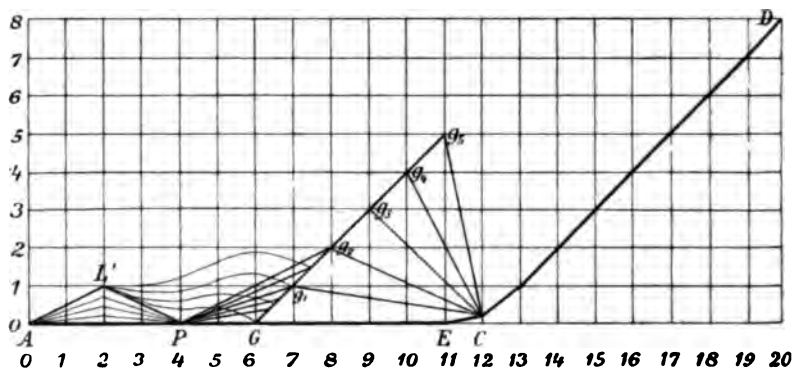


Fig. 7.

aussetzungen, welche wir über den Verlauf der kathodischen Polarisation überhaupt gemacht haben und entspricht auch der dort gegebenen Fig. 2.

Wir haben uns nunmehr die Kurve der elektromotorischen Gegenkraft zu konstruieren. Derjenige Punkt derselben (Fig. 6), welcher dem Punkte  $L''$  entspricht, ist dann der Punkt  $P$  und im übrigen wird diese Kurve dem Verlaufe der Linie  $AL'P$  entsprechen. Der gesamte Verlauf der elektromotorischen Gegenkraft ist jetzt  $AL'PJGE$  oder  $G, g_1 (g_2, g_3 \text{ u. s. w.}) C, D$ .

Die daraus sich ergebende Zersetzungskurve (Fig. 7) ist  $AL'PG$  und von da eine der übrigen. Die Erhebung  $AL'G$  haben wir uns natürlich wiederum abgerundet zu denken.

Es möge nun an der ursprünglichen Figur (6) abermals eine weitere Verallgemeinerung getroffen werden (Fall III), indem wir den nunmehr angenommenen Verlauf der kathodischen Polarisation beibehalten, hingegen uns erinnern, daß die anodische Polarisation während der bisherigen Betrachtungen auf der Strecke  $L'J'$  immer noch mit dem idealen Grenzverlaufe zusammenfiel. Um diese spe-

zielle Annahme wegzubringen, ziehen wir die Linien  $L'k_1$ ,  $L'k_2$ ,  $L'k_3$ , d. h. wir nehmen an, daß die Polarisation sich etwas langsamer ausbildet, indem wir den schon gebildeten Metallmassen im Elektrolyten eine bereits mehr und mehr depolarisierende Wirkung zuschreiben. Dies entspricht der Annahme, die wir von dem Verlaufe der anodischen Polarisation gemacht haben und der Fig. 4 auf S. 443.

Um die Figur nicht zu komplizieren, wollen wir diese Untersuchung nur mit dem Strahlenbündel durchführen, welches man sich von  $L'$  zwischen  $J'k_2$  gelegt denken kann. Der Verlauf der elektromotorischen Gegenkraft entspricht dann dem zwischen  $P$  nach  $G$  und  $g_1$  bzw.  $g_2$  gezeichneten Strahlenbündel. In der Figur ist nur das bis  $g_1$  gehende Strahlenbündel ausgezeichnet.

Die zugehörigen Zersetzungskurven sind in Fig. 7 gegeben durch  $AL'Pg$  oder  $g_2$  u. s. w.  $CD$ .

Nun wollen wir endlich (Fall IV) den Einfluß untersuchen, den ein mehr oder minder steiles Ansteigen der kathodischen Polarisation im Gefolge haben würde. Zu diesem Zwecke denken wir uns von Punkt  $A'$  aus das Strahlenbündel zwischen  $A'L''$  und  $A'M'$  gezogen. Und wählen als Basis unserer Betrachtungen den Verlauf der anodischen Polarisation  $L'k_2$ . Die zugehörige Änderung an der Zersetzungsspannungskurve (Fig. 7) betrifft die Einfügung des Strahlenbündels zwischen den Linien  $Ag_1$ ;  $AG$  und  $AP$ .

In den so erhaltenen Strahlenbündeln auf Fig. 7 vermag man mit Leichtigkeit die verschiedenen Typen der Zersetzungskurven, wie man sie bei geschmolzenen Salzen erhält, wiederzuerkennen. Um den Einfluß, welchen der Verlauf der Kurven von Fig. 6 hat hervorzuheben, sind deshalb auf Fig. 7 dieselben Buchstabenbezeichnungen angewendet. Wir finden den Punkt  $L'$  als einen ausgezeichneten Punkt wieder, ferner die Punkte  $P$ ,  $G$ ,  $g_2$ ,  $E$ ,  $C$ ,  $D$  und ein Vergleich beider Figuren läßt den gegenseitigen Einfluß erkennen. Der Zweck dieser beiden Figuren ist nur die Ideen über die Zersetzungsspannungskurve geschmolzener Salze zur Anschauung zu bringen, die ich mir gebildet habe. Es ist immerhin charakteristisch, daß die Annahmen zu den Typen der Zersetzungsspannungskurven hinführen. Allerdings ist zu betonen, daß wir den Verlauf jener Strahlenbündel untersucht haben, die nach meinen Ansichten in Betracht kommen. Ferner haben wir den Einfluß derselben auf die Form der Zersetzungskurve hiermit diskutiert.

Man könnte nun vom rein formal-mathematischen Standpunkte natürlich noch die verschiedensten gegenseitigen Lagen der sich superponierenden Kurvenpunkte allmählich herbeiführen und untersuchen. Wie uns die Mathematik lehrt, würden auf diese Weise unendlich viele Möglichkeiten entstehen und in den entstehenden Zersetzungskurven würden, höchst wahrscheinlich sehr viele Formen von Zersetzungskurven willkürlich herausgegriffen werden können.

In unserem betrachteten Falle ist jedoch eine so große Anzahl von Möglichkeiten durchaus ausgeschlossen, da alle Verschiebungen, die wir in der gegenseitigen Lage der Kurvenpunkte zu einander vornehmen, einem realen Naturvorgange entsprechen müssen, und schon jetzt, nach der hier entwickelten qualitativen Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze können wir eine sehr große Anzahl von Bedingungen einführen, welche die Anzahl der mathematischen Möglichkeiten ganz erheblich und noch weiter beschränkt als dies durch die bisherigen Annahmen ohnehin schon geschehen ist.

Ich stelle im folgenden, unter Wiederholung der bisher eingehaltenen, sämtliche einschränkende Bedingungen zusammen:

1. Konstanz des kathodischen Potentials, konstante Depolarisation der Anode und der gegen electromotorischen Kraft, konstante Polarisation der Anode müssen mit steigender Elektrolysiervoltage in der hier angegebenen Reihenfolge ausgebildet werden.

2. Die (konstanten) Ordinaten für die soeben erwähnten Linien sind gegeben durch die Kenntnis derselben für die Gegen electromotorische Kraft und durch die (willkürliche) Annahme für Anode oder Kathode.

3. Hieraus ergeben sich 5 Bereiche der Kurve der gegen electromotorischen Kraft, in denen die verschiedenen Erscheinungen gesondert betrachtet werden müssen. Erstes Bereich: steigende Kathodenpolarisation, steigende Anodenpolarisation. Zweites Bereich: konstantes Kathodenpotential, steigendes Anodenpotential. Drittes Bereich: konstantes Kathodenpotential, konstant depolarisierte Anode. Viertes Bereich: konstantes Kathodenpotential, steigendes Anodenpotential. Fünftes Bereich: konstantes Kathodenpotential, normales konstantes Anodenpotential. Die Festsetzungen, welche man noch innerhalb der Bereiche treffen kann, sind dann:

4. Die kathodische Polarisation wird sich um so rascher ausbilden, je weniger Elektrolyt vorhanden ist. In diesem Falle wird in ihrer Kurve ein stark ausgeprägter Wendepunkt hervortreten und



die Konstanz derselben wird früh eintreten. Hand in Hand damit muß die Anode von vornherein in solchem Falle stark depolarisiert werden. Ihre Ladungskurve wird also schwach verlaufen.

5. Das umgekehrte tritt ein, wenn die Kathode sich langsam und spät polarisiert.

6. Wenn die Anode sich langsam polarisiert (siehe 3), muß sich die Konstanz der Depolarisation verwischen, d. h. die Kurve wird weniger lange auf dem depolarisiert konstanten Werten verharren.

7. Das umgekehrte ist der Fall, wenn die Anode sich rasch polarisiert. In diesem Falle wird der Diffusionsvorgang von der Art gewesen sein, daß zunächst wenig Metalllösung an die Anode gekommen ist, die Depolarisation beginnt dann plötzlich und muß sich über einen größeren Teil des Kurvenbereiches erstrecken.

Über die Konstanz der Depolarisation der gegenelektromotorischen Kraft läßt sich aussagen, daß dieselbe auf keinen Fall allzugroß sein kann. Es wird aber die Neigung hervortreten, daß sie relativ umsolänger dauernd sein wird, je steiler das anodische Potential ausgebildet wurde. Eine mittlere Länge (Abflachung des Wendepunktes) wird am wahrscheinlichsten sein.

Die sieben Punkte zusammengenommen schränken die mathematischen Mannigfaltigkeiten sehr erheblich ein. Im folgenden sind der Fig. 6 nach obigen Prinzipien die beiden darin ausgesprochenen Extreme entnommen und die so erhaltenen Zersetzungskurven sind in folgendem Bilde vereinigt, und hierzu ist noch eine Kurve von mittleren Annahmen gefügt.

(Siehe Fig. 8, S. 454.)

Kurve 1 entspricht dem Gange der kathodischen Polarisation über  $A L' M M$  und der anodischen Polarisation über  $A L' k_4, k_5 c' F$ .

Diese Kurve bietet uns das Extrem einer Zersetzungskurve mit einem außerordentlich scharf ausgeprägten Knickpunkt bei 1.2 Volt.

Kurve 2 entspricht dem Gange der kathodischen Polarisation über  $A_1 A_1 L' M M$  und der anodischen über  $A_1 L' k_1 k_3 c' F$ . Diese Kurve entspricht am genauesten den Annahmen, die in diesem Aufsätze über den Verlauf der kathodischen und anodischen Polarisation gemacht wurden, und in der That gleicht dieselbe völlig den von uns und Herrn Garrard erhaltenen Kurven. Sie enthält für Chlorblei zwei „Knickpunkte“, einen un-

scharfen bei 0.7 Volt und einen scharfen bei 1.2 Volt. Herr GARRARD fand 0.8 und 1.2 Volt. Wir fanden 0.6 und 1.3 Volt bei 600° für diese Substanz.

Kurve 3 enthält endlich die Annahmen, daß die kathodische Polarisation sehr langsam, die anodische verhältnismäßig schnell ausgebildet wird. Die kathodische Polarisation geht ungefähr den Weg  $A A' M' M$ , die anodische ungefähr  $A L' J' K_2 C F$ . Diese Kurve enthält die beiden „Zersetzungs-Knickpunkte“ mit aller Schärfe ausgeprägt.

Den Verlauf der Kurven der Zusetzungsspannung, wie wir ihn nunmehr, insbesondere unter Annahme mittlerer Bedingungen (Kurve 2), gefunden haben, kann man sich auch sehr anschaulich

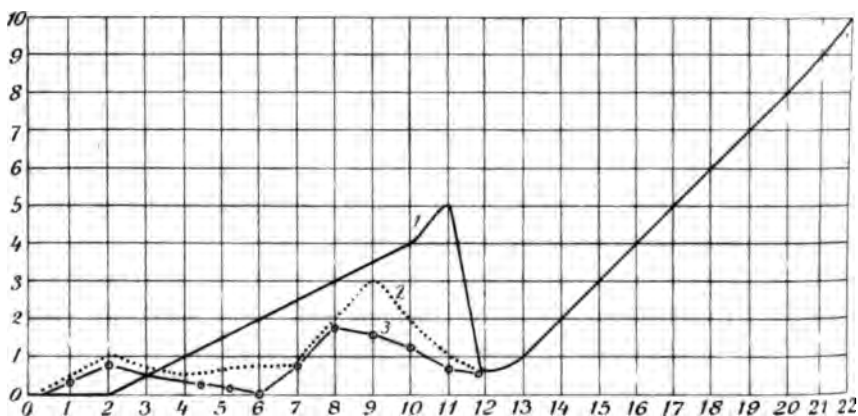


Fig. 8.

auf folgende Weise deuten. Die Kurve entsteht unter Zugrundelegung der Gleichung

$$E - \varepsilon = \text{prop. } i.$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach  $E$ , so erhalten wir direkt die Beziehung der Neigungen der  $i, E$  Kurve (Zersetzungsspannung) zu der  $\varepsilon, E$  Kurve (gegenelektromotorische Kraft unter Annahme eines konstanten Widerstandes des Elektrolyten).

Wir erhalten

$$1 - \frac{d\varepsilon}{dE} = \frac{di}{dE}$$

wenn wir die Konstante = 1 setzen.

Hieraus ergibt sich folgendes:

Wenn	$\frac{d\varepsilon}{dE} < 0$	so ist	$\frac{di}{dE} > 1$	und	$\alpha > 45^\circ$
	$\frac{d\varepsilon}{dE} = 0$		$\frac{di}{dE} = 1$		$\alpha = 45^\circ$
	$\frac{d\varepsilon}{dE} < 1$		$\frac{di}{dE} < 1$		$\alpha < 45^\circ$
	$\frac{d\varepsilon}{dE} = 1$		$\frac{di}{dE} = 0$		$\alpha = 0$
	$\frac{d\varepsilon}{dE} > 1$		$\frac{di}{dE} < 0$		$\alpha > 90^\circ$
	$\frac{d\varepsilon}{dE} = \infty$		$\frac{di}{dE} = \infty$		$\alpha = 90^\circ$

Man kann sich nun sehr leicht die Neigungen der Kurve der elektromotorischen Gegenkraft nach der hier dargelegten Anschauungsweise ableiten, und es ist dann sofort ersichtlich, daß es zu einer Kurve mit zwei „Zersetzungsknicken“ kommen muß, wovon der

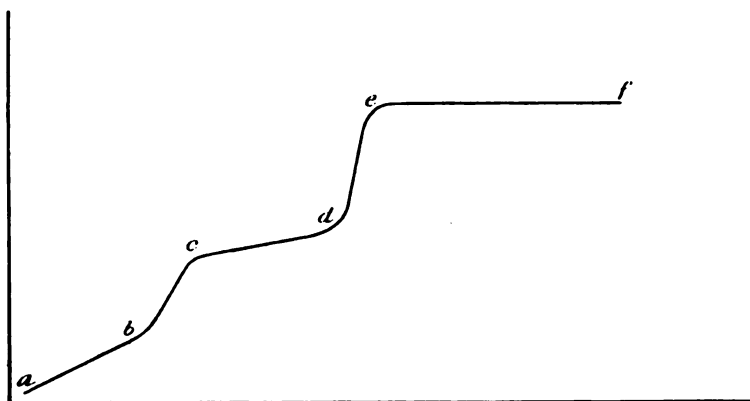


Fig. 9.

erste weniger deutlich, der zweite deutlich ausgeprägt ist; Ich möchte jedoch darauf verzichten, ein Beispiel einer so konstruierten Zersetzungskurve anzuführen, es genüge die Besprechung obiger Zeichnung (Fig. 9).

Fig. 9 stellt das Bild der Kurve der elektromotorischen Gegenkraft dar, wie es nach unseren Anschauungen sich gestalten muß.

Auf der ersten Strecke  $a, b$  muß die elektromotorische Gegenkraft langsam anwachsen, weil sowohl Kathode wie Anode von dem metall- und halogenfreien Elektrolyten depolarisiert werden. Auf der zweiten Strecke  $b, c$  muß die Kurve mehr oder minder steil verlaufen, weil sowohl die kathodische Polarisation nunmehr wegen Sättigung des Elektrolyten mit Metall, als auch die anodische wegen Sättigung mit Halogen sich ausbildet. Auf der dritten Strecke  $c, d$  ist das kathodische Potential längst konstant und das anodische wird durch Depolarisation durch die Metalllösung abgeflacht, hier ist die Interferenzstrecke zwischen der Depolarisationsgeschwindigkeit und der Abscheidungs geschwindigkeit des Halogens an der Anode. Hier wird die Kurve nahezu horizontal verlaufen. Auf der Strecke  $d, e$  bildet sich durch Schichtenbildung sehr rapide das normale anodische Potential aus, sehr lebhaftes Ansteigen der Kurve, und endlich auf der Strecke  $e, f$  ist alles nahezu konstant, die Kurve wird wieder nahezu horizontal, Übersättigungserscheinungen und asymptotisches Anwachsen gegen das sogen. Polarisationsmaximum.

Ich behalte es der Publikation von Herrn SACHEB vor, die näheren Einzelheiten über die Form der Kurven darzulegen, sowie die Mitteilung zu machen, wie weit die hier entwickelten Ansichten sich experimentell stützen lassen.

Endlich war es mir interessant, zu sehen, welche Form die zu den Zersetzungsspannungskurven von Herrn GARRARD zugehörigen Kurven der elektromotorischen Gegenkraft haben würden. Zu diesem Zwecke habe ich bei  $PbJ_2$  und  $CdCl_2$  seine Angaben umgerechnet. Nur bei ersterer Substanz ist die Empfindlichkeit seines Galvanometers angegeben, bei letzterer nehme ich an, daß dieselbe Empfindlichkeit vorhanden gewesen wäre. Die so umgerechneten und erhaltenen Kurven der elektromotorischen Gegenkräfte sind in Fig. 10 in unser Koordinatensystem eingetragen. An der  $PbJ_2$  Kurve können wir in der That den Typus der von uns abgeleiteten Kurve der elektromotorischen Gegenkräfte ( $s, E$ ) erkennen, sodafs ich geradezu die der Fig. 9 entsprechenden Buchstaben eingefügt habe.

Diese Kurve entspricht mutatis mutandis gerade ungefähr der von mir konstruierten Kurve  $APg_1CD$  auf Fig. 6 und die zugehörige Zersetzungskurve auf Fig. 7 läuft:  $APg_1CD$ , ist also eine Kurve mit zwei „Knickpunkten“  $P$  und  $C$ .

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, daß die obige Ableitung der Form einer Zersetzungskurve an einem geschmolzenen Salze

zur Voraussetzung einen elektrolytischen Trog hat, in welchem Anoden- und Kathodenraum möglichst wenig von einander getrennt sind, da die Metalllösung in einem solchen frei hinüber und herüber zirkulieren kann. In einem solchen Troge hat Herr GARRARD seine Kurven aufgenommen, und auch wir haben zahllose derartige Kurven bekommen, welche in der That meistens dem hier besprochenen Typus angehören.

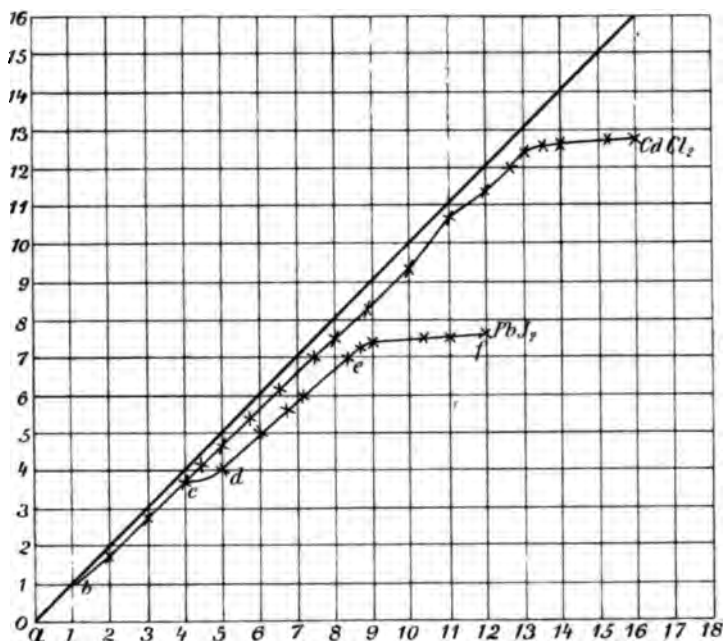


Fig. 10.

Wenn nun eine Zersetzungskurve durch die Mitwirkung der Form des elektrolytischen Troges zu stande kommt, wie gestaltet sich diese Kurve, wenn durch Trennung des Anoden- und Kathodenraumes einerseits die Metalllösung verhindert wird zur Anode zu gelangen, andererseits der Anodenraum derartig seinem Volum nach begrenzt wird, so daß ein bestimmter Sättigungspunkt des Elektrolyten mit Halogen in exakter Weise erreicht wird? Indem ich hier abermals Herrn SACHER die Berichterstattung überlasse, bemerke ich nur vorweg, daß in der That bei Trennung des Anoden- und Kathodenraumes es uns niemals gelungen ist, „Zersetzungskurven“ bei geschmolzenen Salzen beobachten zu können. Die Anfangserscheinungen, welche den „ersten Zersetzungspunkt“ in unserer

Kurve bedingen, fallen ganz weg, es zeigt sich nur noch ein vollkommen gerades (lineares) Ansteigen der Stromstärke mit der Elektrolysiserspannung, sodafs es den Anschein hat, als wenn die geschmolzenen Elektrolyte bei jeder beliebigen Spannung elektrolysiert werden könnten.

*Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.  
Oktober 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1900.

---

## Die Einwirkung der kaustischen Alkalien und der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid.

Von

LEROY W. MCCAY.

Nach BERZELIUS enthält eine durch Auflösen von Arsenpentasulfid in kaustischen Alkalien hergestellte Lösung Alkaliarsenat und Alkalisulfarsenat. Nach meinen Versuchen enthält die Lösung kein Arsenat, sondern ein Sulfosalz und ein Sulfoxyalz:<sup>1</sup>



Die Reaktion ist aber keine glatte, denn bei der Auflösung von dem Pentasulfid in den Alkalien bildet sich stets etwas disulfoxyarsensaures Salz.

Etwa zwei Monate nach dem Erscheinen meiner letzten Abhandlung<sup>2</sup> über diese Sache veröffentlichten WEINLAND und LEHMANN<sup>3</sup> eine Notiz, in der sie behaupten, die Produkte, die man beim Auflösen von Arsenpentasulfid in Natronlauge erhält, seien Natriumsulfarsenat und Natriumdisulfoxyarsenat. Das monosulfoxyarsensaure Salz erwähnen sie nicht. In einer privaten Mitteilung, die ich im vorigen Winter von Herrn Dr. WEINLAND bekommen habe, teilt er mir mit, er habe bei der Reaktion auch die Entstehung der beiden sulfoxyarsensauren Verbindungen beobachtet, das disulfoxyarsensaure Salz aber sei vorwiegend.

Diese Beobachtung von Herrn Dr. WEINLAND hat mich dahin gebracht, meine Arbeit zu wiederholen und zu erweitern. Ich habe jedoch keine Veranlassung gefunden, meine Ansichten hierüber ab-

<sup>1</sup> *Chem. Ztg.* 15, 476.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 2471.

<sup>3</sup> *Chem. Ztg.* 23, 865.

1) Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.

7 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 10 g NaOH und 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wie oben behandelt. Ausbeute 4 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse.<sup>1</sup>

0.3512 g Substanz lieferten 0.1888 g  $\text{BaSO}_4 = 7.38\%$  S; 0.1260 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.35\%$  As; und 0.1702 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 15.72\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
Na	15.70%	15.72%
As	17.05 „	17.35 „
S	7.28 „	7.38 „

Aus dem Filtrate vom Strontiumsals wurde etwa 1 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

Analyse.

0.3001 g Substanz lieferten 0.3235 g  $\text{BaSO}_4 = 14.81\%$  S; 0.1110 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.89\%$  As; und 0.1528 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 16.51\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden
Na	16.45%	16.51%
As	17.86 „	17.89 „
S	15.26 „	14.81 „

2) Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.

7 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 14 g KOH und 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wie oben behandelt. Ausbeute 3 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse.

0.3865 g Substanz lieferten 0.1736 g  $\text{BaSO}_4 = 7.09\%$  S; 0.1203 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.29\%$  As; und 0.1630 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 15.71\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
Na	15.70%	15.71%
As	17.05 „	17.29 „
S	7.28 „	7.09 „

Aus dem Filtrate vom Strontiumsals wurde etwas mehr als 1 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

Analyse.

0.3153 g Substanz lieferten 0.3227 g  $\text{BaSO}_4 = 14.10\%$  S; 0.1123 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.23\%$  As; und 0.1568 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 16.13\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Na	16.45%	16.13%
As	17.86 „	17.23 „
S	15.26 „	14.10 „

<sup>1</sup> Atomgewichte nach L. MEYER und SEUBERT, H = 1, O = 15.96 etc.



Flüssigkeit ganz klar, aber beim Abkühlen und heftigem Schütteln wurde sie trübe und bald fing das seidenartige, flimmernde Bariumdisulfoxyarsenat an, sich auszuscheiden. Nachdem die Flüssigkeit samt Niederschlag 12 Stunden lang gestanden hatte, wurde das Salz abfiltriert, ausgewaschen, an der Luft getrocknet und mit der berechneten Menge Sodalösung zersetzt. Aus dem Filtrate von Bariumkarbonat wurde das tertiäre Natriumdisulfoxyarsenat mittels Alkohol gefällt.

Ausbeute etwa  $1 \text{ g Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz wurde, wie bekannt, von PREIS<sup>1</sup> entdeckt. Es sollte eigentlich 15.26% Schwefel enthalten, allein meine Resultate, sowohl als auch die von PREIS angegebenen, sind sämtlich zu niedrig. PREIS fand im Mittel 14.61% Schwefel. Ich habe die Verbindung nach allen bekannten Methoden dargestellt, habe jedoch bei der Analyse niemals ein ganz zufriedenstellendes Resultat für Schwefel bekommen. Meine Resultate schwanken zwischen 14.1 und 14.8% Schwefel. WEINLAND und RUMPF hatten einen etwas besseren Erfolg. Sie erhielten 1) 15.09%, 2) 14.76% und 3) 15.18% Schwefel.

Ich bemerke ausdrücklich, daß ich keinen besonderen Wert auf die absolute Größe der hier angegebenen Ausbeuten setze. Sie zeigen jedoch daß, von den beiden sulfoxyarsensauren Verbindungen die bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien auf Arsenpentasulfid entstehen, das monosulfoxyarsensaure Salz vorwaltet. Da die beim Auflösen von Arsenpentasulfid in Alkalien erhaltenen Lösungen Sulfosalze enthalten und da Lösungen von Sulfosalzen, wie dies PRIES<sup>2</sup> und WEINLAND<sup>3</sup> schon gezeigt haben, beim Kochen in disulfoxyarsensaure Salze<sup>4</sup> übergehen, so ist zu erwarten, daß man den Gehalt der alkalischen Lösungen von Arsenpentasulfid an disulfoxyarsensaures Salz durch andauerndes Erhitzen, resp. durch Kochen, vermehren kann. Demgemäß wurde das Auflösen von Arsenpentasulfid in Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak nicht, oder nur mässig, durch Wärme befördert.

<sup>1</sup> *Ann. Chem.* 257, 185.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 257, 185.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 14 (1897), 61.

<sup>4</sup> Nach meiner Beobachtung enthalten solche Lösungen auch monosulfoxyarsensaures Salz.

1) Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.

7 g  $As_2S_5$ , 10 g NaOH und 100 ccm  $H_2O$ .

Wie oben behandelt. Ausbeute 4 g  $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ .

Analyse.<sup>1</sup>

0.3512 g Substanz lieferten 0.1888 g  $BaSO_4 = 7.38\%$  S; 0.1260 g  $As_2S_5 = 17.35\%$  As; und 0.1702 g  $Na_2SO_4 = 15.72\%$  Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ :	Gefunden:
Na 15.70%	15.72%
As 17.05 „	17.35 „
S 7.28 „	7.38 „

Aus dem Filtrate vom Strontiumsals wurde etwa 1 g  $Na_3AsO_3S_2 + 10H_2O$  gewonnen.

Analyse.

0.3001 g Substanz lieferten 0.3235 g  $BaSO_4 = 14.81\%$  S; 0.1110 g  $As_2S_5 = 17.89\%$  As; und 0.1528 g  $Na_2SO_4 = 16.51\%$  Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S_2 + 10H_2O$ :	Gefunden
Na 16.45%	16.51%
As 17.86 „	17.89 „
S 15.26 „	14.81 „

2) Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.

7 g  $As_2S_5$ , 14 g KOH und 100 ccm  $H_2O$ .

Wie oben behandelt. Ausbeute 3 g  $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ .

Analyse.

0.3365 g Substanz lieferten 0.1736 g  $BaSO_4 = 7.09\%$  S; 0.1203 g  $As_2S_5 = 17.29\%$  As; und 0.1630 g  $Na_2SO_4 = 15.71\%$  Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ :	Gefunden:
Na 15.70%	15.71%
As 17.05 „	17.29 „
S 7.28 „	7.09 „

Aus dem Filtrate vom Strontiumsals wurde etwas mehr als 1 g  $Na_3AsO_3S_2 + 10H_2O$  gewonnen.

Analyse.

0.3158 g Substanz lieferten 0.3227 g  $BaSO_4 = 14.10\%$  S; 0.1123 g  $As_2S_5 = 17.23\%$  As; und 0.1568 g  $Na_2SO_4 = 16.13\%$  Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S_2 + 10H_2O$	Gefunden
Na 16.45%	16.13%
As 17.86 „	17.23 „
S 15.26 „	14.10 „

<sup>1</sup> Atomgewichte nach L. MEYER und SEUBERT, H = 1, O = 15.96 etc.

3) Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.

5 g  $\text{As}_2\text{S}_5$  wurden in 20 ccm stärksten Ammoniakwasser aufgelöst. Die filtrierte Lösung wurde verdünnt, mit Strontiumchlorid versetzt und etwa 12 Stunden lang stehen gelassen. Der reinweiße, schön krystallinische Niederschlag wurde abfiltriert, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und, da er sich an der Luft durch Verlust an Ammoniak rasch zersetzte, möglichst schnell durch Pressen zwischen Fließpapier getrocknet. Ausbeute 4 g. Das Salz wurde mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die überschüssige Säure durch Abdampfen gänzlich entfernt und der Rückstand gegen 12 Stunden lang mit sehr schwach angesäuertem (HCl) 50% Alkohol digeriert. Das Filtrat vom Strontiumsulfat reagierte weder auf Strontium noch auf Schwefelsäure; demgemäß enthält das Salz Schwefel und Strontium in äquivalenten Mengen.

Analyse.

0.4212 g Substanz lieferten 0.1660 g  $\text{SrSO}_4 = 18.78\%$  Sr und  $6.88\%$  S; ferner 0.1401 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 16.08\%$  As. 0.7570 g Substanz lieferten, mit Kalilauge destilliert,  $0.0272$  g  $\text{NH}_4 = 3.60\%$   $\text{NH}_4$ .

Berechnet für $\text{NH}_4\text{SrAsO}_5\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
$\text{NH}_4$ 3.78%	3.60%
Sr 18.36 „	18.78 „
As 15.75 „	16.08 „
O 10.06 „	—
S 6.72 „	6.88 „
$\text{H}_2\text{O}$ 45.33 „	—
100.00 %	

Ich hege Zweifel, ob das Salz so viel wie 12 Moleküle Wasser enthalte. Zwar stimmen die gefundenen und berechneten Zahlen ziemlich gut überein, aber es war fast unmöglich durch einfaches Pressen zwischen Fließpapier ein ganz trockenes Material zu bekommen. Wie gesagt, ist das Salz sehr unbeständig. Durch Verlust an Ammoniak wird es rasch gelb. Da es aber bei Gegenwart von Ammoniak wieder weiß wird, so hoffe ich ein vollständiges Trocknen über kaustischem Kalk und in einer Atmosphäre von Ammoniakgas bewerkstelligen zu können. Demgemäß wäre es

vielleicht besser, zur Zeit, die Formel einfach  $\text{NH}_4\text{SrAsO}_3\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> zu schreiben.

Aus dem Filtrate vom Ammoniumstrontiumsalz wurde auch annähernd 1 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

Analyse.

0.3228 g Substanz lieferten 0.3292 g  $\text{BaSO}_4 = 14.01\%$  S; 0.1156 g  $\text{As}_2\text{S}_3 = 17.32\%$  As; und 0.1595 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 16.03\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Na 16.45 %	16.03 %
As 17.86 „	17.32 „
S 15.26 „	14.01 „

Das Salz ist ganz nicht rein, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß wir auch hier mit Natriumdisulfoxyarsenat zu thun haben.

II. Die Einwirkung der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid.

Bei meinen Versuchen verfuhr ich folgendermaßen:

a) 6 g Arsenpentasulfid und ein Überschuss von alkalischer Erde wurden in einer Schale mit ungefähr 200 ccm Wasser bedeckt und die Flüssigkeit wurde etwa 15 Minuten lang gekocht. Die kalte Lösung wurde filtriert, und der Rückstand gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Der Gehalt dieses Rückstandes an Erdalkalimetall wurde sodann bestimmt, und das übrigbleibende Material mit einer kochenden etwas mehr als die berechnete Menge von Natriumkarbonat enthaltenen Lösung zersetzt. Aus der vom Erdalkalikarbonat abfiltrierten Flüssigkeit wurde das tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat mittels Alkohol gefällt. Ausbeute gegen 5 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ .

b) Das Filtrat von dem oben erwähnten Rückstand wurde mit Bariumchlorid behandelt, und das Bariumsalz der Disulfoxyarsensäure durch Kochen mit Soda-, resp. mit Natriumsulfatlösung, in das entsprechende Natriumdisulfoxyarsenat übergeführt. Aus der filtrierten Lösung wurde das Natriumsalz auch mittels Alkohol gewonnen. In Rücksicht auf Ausbeute, siehe unten. Das Verfahren bei der Einwirkung von Bariumhydroxyd auf Arsenpentasulfid war natürlich etwas anders, da der hier erhaltene Rückstand nicht

<sup>1</sup> Doppelsulfoxyarsensaure Salze von der Form  $\text{KRAsO}_3\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$ , wo R = Ca, Sr oder Ba, scheinen nicht existenzfähig zu sein. Die Natriumbarium-, Natriumstrontium-, und Natriumcalciummonosulfoxyarsenate habe ich schon vor mehreren Jahren dargestellt. — *Chem. Ztg.* 20, 75. Siehe auch WEINLAND und RUMPF, *Z. anorg. Chem.* 14 (1897), 55.

nur das Monosulfoxyarsenat sondern auch das Disulfoxyarsenat enthielt.

Das Arsenpentasulfid, das ich bei diesen Versuchen anwandte war allerdings nicht ganz rein. Es bestand zum größten Teil aus Arsenpentasulfid, enthielt aber etwas Arsentrisulfid nebst freiem Schwefel. Es wurde in beliebiger Menge nach der Methode von GÆLLIS<sup>1</sup> dargestellt.

Dieser Gehalt an Trisulfid und Schwefel schadet aber nicht, denn es hat sich herausgestellt, dafs auch bei der Einwirkung von Alkali auf ein Gemeng von Arsentrisulfid und Schwefel ( $As_2S_3 : S_2$ ) sulfarsensaure und sulfoxyarsensaure Verbindungen entstehen.

- 1) Die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.  
6 g  $As_2S_5$ , 10 g  $Ca(OH)_2$  und 200 ccm  $H_2O$ .

Wie oben behandelt. Ausbeute 5.5 g  $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ .

Analyse.

0.4982 g Substanz lieferten 0.2671 g  $BaSO_4 = 7.36\%$  S; 0.1754 g  $As_2S_5 = 17.03\%$  As; und 0.2004 g  $NaCl = 15.81\%$  Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ :	Gefunden:
Na 15.70%	15.81%
As 17.05 „	17.08 „
S 7.28 „	7.96 „

Aus dem Filtrate vom überschüssigen Calciumhydroxyd und Calciummonosulfoxyarsenat gelang es mir etwas Bariumdisulfoxyarsenat zu gewinnen, aber der Niederschlag war so klein, ich habe ihn nicht weiter behandelt.

- 2) Die Einwirkung von Strontiumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.  
6 g  $As_2S_5$ , 20 g  $Sr(OH)_2 + 8H_2O$  und 200 ccm  $H_2O$ .

Wie oben behandelt. Ausbeute 5 g  $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ .

Analyse.

0.4959 g Substanz lieferten 0.2589 g  $BaSO_4 = 7.17\%$  S; 0.1751 g  $As_2S_5 = 17.04\%$  As; und 0.1977 g  $NaCl = 15.74\%$  Na.

Berechnet für $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ :	Gefunden:
Na 15.70%	15.74%
As 17.05 „	17.04 „
S 7.28 „	7.17 „

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Phys.* 4 Serie, 30, 114.

Aus dem Filtrate vom überschüssigen Strontiumhydroxyd und Strontiummonosulfoxyarsenat wurde 0.75 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

Analyse.

0.3007 g Substanz lieferten 0.3135 g  $\text{BaSO}_4 = 14.32\%$  S; 0.1075 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.30\%$  As; und 0.1237 g  $\text{NaCl} = 16.20\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Na 16.45 %	16.20 %
As 17.86 „	17.30 „
S 15.26 „	14.32 „

- 3) Die Einwirkung von Bariumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.  
6 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ , 30 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  und 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der nach dem Kochen erhaltene Rückstand wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Sein Gehalt an Barium wurde bestimmt und seine Zersetzung mit einer geeigneten Sodalösung ausgeführt. Aus dem Filtrate vom Bariumkarbonat wurden die Sulfoxyarsensäuren nach der erwähnten Methode als Natriumsalze gewonnen.

Ausbeute 3 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{H}_2\text{O}$  und fast 3 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup>

Analyse a.

0.4181 g  $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{S} + 12 \text{H}_2\text{O}$  lieferten 0.2230 g  $\text{BaSO}_4 = 7.32\%$  S; 0.1473 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.08\%$  As; und 0.1671 g  $\text{NaCl} = 15.74\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Na 15.70 %	15.74 %
As 17.05 „	17.08 „
S 7.28 „	7.32 „

Analyse b.

0.4062 g  $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$  lieferten 0.4235 g  $\text{BaSO}_4 = 14.30\%$  S;  
0.4015 g  $\text{Na}_2\text{AsO}_2\text{S}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$  lieferten 0.1473 g  $\text{As}_2\text{S}_5 = 17.75\%$  As;  
und 0.1641 g  $\text{NaCl} = 16.10\%$  Na.

Berechnet für $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Na 16.45 %	16.10 %
As 17.86 „	17.75 „
S 15.26 „	14.40 „

Die Reaktion also, die BERZELIUS für eine einfache hielt, ist in der That eine ziemlich komplizierte. Ich wage zu glauben,

<sup>1</sup> Das allerbeste Resultat, welches ich bis jetzt erhalten habe.

dafs unter den bei der Einwirkung von Alkalien auf Arsenpenta-  
sulfid entstehenden Produkten auch eine Trisulfoxyarsensäure<sup>1</sup> sich  
befindet. Ich habe mich aber bisher vergebens bemüht, die An-  
wesenheit einer solchen Verbindung unter diesen Produkten sicher  
nachzuweisen.

---

<sup>1</sup> Löst man Phosphorpentasulfid in, mäßig konzentrierter Natronlauge, so  
entstehen, nach KUBERSCHKY, drei Sulfoxyphosphorsäuren. Salze der Monosulf-  
oxyphosphorsäure,  $H_2PO_3S$ , und der Disulfoxyphosphorsäure,  $H_2PO_2S_2$ , gelang  
es ihm darzustellen. Ein Salz der Trisulfoxyphosphorsäure,  $H_2POS_3$ , konnte  
nicht rein erhalten werden. GRAHAM-OTTO's *Anorg. Chem.* 4, 1530.

*Princeton, New Jersey, 25. Sept. 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1900.

---

## Litteraturübersicht.

### Allgemeines.

Über die achte Gruppe des periodischen Systemes und einige von ihren Problemen, von JAS. LEWIS HOWE. (*Chem. News* 82, 15—17; 30—33; 37—39; 52—54.)

Über die Additivität von Atomeigenschaften, von STEPHAN MEYER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1918—1919.)

Über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur, von OTTO SCHÖNROCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 87—107.)

Über Krystallisationsgeschwindigkeit und Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten, von HAROLD A. WILSON. (*Philos. Mag.* [5] 50, 238 bis 250.)

Auf Grund seiner Messungen bestätigt der Verfasser den Satz, daß bei reinen Substanzen die Krystallisationsgeschwindigkeit direkt proportional der Unterkühlung und umgekehrt proportional der Viskosität ist.

F. W. Küster.

Über die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, von H. M. DAWSON und P. WILLIAMS. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 370—382.)

Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten, von ERNEST TAYLOR. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 355—369.)

Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette, von G. BRUNI und F. GORNI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 9, II, 151—156.)

Über den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit, von GUSTAV BUCHBÖCK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 229—247.)

Zur Kenntnis kolloidaler Metalllösungen, von K. STÖCKL u. L. VANINO. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 378—379.)

Die Verfasser suchen die Einwände ZSIGMONDY'S zu widerlegen und beharren bei ihrer Auffassung der „kolloidalen Goldlösung“ als Suspension.

F. W. Küster.



**Elektrochemische Bezeichnungen**, von M. A. HOLLARD. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 139—140.)

**Über die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nicht wässrigen Lösungsmitteln**, von LOUIS KAHLBERG. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 349—354.)

Falls keine Nebenreaktionen eintraten, wurden die Metalle den Forderungen des FARADAY'schen Gesetzes entsprechend abgeschieden.

F. W. Küster.

**Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von in flüssigem Ammoniak gelösten Stoffen**, von EDWARD C. FRANKLIN u. CHARLES A. KRAUS. (*Amer. Chem. Journ.* 24, 83—93.)

**Über die Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen**, von A. GOCKEL. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 529—558.)

**Über die elektrische Leitfähigkeit von geprefsten Pulvern. I. Mitteilung. Die Leitfähigkeit von Platinmoor, amorphem Kohlenstoff und Graphit**, von FRANZ STREINTZ. (*Monatsh. f. Chem.* 21, 461 bis 481.)

**Die Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakкумуляtor**, von ARTHUR KENDRICK. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 52—56.)

**Beitrag zum Studium der Dissoziation in kolloidalen Lösungen**, von G. LEVI. (*Gazz. chim.* 30, II, 64—70.)

Verf. findet aus vergleichenden Untersuchungen über Leitfähigkeit, Gefrierpunktniedrigung und Rohrzuckerinversion, daß die Dissoziation der Elektrolyte in kolloidalen Lösungen aus Gelatine, Agar—Agar und Kieselsäure den gleichen Wert hat, wie in wässrigen Lösungen. *Schaum.*

**Beziehungen des Geschmackes saurer Salze zu ihrem Ionisationsgrade**, von LOUIS KAHLBERG. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 533—537.)

**Erkennung der hydrolytischen Dissoziation mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit**, von R. SALVADORI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5], 9, II, 177—180.)

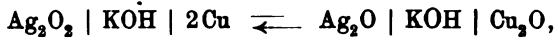
**Über die Stärke einiger Metallhydroxyde, bestimmt aus der Hydrolyse ihrer Salze**, von G. CARRARA und G. B. VESPIGNANI. (*Gazz. chim.* 30, II, 35—63.)

Von den Schlüssen, welche die Verf. aus ihren Versuchen ziehen, seien die folgenden hervorgehoben: Die Basizität der Metallhydroxyde entspricht der Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System; sie nimmt beispielsweise ab vom Mg zum Zn zum Cd. Aluminiumhydroxyd ist eine stärkere Base, als Ferrihydroxyd, und zeigt weit mehr basischen Charakter, als saueren; mit überschüssigem Kaliumhydroxyd bildet es vorwiegend nur das Monokaliumaluminat. *Schaum.*

**Theorie der Umwandlungselemente dritter Art, von ERNST COHEN.**  
(*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 179—186.)

**Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen, von ERNST WALDEMAR JUNGNER.** (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 102—104.)

Das erste Element von 0.98 Volt arbeitet nach dem Schema:



das zweite ist aus Eisenhydroxydul, Kalilauge und Mangansuperoxyd aufgebaut.  
*F. W. Küster.*

**Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase, von EMIL BOSE.** (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 700—760.)

Der Verfasser zählt — wie es übrigens doch wohl fast allgemein geschieht — die Systeme, welche durch Aufnahme von Gasen durch Metalle entstehen, zu den festen Lösungen. Zur Stütze dieser Auffassung werden viele Thatsachen aus der sorgfältig zusammengestellten Litteratur angeführt. Für die Versuche wurde als lösendes Metall Platin angewendet, und zwar in möglichst dünner Schicht, die sich naturgemäß viel schneller mit umspülenden Gasen ins Gleichgewicht setzt, als dickere Schichten. Bei den Metallen als Lösungsmittel wird eine sehr große dissoziierende Kraft vorausgesetzt, für welche Annahme ebenfalls zahlreiche Gründe aus der Litteratur beigebracht werden. Die Gase sollen deshalb in den metallischen Lösungen weitgehend in Atome zerfallen sein. — Was nun die Knallgaskette im besonderen anbetrifft, so hatten frühere Messungen an der sauren und an der basischen Kette Unterschiede ergeben (Smale), die größer waren, als daß sie hätten aus der Verschiedenheit der Überführungszahlen oder dergleichen erklärt werden können. Der Verfasser erkannte nun, daß diese unerklärlich großen Unterschiede thatsächlich gar nicht vorhanden waren, die früheren Beobachter hatten nur das endgültige Gleichgewicht nicht abgewartet. Die Spannung der Knallgaskette fällt vollkommen mit dem unteren Zersetzungspunkte zusammen, hier ist also die Knallgaskette umkehrbar. Dem zweiten Zersetzungspunkte (1.67 Volt) entspricht aber keine Spannung, bei dieser Spannung muß sich also bei der Elektrolyse ein Vorgang abspielen, der nicht reversibel ist.

*F. W. Küster.*

**Das Westonelement als Umwandlungselement und als Vergleichsmaß der elektromotorischen Kraft, mit Bestimmung des Verhältnisses derselben zum Clarkelement, von H. T. BARNES.** (*Journ. Phys. Chem.* 4, 339—348.)

Die Verfasser fanden denselben Temperaturkoeffizienten, wie JAEGER und WACHSMUTH. Für das Verhältnis CLARK zu WESTON erhielten sie bei 15° resp. 20° 1.40644 resp. korrigiert 1.40658, während KAHLE 1.40663 gefunden hatte. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung der

Zahlen zeigt, wie ausgezeichnet definiert unsere Normalen der elektromotorischen Kraft sind. *F. W. Küster.*

**Zur Thermodynamik der Normalelemente**, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 612—620.)

**Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen**, von E. LUTHER und D. R. WILSON. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 488—494.)

**Über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung**, von JULIUS TAFEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2209—2224.)

Aus den Versuchen des Verfassers ist als besonders interessant hervorzuheben der große Einfluß, den das Kathodenmaterial auf den Verlauf der Reduktion ausübt. Die Reduktion erfolgt im allgemeinen um so energischer, eine je höhere Überspannung die Kathode für die Wasserstoffentwicklung gebraucht. Deshalb ist die blanke Quecksilberoberfläche oder noch mehr das blanke Blei als Kathode besonders verwendbar. Da durch Spuren vieler Metalle an der Oberfläche der Kathode (Pt, Ag, Sn, Cu, Hg, Zn und Te mit fallender Wirksamkeit) die Wasserstoffentwicklung erleichtert wird, so machen diese Metalle die Kathoden mehr oder weniger unwirksam. *F. W. Küster.*

**Über die Gaspolarisation im Bleiakкумуляtor**, von STRASSER u. GAHL. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **7**, 11—13.)

An Antimon entwickelt sich Wasserstoff schon bei einer um 0.31 Volt kleineren Spannung, als an Blei, bei Hartblei sind zwischenliegende Spannungen erforderlich, die mit dem Antimongehalt variieren. Die Spannung des ruhenden Akkumulators ist aber gleich, mag die Kathode reines Weichblei oder Hartblei mit 24  $\frac{0}{0}$  Antimon sein. Ein Antimongehalt des Gitters ist unschädlich, der Bleischwamm selbst jedoch darf Antimon nicht enthalten. *F. W. Küster.*

#### Anorganische Chemie.

**Über einige Eigenschaften des verflüssigten Chlors**, von A. LANGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 683—686.)

**Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten**, von ANDRÉ BROCHET. (*Compt. rend.* **131**, 340—343.)

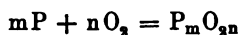
**Über die Veränderung der Zusammensetzung von flüssiger Luft beim Verdampfen**, von A. GRUBINOW. (*Journ. russ. physik.-chem. Ges.* **32**, 107—114; nach *Chem. Centralbl.* **1900**, II, 410.)

**Extraktion des Sauerstoffes aus der Luft durch Auflösung bei niedrigen Temperaturen**, von GEORGES CLAUDE. (*Compt. rend.* **131**, 447—450.)

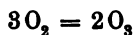
Über die Autoxydation, von J. HABER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 513—521.)

Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffs, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 248—252.)

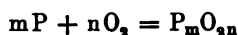
Bei den Oxydationen durch gasförmigen Sauerstoff, bei welchen Wasserstoffsuperoxyd oder ähnliche oxydierende Stoffe entstehen, pflegen der zur eigentlichen Oxydation verbrauchte Sauerstoff und der aktivierte Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 zu stehen. Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. hat nun ein wesentlich höheres Oxydationspotential, als Sauerstoff selbst, es kann daher aus diesen nicht durch eine neben der primären Oxydation verlaufende Reaktion entstehen, es muß vielmehr mit dem primären Vorgang durch eine ein Zwischenprodukt liefernde Reaktion verbunden sein, also z. B. nicht



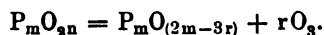
und daneben



sondern



und daraus



F. W. Küster.

Über die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzflufs, von R. BRAUNS. (*Verh. der Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* 1899, II, 189—193.)

Nach den Untersuchungen des Verfassers kann der Schwefel, je nach der Temperatur, auf welche der Schmelzflufs erhitzt war, und je nachdem er langsam oder schnell abgekühlt wurde, in sehr viel mehr Modifikationen krystallisieren, als man bisher kannte und annahm. Es konnten mit Sicherheit unterschieden werden: 1. Rhombischer Schwefel; 2. Monokliner, prismatischer Schwefel; 3. Konzentrisch-schaliger Schwefel; 4. Radialfaseriger, monokliner Schwefel; 5. Radialfaseriger, rhombischer Schwefel; 6. Trichitischer Schwefel.

Hierdurch werden einige bisher unerklärliche Thatsachen verständlich. So hatte z. B. Referent gefunden,<sup>1</sup> daß die bekannte, von Erhitzungsgrad und -dauer abhängige Krystallisationsgeschwindigkeit des Schwefels entgegen der bisherigen Annahme nicht auf das vorhandensein wechselnder Mengen „unlöslichen“ Schwefels zurückzuführen ist. Die Verschiedenheiten der Krystallisationsgeschwindigkeit kommen eben dadurch zu stande, daß durch verschiedene Vorbehandlung des Schwefels verschiedene krystallisierbare, lösliche Modifikationen desselben entstehen.

F. W. Küster.

<sup>1</sup> Vergl. *Zeitschr. anorg. Chem.* 18, 365.

70













U.C. BERKELEY LIBRARIES  
C036236396

QD1  
Z 31  
435  
90792

