



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 3 959 073



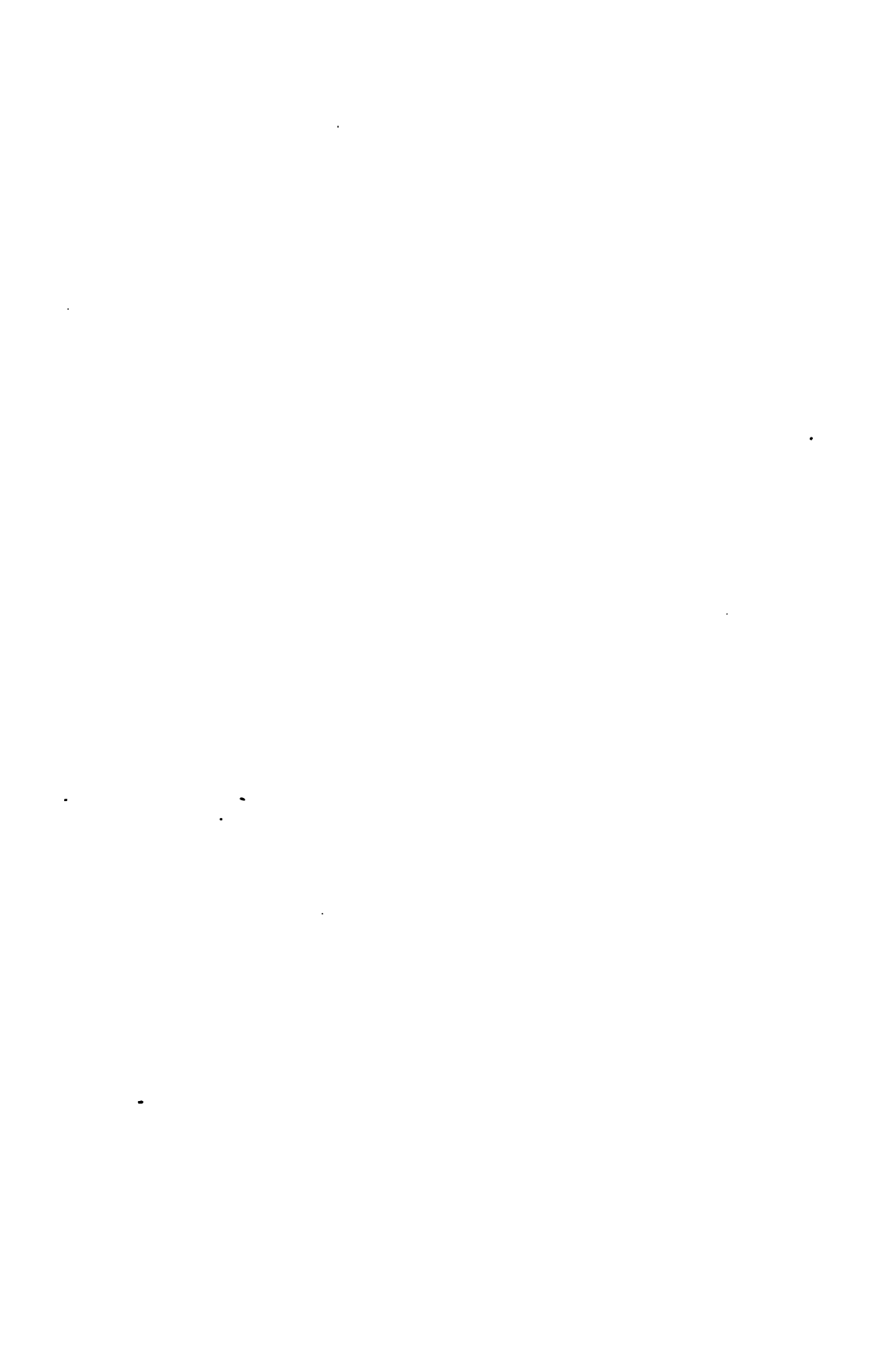
CHEMIST  
LIBRARY

LIBRARY  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

*Accession*











# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

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

herausgegeben von

**Richard Lorenz**  
in Zürich

und

**F. W. Küster**  
in Clausthal.

Siebenundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1901.



LIBRARY  
UNIVERSITY OF CAI

*Accession*      *1918*





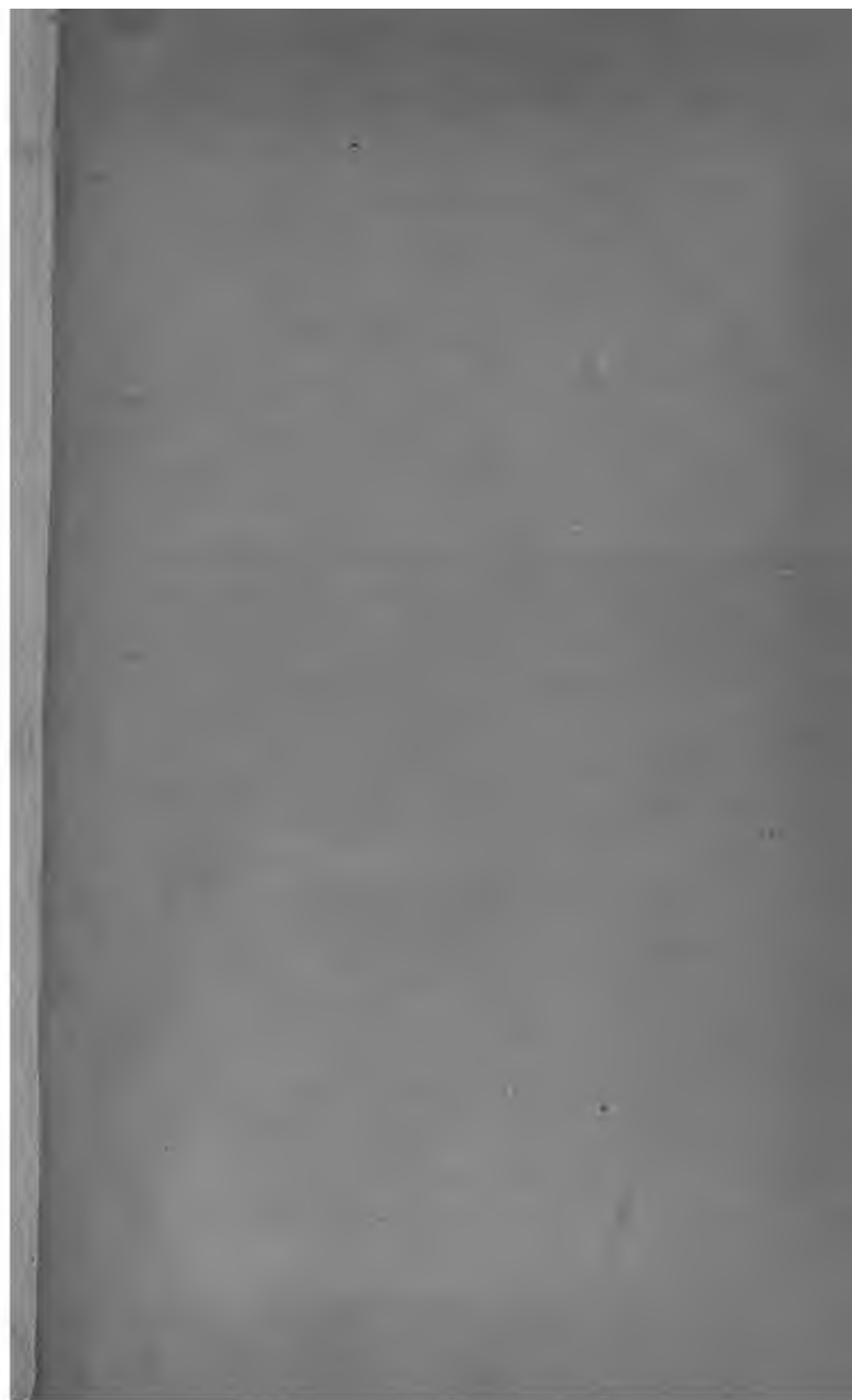
CHEMISTRY  
LIBRARY

LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

*Accession* 93794 . *Class*







LIBRA

OF THE

UNIVERSITY OF

*Accession* 93794





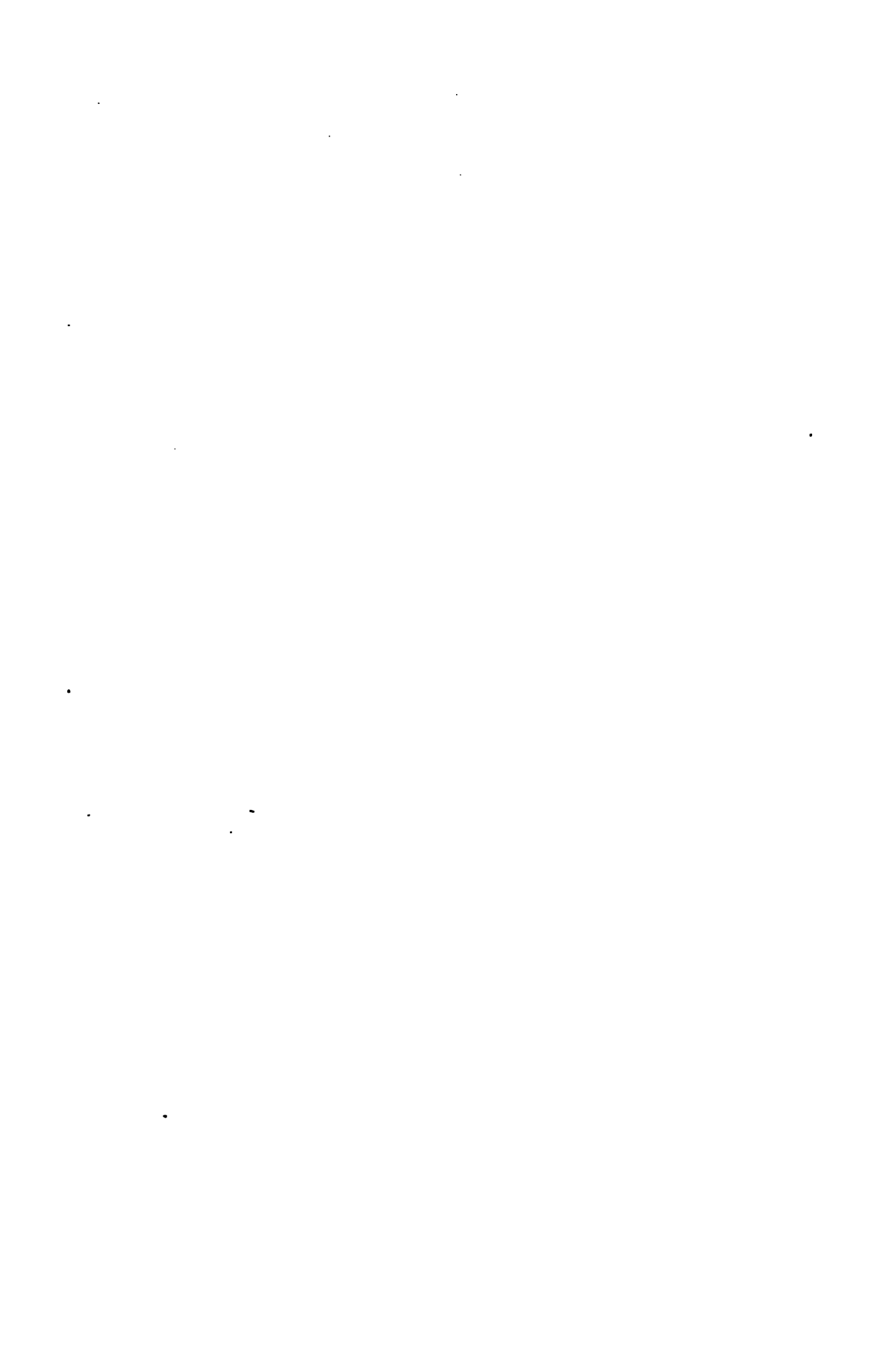
















# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, M. BERTHELOT-Paris, G. BODLÄNDER-Braunschweig,  
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,  
P. T. CLEVE-Upsala, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-  
Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, W. HEMPEL-Dresden,  
J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-  
Genf, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,  
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen,  
A. PICCINI-Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W. BAKHUIS  
ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin,  
K. SEUBEET-Hannover, W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat,  
T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich, CL. WINKLER-Freiberg  
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Richard Lorenz**  
in Zürich

und

**F. W. Küster**  
in Clausthal.

Siebenundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1901.

QD1  
Z37  
v.27

**CHEMIST  
LIBRARY**

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 11. April 1901.

	Seite
KARL WIMMENAUER, Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse . . . . .	1
A. JAEGER, Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung	22
HENRY P. STEVENS, Zur Kenntnis der Metathorsäure und des Metathoroxychlorids . . . . .	41
CARL VON SCHÉELE, Zur Kenntnis des Praseodyms . . . . .	53
GEORGE RUDORF, Über die Einwirkung der Hitze auf übermangansaures Kalium . . . . .	58
A. PICCINI und L. MARINO, Über die Alaune des Rhodiums . . . . .	62
P. MUCKERJI, Notiz über eine Methode zum Nachweise von freiem Phosphor . . . . .	72

### Heft 2.

Ausgegeben am 2. Mai 1901.

ERWIN HÜTTNER, Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Kobalts . . . . .	81
W. F. HILLEBRAND und N. H. STOKES, Notiz über den Einfluss von Pyrit und anderen Sulfiden auf die Bestimmung von zweiwertigem Eisen	125
H. ERDMANN, Zur Einheit der Atomgewichte . . . . .	127
JULIUS WAGNER, Die Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren . . . . .	138
R. SUCHY, Über pyrochemische Daniellketten. Mit 11 Figuren im Text	152

### Heft 3.

Ausgegeben am 21. Mai 1901.

T. ERICSON-AURÉN, Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen. Mit 5 Figuren im Text . . . . .	209
G. BODMAN, Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	254
ARTHUR ROSENHEIM und ROBERT COHN, Über einige Metaldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion . . . . .	280
S. TANATAR, Über Bleisuboxyd . . . . .	304
W. SPRING, Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs . . . . .	308
W. HERZ, Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen . .	310

QD1  
Z37  
v.27

**CHEMISTIK**  
**LIBRARY**

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 11. April 1901.

	Seite
KARL WIMMENAUER, Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse . . . . .	1
A. JAEGER, Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung	22
HENRY P. STEVENS, Zur Kenntnis der Metathorsäure und des Metathoroxychlorids . . . . .	41
CARL VON SCHÉELE, Zur Kenntnis des Praseodyms . . . . .	53
GEORGE RUDORF, Über die Einwirkung der Hitze auf übermangansaures Kalium . . . . .	58
A. PICCINI und L. MARINO, Über die Alaune des Rhodiums . . . . .	62
P. MUCKERJI, Notiz über eine Methode zum Nachweise von freiem Phosphor . . . . .	72

### Heft 2.

Ausgegeben am 2. Mai 1901.

ERWIN HÜTTNER, Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Kobalts . . . . .	81
W. F. HILLEBRAND und N. H. STOKES, Notiz über den Einfluss von Pyrit und anderen Sulfiden auf die Bestimmung von zweiwertigem Eisen	125
H. ERDMANN, Zur Einheit der Atomgewichte . . . . .	127
JULIUS WAGNER, Die Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren . . . . .	138
R. SUCHY, Über pyrochemische Daniellketten. Mit 11 Figuren im Text	152

### Heft 3.

Ausgegeben am 21. Mai 1901.

T. ERICSON-AURÉN, Über die Auflösungs geschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen. Mit 5 Figuren im Text . . . . .	209
G. BODMAN, Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der selteneren Erden. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	254
ARTHUR ROSENHEIM und ROBERT COHN, Über einige Metalldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion . . . . .	280
S. TANATAR, Über Bleisuboxyd . . . . .	304
W. SPRING, Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs . . . . .	308
W. HERZ, Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen . .	310

#### Heft 4.

Ausgegeben am 12. Juni 1901.

	Seite
ODIN T. CHRISTENSEN, Untersuchungen über Manganverbindungen. II. Manganiacetat und Alaune des Mangans . . . . .	321
KURT ARNDT, Über Baryumnitrit . . . . .	341
RICHARD JOS. MEYER und RICHARD JACOBY, Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums . . . . .	359
W. HERZ, Über das Kobaltsulfid . . . . .	390

#### Heft 5.

Ausgegeben am 9. Juli 1901.

W. MANCHOT und J. HERZOG, Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigen Sauerstoff. Mit 1 Figur im Text . . . . .	397
W. MANCHOT, Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul . . . . .	420
S. TANATAR, Cadmiumquadrantoxyd . . . . .	432
S. TANATAR, Wismutsuboxyd . . . . .	437
W. MEYERHOFFER und F. G. COTTBELL, Über ein saures Tripelsalz . . . . .	442

#### Heft 6.

Ausgegeben am 2. Oktober 1901.

Sachregister für die Bände 25, 26, 27 . . . . .	445
Autorenregister für die Bände 25, 26, 27 . . . . .	463
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 27.	

---

#### Litteraturübersicht.

Litteraturübersicht . . . . .	199, 312
Bücherschau . . . . .	78, 202, 393



## Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse.

Von

KARL WIMMENAUER.

### I. Einleitung.

In den Handbüchern für die quantitative elektrolytische Bestimmung der Metalle<sup>1</sup> finden sich von Vorschriften zur Bestimmung des Wismuts nur sehr wenige zur Anwendung empfohlen. Manche Autoren verzichten überhaupt auf die Angabe irgend welcher Methoden; so sagt CLASSEN in der letzten Auflage seiner quantitativen Analyse durch Elektrolyse: „Wismut in dichter, metallischer Form quantitativ niederzuschlagen, ist bislang noch nicht gelungen. Es fällt aus allen Verbindungen mehr oder weniger schwammartig, so daß auf Wiedergabe der Vorschriften verschiedener Autoren verzichtet werden muß.“

Andere<sup>2</sup> entscheiden sich für die VORTMANN'sche Amalgammethode,<sup>3</sup> nach welcher das Wismut zusammen mit Quecksilber als Amalgam ausgeschieden und gewogen wird. Dabei muß das Quecksilber dem Wismut wenigstens um das Vierfache an Gewicht überlegen sein, wenn ein brauchbares Amalgam erhalten werden soll. Das Quecksilber wird als Oxyd oder als Chlorid gewogen, gelöst und der Wismutsalzlösung zugefügt. Nach beendeter Fällung wird die berechnete Menge des Quecksilbers vom Gesamtgewichte des Amalgams abgezogen. Die Differenz wird als Gewicht des gefundenen Wismuts angenommen.

<sup>1</sup> Benutzt werden: A. CLASSEN, quant. Analyse durch Elektrolyse, B. NEUMANN, Theorie und Praxis der Elektrolyse, FR. PETERS, angew. Elektrochemie, F. B. AHRENS, Handbuch der Elektrochemie, und der Elektrochemikerkalender.

<sup>2</sup> Vergl. PETERS, angew. Elektroch. II, 2, S. 178 und NEUMANN, Theorie u. Praxis d. Elektrochem., S. 158.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2759.

Es liegt auf der Hand, daß diese indirekte Bestimmungsweise bedeutende Fehlerquellen enthalten muß und den Hauptvorteil der elektrolytischen vor den anderen analytischen Methoden gar nicht zur Geltung kommen läßt, nämlich den, daß sie gestatten, das Metall als solches zur Wägung zu bringen. Es wäre deshalb sehr wünschenswert, eine brauchbare direkte Bestimmungsmethode für das Wismut ausfindig zu machen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. MEDICUS in Würzburg unterzog ich mich daher der Aufgabe, die wichtigsten von den in der Litteratur veröffentlichten Methoden zur direkten elektrolytischen Wismutbestimmung einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und den Versuch zu machen, ob nicht doch durch geeignete Abänderungen der Versuchsbedingungen die Wismutelektrolyse einer allgemeineren Anwendung als bisher zugänglich gemacht werden könne.

Bei der Beurteilung der elektrolytischen Methoden ging ich von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Das Ausgangsmaterial für die Elektrolyse muß in gut wägbarer und reiner Form vorhanden sein.
2. Die Lösung muß ohne Umstände und Schwierigkeiten herzustellen sein.
3. Die Elektrolyse soll mit den allgemein üblichen Mitteln und Apparaten ausgeführt werden können.
4. Die Analyse soll in möglichst kurzer Zeit, längstens aber während eines Tages zu Ende geführt werden können.
5. Der Metallniederschlag soll ohne Verluste auswaschbar sein.
6. Die anzuwendenden Mengen des Wismuts sollen nicht zu gering sein und im allgemeinen nicht weniger als 0.1 g betragen.

---

Als Ausgangsmaterialien kommen eigentlich nur zwei Wismutverbindungen in Betracht, nämlich das Nitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit 42.91% Bi und das Oxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit 89.65% Bi. Das Oxyd ist dem Nitrat vorzuziehen, weil es in sehr reiner und beständiger Form erhältlich ist. Man stellt es am besten durch Glühen des reinen basischen Nitrats dar.

Als Stromquellen benutzte ich ausschließlich Akkumulatoren.

Da bei der Elektrolyse der Wismutsalze meist mit sehr geringen Stromstärken gearbeitet wird und die richtige Stromstärke sorgfältig eingehalten werden muß, so sind genaue Meßinstrumente erforderlich, welche das Ablesen von 0.01 Amp. noch gestatten. Ich



benutzte Präzisionsinstrumente von SIEMENS & HALSKE und Normalinstrumente von HARTMANN & BRAUN.

Als Einschaltwiderstände eignen sich der schwachen Ströme wegen die sonst gebräuchlichen Drahtreostaten nicht. Am zweckmäßigsten habe ich einen einfachen Wasserwiderstand gefunden, der aus einem Glastrog mit verschiebbaren Bleiblechen bestand. Der Glastrog wurde gefüllt mit Wasser, das durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden war. Durch Verschieben der Bleiplatten gegeneinander läßt sich die Stromstärke genau und sicher regulieren.

Die Ausführung der Analysen fand in dem bekannten CLASSEN'schen Apparat statt, dessen Kathodenschale etwa 200 ccm faßte. Als Anode verwandte ich zuerst eine Platindrahtspirale von 10 qcm Oberfläche, bei späteren Versuchen eine durchbrochene Eimerelektrode mit einer Gesamtoberfläche von etwa 70 qcm.

Mittels einer kleinen Wasserturbine konnte die Anode in Rotation versetzt werden.

Beim Erwärmen des Elektrolyten während der Analysen durch einen Mikrobrenner wurde die Platinschale durch ein untergelegtes Asbestpapier geschützt.

Während der Elektrolyse wurde die Schale mit einer kreisrunden Glasscheibe bedeckt, welche einen bis zu ihrem Mittelpunkt reichenden, ca. 1 cm breiten Einschnitt besaß. Hierdurch wurde es ermöglicht, daß ein passend aufgehängtes Thermometer während der ganzen Dauer der Elektrolyse in dem Elektrolyten eingetaucht gelassen werden konnte.

Das Ende der Elektrolyse wurde durch Prüfen eines herausgenommenen Tropfens der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser erkannt.

Nachdem alles Wismut ausgefällt war, wurde mittels eines Hebers unter fortwährendem Zufliessenlassen reinen Wassers ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, mit Alkohol, dann mit Äther nachgespült und die Schale über einer ganz kleinen Bunsenflamme vorsichtig bis zur völligen Verdunstung des Äthers schwach erwärmt, erkalten gelassen und gewogen.

Um die Schale wieder gebrauchsfertig zu machen, wurde der Metallniederschlag in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Schale ausgespült, getrocknet und über der etwas rauschenden Flamme eines Teclubrenners sorgfältig ausgeglüht. Dieses Ausglühen ist vor

jedesmaligem Gebrauch der Schale vorzunehmen, weil sonst kein gleichmäßiger Metallüberzug erhalten werden kann.

Die Wismutelektrolyse läßt sich in der gewöhnlichen blanken Classenschale ausführen, jedoch ist eine mattierte Schale vorzuziehen, weil in einer solchen das abgeschiedene Metall besser haftet und sich gleichmäßiger verteilt als in der blanken Schale.

Die Anode ist genau zu centrieren, weil sich sonst leicht dunkle Stellen im Niederschlag bilden, an denen das Metall sich weniger dicht abscheidet. Derselbe Übelstand tritt auf, wenn die Kathode mit ihrer Unterlage keinen gleichmäßigen Kontakt hat.

## II. Hauptteil.

Von denjenigen Metallen, deren Nachweis durch Elektrolyse schon früh gelungen ist, ist das Wismut eines der ersten.

Im Jahre 1840 wies Cozzi<sup>1</sup> in tierischen Flüssigkeiten außer Kupfer, Blei, Antimon und Silber auch Wismut nach mittels einer galvanischen Kette, welche aus einem Gold- und einem Zinkblatte bestand.

1862 beschrieb NICKLES<sup>2</sup> eine Methode zur Auffindung derselben Metalle und 1865 LUCKOW<sup>3</sup> den Nachweis von Silber und Wismut.

Quantitative Bestimmungen finden sich erst später, obgleich schon 1856 die Prinzipien der quantitativen Elektrolyse von MAGNUS<sup>4</sup> klar ausgesprochen worden waren.

Im Jahre 1880 brachte die Berg- und Hüttenmännische Zeitung<sup>5</sup> einen Aufsatz von LUDWIG SCHUCHT, in welchem dieser eine Übersicht über das Verhalten der Metalle bei der Elektrolyse giebt.

Unter denjenigen Metallen, deren quantitative Bestimmung als möglich bezeichnet wird, findet sich zwar das Wismut noch nicht aufgeführt, jedoch enthalten SCHUCHT's Mitteilungen zum ersten Male etwas Näheres über das Verhalten des Wismuts bei der Elektrolyse, z. B. dafs es aus saurer und alkalischer Lösung teils als Metall, teils als Superoxyd erhalten werden könne, dafs das Superoxyd im Gegensatz zu dem des Bleis, des Silbers und des Thalliums nur

<sup>1</sup> *Arch. delle scienze med. fis.* 50, Sem. II, 208.

<sup>2</sup> KOPP u. WILL, *Jahresbericht* 1862, 610.

<sup>3</sup> DINGLEBS *Polyt. Journ.* 1865, 177, 231; 178, 42.

<sup>4</sup> *Ber. d. kgl. Akad. Wissensch. Berlin* 1856, 158 und *Pogg. Ann.* 102, 1—54, vergl. überhaupt AHRENS, *Handb. d. Elektroch.* S. 221—223.

<sup>5</sup> *Ebendas.* 39, 121.

allmählich sich bilde, dafs in saurer Lösung viel, in alkalischer wenig Superoxyd gebildet werde u. s. w.

Von dem Zeitpunkte dieser Veröffentlichung datiert eine ganze Reihe von Versuchen zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse, von denen die wichtigsten hier besprochen werden sollen.

Schon in dem der LUCKOW'schen Veröffentlichung folgenden Jahre sehen wir CLASSEN und REISS gemeinschaftlich bemüht, die Schwierigkeiten, welche die elektrolytische Bestimmung des Wismuts bietet, zu überwinden; nach mannigfachen Versuchen mit verschiedenen Lösungen berichten sie,<sup>1</sup> dafs es ihnen gelungen sei, die Analyse quantitativ durchzuführen. Jedoch entbehrt die von ihnen angegebene Methode noch sehr der Sicherheit, weil, wie aus ihrem Bericht hervorgeht, sich zuweilen beim Auswaschen Metallteilchen von dem Niederschlag ablösen, welche auf gewogenem Filter gesammelt und besonders bestimmt werden müssen.

Zu ihren Versuchen wandten CLASSEN und REISS eine „mit einem ziemlichen Überschufs von oxalsaurem Ammon versetzte salpetersaure Wismutlösung“ an. Über Stromstärke, Stromquellen, Temperatur und Dauer der Analyse machen sie keinerlei Angaben. Ich habe gefunden, dafs Mengen bis 0.2 g Wismut in 6—8 Stunden bei einer Stromstärke von 0.03—0.05 Amp.<sup>2</sup> und einer Spannung von 2 Volt vollständig ausgefällt werden können. Als günstigste Temperatur habe ich 50° festgestellt.

Erwärmt man auf eine höhere Temperatur, so beginnt sich der Niederschlag stellenweise wieder zu lösen, und bei niedriger Temperatur mufs man, um einen einigermaßen festen Niederschlag zu erhalten, die Stromstärke so gering wählen, dafs die Analyse bis zu 24 Stunden und länger dauert.

Dafs bei Gegenwart von überschüssigem Ammonoxalat zeitweise Superoxyd auftritt, habe ich entgegen den Erfahrungen von CLASSEN und REISS nicht beobachten können.

Was die Beschaffenheit des Metallniederschlags anbetrifft, so habe auch ich häufig derart schwammige Ausscheidungen erhalten, dafs beim Auswaschen durch Losreißen von Metallteilchen Verluste eintraten und das erhaltene Wismut nur unter besonderen Kautelen

---

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 14 (1881), 1626.

<sup>2</sup> Vergl. WIELAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1612.

zur Wägung gebracht werden konnte. Die Methode ist daher als ungeeignet anzusehen.

Zwei Jahre später (1883) traten zwei amerikanische Forscher, N. WHILEY THOMAS und EDGAR F. SMITH,<sup>1</sup> mit verschiedenen Vorschlägen an die Öffentlichkeit, die aber, in unserer deutschen Fachliteratur wenigstens, wenig Beachtung fanden. Die erste von ihnen vorgeschlagene Methode ist die, Wismut aus einer Lösung in Schwefelsäure abzuscheiden. Über die Stromverhältnisse ist nur angegeben, daß eine dreizellige, ein Liter fassende Bichromatbatterie benutzt worden sei. Über die Herstellung der Lösung heißt es in der Vorschrift von THOMAS und SMITH: „Eine abgewogene Menge von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde in ca. 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung enthielten 0.0358 g Wismut“. Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, Wismutoxyd mit auch nur annähernd der angegebenen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Lösung zu bringen, auch nicht durch mehrtägiges Kochen. Eine spätere Veröffentlichung von EDGAR F. SMITH und E. B. KNEER<sup>2</sup> (1886) bringt auch keine näheren Angaben über die Herstellung der Sulfatlösung; es ist dort nur gesagt, daß die Verfasser die Versuche von THOMAS und SMITH geprüft und bestätigt gefunden hätten, daß Wismut aus schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure vollständig und schnell ausgefällt werden könne.

Dagegen machen SMITH und KNEER Angaben über Dauer, Stromstärke und Temperatur. Sie fällten in einem kleinen Platintiegel mit einem Flüssigkeitsvolumen von 25 ccm bei 0.07 Amp. Mengen von ca. 0.02 g Wismut in  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei gewöhnlicher Temperatur vollständig aus. Bei anderen Versuchen mit geringeren Mengen, 0.004—0.008 g Wismut, wandten sie Stromstärken bis zu 0.4 Amp. an.

Über die Beschaffenheit des ausgeschiedenen Wismuts geben weder THOMAS und SMITH noch SMITH und KNEER etwas an.

Um das Verhalten des Wismuts bei der Elektrolyse seines Sulfats festzustellen, bereitete ich nach einer von FRESSENIUS gegebenen Vorschrift<sup>3</sup> eine Wismutauflösung, indem ich eine abgewogene Menge Wismutoxyd in Salpetersäure löste, unter Zusatz von etwas kon-

---

<sup>1</sup> *Am. chem. Journ.* 5, 114.

<sup>2</sup> *Am. chem. Journ.* 8, 206.

<sup>3</sup> FRESSENIUS, *Qualitative Analyse*, 15. Aufl., S. 182.

zentrierter Schwefelsäure eindampfte und die zurückbleibende syrupdicke Masse in verdünnter Schwefelsäure auflöste; die so erhaltene Lösung zersetzt sich erst nach längerem Stehen unter Bildung basischer Salze.

Meine mit dieser Wismutsulfatlösung angestellten Versuche hatten wesentlich andere Resultate als die von den obengenannten Autoren angegebenen; insbesondere war das bezüglich der Dauer der Elektrolyse der Fall.

Während z. B. THOMAS und SMITH 0.0358 g Wismut in 3 Stunden ausfällten, dauerte ein von mir unter den gleichen Verhältnissen — soweit dies bei den ungenügenden Angaben dieser Forscher möglich war — angestellter Versuch 24 Stunden. Erst bei höherer Temperatur, bei 45—50°, ging die Fällung schneller vor sich. Es wurden bei 0.02 Amp. 0.0570 g Wismut in 5 Stunden fest und mit dunkelgrauer Farbe ausgeschieden. Bei mehr als 0.05 Amp. erhielt ich stets lockere und schwammige Abscheidungen. Desgleichen fielen grössere Mengen als etwa 0.05 g Wismut auch bei geringen Stromstärken gegen Ende der Analyse stets locker und in unbrauchbarer Form aus.

Superoxydbildung wurde in keinem Falle beobachtet.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß diese Methode in der Form, wie sie THOMAS, SMITH und KNERR vorgeschlagen haben, wegen der Schwierigkeiten, welche ihre Ausführung bietet, kaum brauchbar ist, und ferner, daß überhaupt die Verwendung von Schwefelsäure bei der Elektrolyse des Wismuts als unzuweckmäßig erscheint, weil dabei nur geringe Mengen des Metalls festhaftend ausgeschieden werden können und die Analyse nach SMITH und KNERR anstatt in der gebräuchlichen Classenschale in einem kleinen Platintiegel vorgenommen werden muß.

(S. Tabelle, S. 8.)

Nach einer zweiten Methode fällen THOMAS und SMITH Wismut aus einer alkalisch gemachten Citratlösung. Ihren Angaben gemäß wird „Wismuthydroxyd in konzentrierter Citronensäure gelöst und die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht“. „Die Menge des metallischen Wismuts in der Lösung war bekannt und dann wurden bestimmte Mengen der Lösung elektrolysiert.“ In drei Stunden wurden 0.0358 g Bi vollständig ausgefällt, bei einem Strom, welchen „zwei Bichromatzellen“ lieferten.

Auch bei dieser Methode besteht die Schwierigkeit, daß eine

Versuche mit Wismutsulfatlösungen bei Gegenwart von freier Schwefelsäure.

An-gewandt g	Ge-funden g	Vo-lum ccm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	Temp. °	Strom-stärke Amp.	Dauer Stunden	Nieder-schlag Qualität	Diffe-renz %
0.0358	0.0358	25?	1	20?	—	3	—	0.03*
0.0229	0.0229	25	1	20?	0.08	1½	—	0.03*
0.0282	—	25	1	20	0.02	24	fest	—
0.0330	0.0326	150	1	20	0.02	28	fest	-1.3
0.0592	0.0570	25	1	50	0.02	4¾	fest	-3.5
0.0516	—	150	1	50	0.03	—	schwamm.	—
0.0577	—	150	ca. 10	50	0.03	—	schwamm.	—

\* Die erste Analyse ist von THOMAS und SMITH, die zweite von SMITH und KNERR ausgeführt und zum Vergleich beigefügt.

Lösung einer vorher abgewogenen Menge der Wismutverbindung nicht herzustellen ist, weil getrocknetes Wismuthydroxyd in Citronensäure schwer löslich ist. Man mnfs deshalb mit empirischen Lösungen arbeiten oder den Wismutgehalt zur Kontrolle auf anderem Wege feststellen. Dieser Sinn scheint auch in den Worten der oben angeführten Überschrift: „die Menge des metallischen Wismuts in der Lösung war bekannt“, zu liegen.

Ein fernerer Übelstand bei dieser Methode ist das starke Auftreten von Superoxyd an der Anode, welches im Laufe der Analyse nicht wieder verschwindet, mithin die Bestimmung des Wismuts unmöglich macht.

NB. Nach meinen Erfahrungen tritt überhaupt in alkalischen und auch ammoniakalischen Lösungen das Wismutsuperoxyd in stärkerem Mafse auf als in sauren Lösungen, während SCHUCHT,<sup>1</sup> gerade umgekehrt angiebt, dafs in sauren Lösungen viel, in alkalischen wenig Superoxyd sich bilde.

Ferner war bei Versuchen, die ich mit empirischen Lösungen unter Variierung von Temperatur und Alkaligehalt anstellte, der Metallniederschlag stets schwarz und locker, also unbrauchbar. Nur bei ganz geringen Mengen von Wismut, wie sie THOMAS und SMITH anwandten, 0.03—0.04 g, liefsen sich einigermaßen gute Nieder-

<sup>1</sup> Berg- u. Hüttenmänn. Zeitschr. 39, 121 und Zeitschr. analyt. Chem. 22 (1883).

schläge erhalten. Im ganzen muß jedoch auch diese Methode in der angegebenen Form als zur allgemeinen Anwendung ungeeignet bezeichnet werden.

Versuche mit alkalisch gemachten Wismutcitratlösungen.

An-gewandt g	Ge-funden g	Temp. °	Strom-stärke Amp.	Dauer Stunden	Nieder-schlag Qualität	Super-oxyd	Diff. %
0.0356	0.0358	20	—	3	fest	keins	+0.6*
0.0549	—	20	0.05	—	schwammig	viel	
0.0382	—	20	0.05	8	„	keins	
0.0382	—	45	0.05	—	„	viel	
0.0549	—	20	0.03	—	„	sehr viel	

\* Die erste der angeführten Analysen ist den Beleganalysen von THOMAS und SMITH entnommen.

Der dritte Vorschlag endlich, den THOMAS und SMITH machen, ist der, eine weinsaure, mit Natronlauge alkalisch gemachte und wieder mit Citronensäure angesäuerte Wismutlösung zu verwenden. Aus dieser Lösung sollen in der Kälte 0.0357 g Wismut in  $2\frac{1}{2}$  Stunden ausfallen.

Als Stromquellen werden wieder „zwei Bichromatzellen“ angegeben, während über die Stromstärke Näheres nicht gesagt ist. Erwärmen soll die Fällung nicht beschleunigen und Superoxyd zwar zeitweise auftreten, aber während der Elektrolyse wieder verschwinden.

Nach der von THOMAS und SMITH angegebenen Vorschrift löste ich Wismutoxyd in Weinsäure, machte mit Natronlauge alkalisch und säuerte mit Citronensäure an. Hierbei erhielt ich meistens eine klare Lösung, welche ich auf 150 ccm verdünnte und einem Strome von 0.01—0.05 Amp. aussetzte. Die Spannung betrug wie bei den früheren Versuchen zwei Volt.

Die Versuche fielen insofern günstiger aus als bei den beiden früheren Versuchen, als kein Superoxyd an der Anode auftrat. Der Metallniederschlag war jedoch bei Zimmertemperatur selbst bei Anwendung ganz geringer Mengen stets schwarz und schwammig. Erwärmen auf ca. 50° hatte bei meinen Versuchen auf die Beschaffenheit des Niederschlages einen günstigen Einfluß, so daß bei Strömen von 0.03 Amp. brauchbare Ausscheidungen erzielt werden konnten.

Wismutoxyd in Weinsäure zu lösen, gelingt, wie oben angedeutet, nicht leicht. Hierin sowie in der Notwendigkeit, die geringe Stromstärke mit peinlicher Genauigkeit einzuhalten, liegt die hauptsächlichste Schwäche der Methode, welche mithin zur Ausführung nicht empfohlen werden kann, was auch in den mir zugänglichen Handbüchern für Elektroanalyse nirgends geschehen ist.

Um die Schwierigkeiten der Lösung von Wismutoxyd in Weinsäure zu umgehen, benutzte ich bei meinen nachfolgend aufgeführten Versuchen festes Wismuttartrat, das in kalter Natronlauge leicht löslich ist, jedoch nicht den berechneten Wismutgehalt besitzt. Daher wurden viel zu hohe Werte für das gefundene Wismut erhalten.

Versuche mit alkalisch gemachten und mit Citronensäure wieder angesäuerten Wismuttartratlösungen.

An-gewandt g	Ge-funden g	Strom-stärke Amp.	Dauer Stunden	Temp. °	Nieder-schlag Besch.	Super-oxyd	Diff. %
0.0856	0.03564	—	2 $\frac{1}{2}$	20	„	ver-schwind.	+0.1*
0.0859	—	0.03	—	20	schwammig	keins	—
0.0874	0.0359	0.02	3 $\frac{1}{2}$	55	fest	„	-5.5
0.0507	0.0547	0.03	2 $\frac{1}{2}$	55	locker	„	+8.0
0.1260	0.1354	0.03	5	55	fest	„	+7.0
0.1602	—	0.06	6 $\frac{1}{2}$	20	locker	„	—

\* Die in der ersten Reihe wiedergegebenen Zahlen stellen die Mittelwerte der Beleganalysen von THOMAS und SMITH dar.

In demselben Jahre, in welchem die drei zuletzt besprochenen Methoden veröffentlicht worden waren, trat CLASSEN in Gemeinschaft mit LUDWIG und ELIASBERG<sup>1</sup> mit einem neuen Vorschlag hervor. Auf den früheren Versuchen von CLASSEN und REISS (vergl. S. 1) fußend, wandten sie wiederum die Oxalsäure an in Form ihres Wismutammonddoppelsalzes. Nach ihrer von ELIASBERG im einzelnen angegebenen Vorschrift wird das in tariierter Platinschale abgewogene Wismutsalz mit ca. 10 ccm Kaliumoxalatlösung, welche etwa 30% des Salzes enthält, versetzt und nach und nach festes Ammonoxalat zugefügt, bis völlige Lösung eintritt. Dann verdünnt man auf etwa 150 ccm, erhitzt auf 70—80°, und läßt unter Beibehaltung dieser

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19 (1886), 1326.



Temperatur den elektrischen Strom einwirken. Nach sechzehn Stunden wird reine Oxalsäure bis zur sauren Reaktion zugegeben und die Elektrolyse fortgesetzt. Ist nach vierundzwanzig Stunden kein Wismut mehr in der Lösung nachzuweisen, so wäscht man ohne Stromunterbrechung aus, trocknet und wägt.

Dem Aussehen nach soll das auf diese Weise abgeschiedene Metall schön hell und krystallinisch sein und sehr fest an der Schale haften. Jedoch fallen die Resultate infolge partieller Oxydation oft zu hoch aus. Bei Mengen von durchschnittlich 0.17 g Wismut zeigen die Beleganalysen Differenzen bis zu + 0.7%. Dieser Ungenauigkeit will ELIASBERG dadurch begegnen, daß er den Niederschlag in der Schale mit Salpetersäure löst, auf dem Wasserbade eindampft und durch Glühen in Wismutoxyd überführt, das alsdann zur Wägung gebracht wird. Dieses Verfahren ist jedoch mislich, einerseits, weil dadurch die Zahl der Manipulationen, mithin die der Fehlerquellen vermehrt wird, andererseits deshalb, weil das Wismutnitrat beim Glühen die Neigung zeigt, zu verspritzen, so daß diese Operation im ganzen kaum als Vorteil angesehen werden kann.

Ein weiterer Übelstand bei dieser Methode ist die lange Dauer der Analyse, verbunden mit einer verhältnismäßig hohen Temperatur. Die letztere erfordert, auch wenn die Schale mit einem Uhrglas bedeckt ist, einen öfteren Ersatz des verdampfenden Wassers und ferner eine sorgfältige Regulierung des Gasdruckes, da dieser erfahrungsgemäß innerhalb vierundzwanzig Stunden bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Es ist also eine beständige Überwachung nötig, was, da die Analyse zum Teil über Nacht gehen muß, mit Schwierigkeiten verknüpft und in den meisten Übungslaboratorien nicht ausführbar ist.

Über die Stromverhältnisse ist nur angegeben, daß der Strom sehr schwach sein müsse und von den Verfassern zwei MEIDINGER-Elemente mit eingeschalteten sechzig Ohm benutzt worden seien. Die Stromstärke dürfte 0.01 Amp. nicht überschritten haben.

Um die unbequem lange Dauer der Elektrolyse abzukürzen, wählte ich bei meinen Versuchen Stromstärken von 0.02 bis 0.03 Amp. Im übrigen verfuhr ich nach der vorhin angegebenen Vorschrift; jedoch verwandte ich statt eines Wismutsalzes das Oxyd  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Zur Lösung von 0.1—0.2 g Wismutoxyd waren 5—10 g Ammoniumoxalat erforderlich.

Aus meinen Versuchen ergab sich, daß Mengen von ca. 0.12 g Wismut in 8—9 Stunden ziemlich festhaftend ausgeschieden werden.

Jedoch erhielt auch ich stets zu hohe Werte, und zwar waren die Differenzen oft beträchtlich und stiegen manchmal bis zu mehreren Prozenten. Die Temperatur von 70—80° muß eingehalten werden, wenn der Niederschlag die erforderliche Dichte haben soll; ferner darf die Stromstärke von 0.03 Amp. nicht überschritten werden. Je geringer die Stromdichte ist, desto fester und heller wird der Niederschlag und desto langsamer geht die Ausscheidung vor sich. Auftreten von Superoxyd an der Anode habe ich niemals beobachtet.

Als Resultat meiner Untersuchungen über diese Methode ergibt sich, daß sie neben minder gewichtigen Unzuträglichkeiten die allzugroße Ungenauigkeit der erhaltenen Werte aufweist, mithin den Anforderungen, welche an eine gute elektrolytische Methode zu stellen sind, nicht entspricht.

### Versuche mit Lösungen von Wismutammonoxalat.<sup>1</sup>

Au- gewandt g	Ge- funden g	Temp. °	Strom- stärke Amp.	Dauer Stunden	Nieder- schlag Besch.	Super- oxyd	Diff. %
0.1567	0.1575	70—80	sehr schwach	24	fest	keins	+0.5*
0.0646	0.0686	75	0.02	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	„	„	+6.0
0.0712	0.0716	75	0.02	8	locker	„	+0.57
0.0753	0.0766	45	0.02	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	„	„	+1.9
0.1051	0.1086	75	0.02	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	schwammig	„	+3.7
0.0976	0.0986	75	0.02	5	„	„	+1.0
0.1164	0.1172	55	0.02	8 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	locker	„	+0.7
0.1221	0.1227	75	0.02	8 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	fest	„	+0.5
0.1480	—	55	0.02	10	schwammig	„	—
0.1300	—	55	0.02	7	„	„	—
0.2344	—	75	0.02	8	„	„	—

\* Die in dieser Reihe angegebenen Zahlen stellen die von CLASSEN, LUDWIG und ELIASBERG in ihren Beleganalysen mitgeteilten Werte im Mittel dar.

Die bisher besprochenen Methoden kranken alle an dem Fehler, daß das Lösungsmittel im starken Überschufs angewandt werden muß, weil die Wismutverbindungen in diesem nicht leicht löslich sind. Nach meinen Beobachtungen ist es aber gerade bei der Elektro-

<sup>1</sup> Die bei allen Analysen angegebene Stromstärke von 0.02 Amp. ist ein Mittelwert. In Wahrheit schwankte sie zwischen 0.01 und 0.03 Amp. Eine genaue Ablesung auf hundertstel Amp. gestattete das mir damals zur Verfügung stehende Ampèremeter nicht.

lyse des Wismuts von Vorteil, wenn das Lösungsmittel in möglichst geringer Menge verwendet werden kann, weil sonst das Metall dazu neigt, sich locker abzuscheiden, sobald Stromstärke und angewandte Menge des Wismuts über ein gewisses, sehr geringes Maß hinausgehen.

Ein Lösungsmittel, das in verhältnismäßig geringer Menge die Wismutverbindungen leicht und vollständig löst, ist die Salpetersäure. Es ist daher nicht zu verwundern, daß schon früh Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen gemacht worden sind. Alle diese Versuche führten aber zu keinem befriedigenden Resultat, weil Neigung zu Schwammbildung, Auftreten von Superoxyd, lange Dauer, kurz, die ganze Reihe der für die Wismutelektrolyse typischen Schwierigkeiten sich in den Weg stellten.

Trotzdem habe ich mein Hauptaugenmerk auf die Verwendung salpetersaurer Lösungen gerichtet, weil die Schwierigkeiten, die sich dabei bieten, mir eher überwindlich schienen, als die der anderen Methoden.

Wichtige Angaben bezüglich des Verhaltens von Wismut in salpetersaurer Lösung bei der Elektrolyse machte schon 1884 WIELAND,<sup>1</sup> welcher feststellte, daß es nur bei ganz geringen Strömen, 0.01—0.05 Amp., gelinge, Wismut aus oxalsaurer oder salpetersaurer Lösung in kompaktem Zustande zu erhalten, daß aber dann die Fällung sehr langsam vor sich gehe; ferner fanden 1893 SMITH und SALTAR,<sup>2</sup> deren Versuche auf die Feststellung der günstigsten Menge Salpetersäure gerichtet waren, daß nur soviel Säure zuzusetzen sei, als zur Verhütung der Bildung basischer Salze erforderlich sei. In diesem Falle erhalte man einen festen Metallniederschlag und vollständige Ausfällung; auch werde kein Superoxyd an der Anode gebildet. Dieses trete erst bei Anwesenheit von mehr freier Salpetersäure auf, wobei auch die Fällung unvollständig sei. Sie arbeiteten mit einer Stromstärke von etwa 0.2 Amp.

Diese Angabe steht nicht im Einklang mit den oben erwähnten Erfahrungen WIELAND's. Auch ich habe die Stromstärke von 0.2 Amp. zu hoch gefunden; meine Versuche in dieser Richtung mißlangen alle, weil das Wismut bei mehr als 0.03 Amp. schwammig ausfiel.

Bessere Resultate erhielt ich nach dem folgenden Verfahren:

---

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 1612.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 3, 416.

Ich löste Wismutoxyd in abgewogener Menge in konzentrierter Salpetersäure, und zwar rechnete ich auf je 0.1 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.5—1 ccm Säure. Dann verdünnte ich in einem Meßkolben, in welchem auch die Auflösung vorgenommen worden war, auf 250 ccm, bei anderen Versuchen auf 500 und 1000 ccm. Mit einer Pipette abgemessene Mengen dieser Lösung gab ich in die Classenschale, füllte zu 200 ccm auf und liefs einen Strom von 0.01—0.03 Amp. einwirken. Die Temperatur betrug 40—60°, die Dauer je nach der angewandten Menge (0.05—0.2 g Bi) 6—9 Stunden.

In den meisten Fällen waren die Niederschläge, insbesondere gegen Ende der Analyse, dunkel und locker, wodurch zuweilen beim Auswaschen Verluste eintraten. Auch beobachtete ich, entgegen den Erfahrungen von SMITH und SALTAR, jedesmal das Auftreten von Superoxyd, allerdings in nur geringer Menge. Es wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Glycerinlösung entfernt bezw. unterdrückt. In Übereinstimmung mit SHMITH und SALTAR fand ich, daß Vermehrung des Säuregehaltes die Superoxydbildung befördert. Ferner wächst mit der Säuremenge die Neigung des Metalls, schwammig auszufallen.

Erwärmen beschleunigt die Fällung, jedoch ist eine Temperatur von mehr als 60° nicht zweckmäfsig, weil dabei der Niederschlag teilweise wieder in Lösung gehen kann.

Unter dem Mikroskop stellt sich der Metallniederschlag als eine aus nadelförmigen Kryställchen bestehende dichte Masse dar. Die Abscheidung erfolgt in der Weise, daß die Hauptmenge zu Anfang der Elektrolyse niedergeschlagen wird und die Geschwindigkeit der Ausscheidung stetig abnimmt, so daß es zweckmäfsig ist, gegen Ende der Elektrolyse die Stromstärke etwas zu erhöhen, um die letzten Anteile schneller zur Ausscheidung zu bringen. Bei einer Gesamtdauer von 8 Stunden wurde bei einem Versuch mit 0.2 g Wismut in der ersten Stunde 0.1 g, in der zweiten 0.04 g, in der dritten 0.02 g Wismut ausgeschieden. Trägt man die Dauer als Abscisse, die ausgeschiedenen Mengen in Gramm als Ordinate in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine anfangs stark ansteigende, dann rasch sich verflachende Kurve.

In demselben Mafse, als die Geschwindigkeit der Ausscheidung abnimmt, nimmt auch die Dichte und Festigkeit des Metallniederschlages ab, so daß dieser gegen Ende oft schwammig und locker ausfällt.

Versuche, diesem Übelstand durch Neutralisation der während

der Elektrolyse frei gewordenen Säure mit Natron abzuhefen, blieben ohne Erfolg. Dagegen wurde durch den Zusatz des Alkalis die Menge des entstehenden Superoxyds vermehrt.

In einer anderen Reihe von Versuchen, bei welchen ein Teil der Salpetersäure durch organische Säuren ersetzt war, erhielt ich bessere, aber doch keine befriedigenden Resultate. Auch Zusatz von Glycerin in größeren Mengen brachte keinen erheblichen Vorteil.

Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen  
ohne Zusatz.

An-gewandt g	Ge-funden g	HNO <sub>3</sub> ccm	Temp. °	Strom-stärke Amp.	Dauer Stunden	Nieder-schlag Besch.	Diff. %
0.0826	0.0820	—	20	0.01—0.03	25 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	fest	—0.75
0.1190	0.1194	—	20	0.01—0.03	17	„	+0.35
0.1252	0.1252	—	20	0.01—0.03	22	„	0.00
0.1312	0.1308	—	20	0.01—0.03	21	„	—0.31
0.0593	0.0593	—	—	ca. 0.2	—	„	0.00*
0.0496	0.0489	<sup>1</sup> / <sub>2</sub>	45	0.01—0.03	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	„	—1.86
0.0500	0.0492	<sup>1</sup> / <sub>2</sub>	45	0.01—0.03	8 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	„	—2.0
0.1001	0.1007	1	45	0.01—0.03	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	dunkel	+0.7
0.1001	0.0999	1	45	0.01—0.03	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	fest	—0.2
0.1972	0.1972	2	75	0.01—0.03	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	hell, fest	0.00
0.3944	0.3884	4	75	0.01—0.03	6	fest	—2.0
0.3944	0.3937	4	75	0.01—0.03	5 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	locker	—0.12
0.3944	0.3951	4	75	0.01—0.03	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	fest	+0.18
0.1972	0.1973	2	75	0.01—0.01	5	dunkel	+0.05

\* SMITH und SALTAR.

Versuche mit salpetersaurer Wismutlösung unter Zusatz  
von Eisessig.

An-gewandt g	Ge-funden g	HNO <sub>3</sub> ccm	Eis-essig ccm	Temp. °	Strom-stärke Amp.	Dauer Stunden	Nieder-schlag Besch.	Diff. %
0.0372	—	0.4	0.5	20	0.01	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	dunkel	—
0.0372	—	0.4	1	55	0.01	5	„	—
0.0496	0.0489	0.5	0.2	45	0.01—0.03	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	fest	—1.4
0.1000	0.1002	0.25	0.2	50	0.01—0.03	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	„	+1.10
0.1000	0.1000	0.25	0.25	50	0.01—0.03	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	„	0.00
0.2001	0.2000	0.5	0.15	50	0.01—0.03	9	„	—0.05
0.2015	0.2014	0.5	0.5	55	0.01—0.03	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	—	—0.05
0.2015	0.1969	0.5	0.3	55	0.01—0.03	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	dunkel	—2.3

NB. Es bildet sich jedesmal ein dünner von Superoxyd auf der Anode.

Versuche mit salpetersaurer Wismutlösung unter Zusatz von Ameisensäure.

An-gewandt g	Ge-funden g	HNO <sub>3</sub> ccm	HCOOH cem (25%)	Temp. °	Strom- stärke Amp.	Dauer Stdn.	Nieder- schlag Besch.	Diff. %
0.0558	0.0555	0.3	1.5	45	0.01	6	hellgrau	-0.55
0.0558	0.0564	0.3	12	45	0.01—0.03	7	dunkel	+1.10
0.0558	0.0558	0.3	14.5	45	0.01—0.03	7	hellgrau	0.00
0.0558	0.0564	0.3	14.5	45	0.01—0.03	7	„	+1.10
0.0558	0.0554	0.3	16	45	0.01—0.03	7	„	-0.74
0.0623	—	0.3	7.2	20	0.01	23	dunkel	—
0.1000	0.1008	0.5	1	45	0.01—0.03	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	dunkel	+0.8

NB. Bei Gegenwart von Ameisensäure wurde kein Superoxyd gebildet. Der Niederschlag war jedesmal fleckig.

Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen unter Zusatz von größeren Mengen Glycerin.

An-wandte g	Ge-funden g	Glycerin ccm	Temp. °	Strom- stärke Amp.	Nieder- schlag Besch.	Dauer Stdn.	Diff. %
0.0992	0.0923	30	50	0.01—0.03	hell, fest	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	-7.7
0.0992	0.1037	25	50	0.01—0.03	unrein, fest	6	+5.0
0.0992	0.1001	30	50	0.01—0.03	hell, fest	7	+0.9
0.1094	0.1087	30	50	0.01—0.03	hell, fest	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	-0.6
0.0992	0.0993	30	50	0.01—0.03	hell, fest	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+0.1
0.1959	0.1955	5	50	0.03—0.04	hell, fest	6	-0.2
0.1985	—	30	55	0.01—0.03	schwammig	6	—

NB. Superoxyd wurde nicht gebildet.

Die Glycerinlösung bestand aus 1 Teil käuflichem Glycerin und 2 Teilen Wasser.

Bei all diesen Versuchen fielen die Resultate ungleichmäßig und unsicher aus. Ich gab es daher auf, durch irgend welche Zusätze zu der Wismutlösung zum Ziele zu gelangen, sondern wählte einen ganz anderen Weg.

Ich stellte Wismutlösungen her, die auf 0.1 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1—0.5 ccm konzentrierte Salpetersäure enthielten und elektrolysierte abgemessene Mengen davon mit Strömen von wenigstens 0.05 Amp. unter Bewegung des Elektrolyten, welche durch die auf Seite 3 beschriebene Vorrichtung bewirkt wurde. In dieser Weise ausgeführt, erforderte

die Analyse kaum die Hälfte der Zeit, welche bei den Versuchen ohne Bewegung des Elektrolyten nötig war, und der Niederschlag war bei Einhaltung der unten näher zu besprechenden Bedingungen stets fest und liefs sich ohne Verlust auswaschen. Ein weiterer Vorzug des Arbeitens mit bewegtem Elektrolyten ist der, dafs sich in salpetersaurer Lösung kein Superoxyd an der Anode bilden kann, weil diese durch die Bewegung immer wieder mit frischen Säureteilchen in Berührung gebracht wird und so das Superoxyd bei seiner leichten Löslichkeit auch in verdünnter Salpetersäure im Entstehen stets wieder gelöst wird, während sich bei ruhender Anode um diese herum eine schützende Gasschicht bilden kann, welche das Ansetzen von Superoxyd begünstigt.

Auf diese Weise gelingt es, Mengen bis etwa 0.4 g Wismut mit hinreichender Genauigkeit und Sicherheit auszuscheiden. Die Dauer beträgt 3—4 Stunden bei einer Stromstärke von 0.05 Amp. Um die Dauer noch mehr abzukürzen, kann man zu Anfang der Elektrolyse mit einer höheren Stromstärke arbeiten, als zur Durchführung der ganzen Analyse statthaft wäre, da sich das Wismut zuerst stets sehr dicht und fest ausscheidet und erst, wenn der gröfste Teil des Metalls ausgefällt ist, Neigung zu Schwammbildung zeigt. Man beginnt zweckmäfsig mit einer Stromstärke von 0.1 Amp. und geht, sobald der Niederschlag sich dunkler zu färben beginnt, was bei mittleren Mengen nach etwa einer Stunde eintritt, auf 0.05 Amp. herunter. Diese Stromstärke behält man dann bis zum Ende der Elektrolyse bei.

Bei Anwendung einer innen gerauhten Kathodenschale erhält man hellere und gleichmäfsigere Ausscheidung als in glatten Schalen (s. S. 4).

Die Temperatur läfst man am besten allmählich bis auf 50° steigen und behält diese dann bis zur Beendigung der Elektrolyse bei.

Die weitere Behandlung des erhaltenen Wismutniederschlages geschieht wie oben (S. 3) beschrieben.

(S. Tabelle, S. 18.)

Die Spannung betrug stets zwei Volt.

Will man Wismutnitrat als Ausgangsmaterial benutzen, so läfst sich, wie ich ermittelte, als Lösungsmittel das Glycerin mit Vorteil anwenden. Das feste Wismutnitrat löst sich nämlich in einer wässrigen Glycerinlösung leicht und vollständig auf, und zwar in der

**Versuche mit salpetersauren Wismutlösungen ohne Zusatz  
bei bewegtem Elektrolyten.**

An- gewandt g Bi	Ge- funden g Bi	HNO <sub>3</sub> ccm	Temp. °	Strom- stärke Amp.	Dauer Stdn.	Nieder- schlag Besch.	Diff. %
0.0707	0.0707	0.8	50	0.1 ; 0.04	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	fest, hell	0.00
0.0866	0.0865	0.4	50	0.1 ; 0.05	—	fest, hell	-0.12
0.0994	0.0990	0.5	50	0.1	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	fest	-0.4
0.1059	0.1056	1	50	0.05	3	hell mit dunklen Rand	-0.3
0.1059	0.1057	1	50	0.1 ; 0.05	4	hell, fest	-0.19
0.1099	0.1096	0.6	50	0.1 ; 0.05	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	hell; fest	-0.28
0.1099	0.1098	0.6	50	0.15 ; 0.05	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	-0.1
0.1099	0.1098	0.6	50	0.1 ; 0.05	2	dunkel	-0.1
0.1348	0.1343	1	50	0.1 ; 0.05	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	hell, fest	-0.3
0.1596	0.1598	2	50	0.15 ; 0.05	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	fest, hell	+0.12
0.1667	0.1663	2	50	0.15 ; 0.05	2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	fest, hell	-0.25
0.1774	0.1769	0.8	50	0.15 ; 0.05	3	dunkel	-0.28
0.1774	0.1770	0.8	50	0.15 ; 0.05	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	dunkel	-0.23
0.1774	0.1771	0.8	50	0.15 ; 0.05	4	fest	-0.16
0.1774	0.1772	0.8	50	0.15 ; 0.05	3	fest	-0.11
0.1774	0.1772	0.8	50	0.15 ; 0.05	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	fest	-0.11
0.1774	0.1773	0.8	50	0.15 ; 0.05	3	dunkel	-0.06
0.1988	0.1990	1	50	0.15 ; 0.05	4	fest, fleckig	+0.1
0.2166	0.2162	1	50	0.15 ; 0.05	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	-0.19
0.2198	0.2196	1	50	0.15 ; 0.05	4	fest	-0.09
0.4266	0.4265	4	50	0.02 ; 0.05	—	fest	-0.02

NB. Die in der fünften Kolumne angeführten Zahlen vor dem Semikolon bedeuten die anfängliche Stromstärke, die hinter dem Semikolon die Stromstärke, bei welcher die Elektrolyse zu Ende geführt wurde.

Kälte. Erst nach längerem Stehen beginnt die Lösung sich zu zersetzen; desgleichen zersetzt sie sich beim Erwärmen.

Die Eigenschaft des Glycerins, verhältnismäßig viel Wismutnitrat zu lösen, giebt uns ein Mittel an die Hand, eine Wismutlösung herzustellen, welche das Lösungsmittel nicht im Überschuss enthält und den Zusatz freier Säuren vermeidet.

Der auf diese Weise erhaltene Metallniederschlag ist hell und fest, jedoch ist Bewegung des Elektrolyten erforderlich.

Die Dauer der Elektrolyse ist etwa dieselbe wie die bei Anwendung salpetersaurer Lösungen.

Die günstigste Temperatur ist 50°. An der Anode tritt Super-



oxyd in geringer Menge auf, das jedoch bis zur Beendigung der Elektrolyse stets wieder verschwindet.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt:

In 2—4 ccm einer Glycerinlösung, welche aus zwei Teilen Wasser und einem Teil käuflichem Glycerin bestand, löste ich 0.1 bis 0.3 g Wismutnitrat, verdünnte auf 150 ccm und setzte die Lösung im Classenapparat einem Strome von 0.1 Amp. aus. Die Spannung betrug 2 Volt und die Temperatur wurde allmählich bis auf 50° gesteigert. Ebenso wie aus der Fällung bei salpetersaurer Lösung muß die Stromstärke nach etwa einer Stunde auf 0.05 Amp. verringert werden, da sonst der Niederschlag gegen Ende der Analyse schwammig ausfällt.

Bei Verwendung einer innen mattierten Kathodenschale erhält man hellere und dichtere Niederschläge, als in einer glatten Schale.

Versuche mit Lösungen von  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in verdünntem Glycerin bei bewegtem Elektrolyten.

An- gewandt g	Ge- funden g	Glycerin ccm	Temp. °	Strom- stärke Amp.	Dauer Stdn.	Nieder- schlag Besch.	Diff. I %	Diff. II %
0.0683	0.0695	2.5	45	0.07; 0.05	3 $\frac{1}{4}$	dunkel	+0.23	+0.10
0.1277	0.1278	4	60	0.05	4 $\frac{1}{2}$	fest, hell	+0.07	+0.03
0.1305	0.1302	3	65	0.1; 0.07	2 $\frac{1}{2}$	fest	-0.23	-0.10
0.1557	0.1561	4	60	0.1; 0.05	2 $\frac{1}{4}$	fest	+0.24	+0.10
0.1516	0.1517	4	50	0.1; 0.05	3	fest, hell	+0.06	+0.025
0.1659	0.1660	4	70	0.1; 0.05	—	fest	+0.06	+0.025
0.3491	0.3482	12	60	0.25; 0.05	2 $\frac{1}{2}$	fest	-0.26	-0.11
0.3657	0.3647	4	60	0.15; 0.05	3 $\frac{3}{4}$	fest	-0.28	-0.12

NB. Die unter Diff. I angeführten Prozentzahlen sind auf das Gewicht des berechneten Bi bezogen, die unter Diff. II auf das Gewicht des tatsächlich angewandten  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Zahlen in der dritten Kolumne bedeuten die zur Lösung verwendeten Mengen der oben angegebenen Lösung von 1 Teil Glycerin und 2 Teilen Wasser.

In den beiden von mir ausgearbeiteten Bestimmungsweisen des Wismuts liegen zwei elektrolytische Methoden vor, welche den am Anfang dieser Arbeit aufgeführten Grundsätzen für quantitative elektrolytische Bestimmungen entsprechen, während dies bei den in Betracht gezogenen älteren Methoden stets in Bezug auf einen oder

mehrere Punkte nicht der Fall ist, sei es, daß, wie bei den Arbeiten von THOMAS, SMITH und KNEBB, die Herstellung der Lösung Schwierigkeiten bietet oder die zur Anwendung kommenden Mengen allzu gering sind, sei es, daß die allzulange Dauer der Analyse ihre praktische Ausführung erschwert, wie dies bei der CLASSEN-ELIASBERG'schen Methode der Fall ist, oder daß die Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlages zu wünschen übrig läßt, was für fast sämtliche Methoden gilt, falls ein ganz geringes Maß der angewendeten Mengen überschritten wird.

Von diesen Fehlern sind die beiden von mir vorgeschlagenen Methoden frei, wenn die angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. Die Ausgangsmaterialien, Wismutoxyd und Wismutnitrat, können in völlig ausreichender Reinheit erhalten werden und sind in den Lösungsmitteln, Salpetersäure bezw. verdünntem Glycerin, leicht löslich.

Die Dauer geht nicht über die durchschnittliche, zur Abscheidung der üblichen Mengen eines Metalls nötige Zeit hinaus und der Metallniederschlag wird in derart fester Form erhalten, daß er ohne Verlust ausgewaschen werden kann.

Die Mengen, in welchen ich das Wismut zur Anwendung brachte, bleiben hinter den bei der Elektrolyse anderer Metallsalze gewöhnlich angewandten Mengen nicht zurück.

Die Elektrolysen wurden im Classenapparat ausgeführt unter Benutzung eines Rührwerks. In Bezug auf das letztere könnte geltend gemacht werden, daß das Rührwerk nicht unbedingt zu den allgemein üblichen Hilfsmitteln bei der Elektrolyse gezählt werden könne. Dieser Einwurf ist insofern gerechtfertigt, als allerdings das Rührwerk noch nicht in dem Maße bei der Elektrolyse benutzt wird, als der Bedeutung der Sache entspricht. Während es bei sonstigen, insbesondere technischen elektrolytischen Arbeiten weitgehende Verwendung findet, ist es bei den quantitativen Bestimmungen der Metalle sozusagen noch gar nicht eingeführt. Von welcher Wichtigkeit es aber auch für analytische Arbeiten ist, beweist die vorliegende Arbeit, aus welcher hervorgeht, daß das Rühren während der Elektrolyse der Wismutsalze nicht nur bezüglich der Dauer und der Beschaffenheit des Metallniederschlages günstig wirkt, was ja auch bei vielen anderen Metallen der Fall ist, sondern geradezu als unerläßliche Bedingung für die Ausführung der Elektrolyse anzusehen ist.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1897/98 im technologischen Institut der Universität Würzburg auf Anregung des Herrn Professor MEDICUS begonnen, während des Sommersemesters 1898 daselbst und des Wintersemesters 1898/99 im elektrochemischen Institut des Herrn Professor DIEFFENBACH an der technischen Hochschule in Darmstadt fortgesetzt und im Sommersemester 1899 dort beendet.

*Technolog. Institut der Universität Würzburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1901.

---

# Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung.

Von

A. JAEGER.<sup>1</sup>

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod gehören der VII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente an.

Ähnlich wie die ersten Glieder der vorhergehenden Gruppen gegenüber den anderen Gliedern derselben Gruppe gröfsere Differenzen in ihrem Verhalten zeigen, unterscheidet sich auch das Fluor, trotz vieler Analogien, in hohem Mafse von den anderen Halogenen, deren Eigenschaften unter sich sehr viel ähnlicher sind und deutlich eine allmähliche Abstufung hervortreten lassen.

Diese Sonderstellung des Fluors tritt in verschiedener Weise zu Tage:

In dem Mangel einer Sauerstoffverbindung, in der Existenz zahlreicher saurer Fluoride, in den thermischen Eigenschaften der Fluorverbindungen.

Als letztere, mit deren Studium sich namentlich MOISSAN<sup>2</sup> und DEWAR beschäftigt haben, ist z. B. hervorzuheben, dafs das Fluor bis zu den tiefsten Temperaturen heftige Affinitätsäufserungen zeigt.

Insbesondere ist das abweichende Verhalten des Fluors auch ersichtlich aus den bei den Fluoriden auftretenden Löslichkeitserscheinungen, die vielfach im geraden Gegensatz zu denen der Chloride, Bromide und Jodide stehen.

Diese eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse erschienen einer eingehenden Untersuchung wert und wurden daher zum Gegenstande nachstehender Arbeit gemacht, welche dazu beitragen soll, die Stellung des Fluors in der Gruppe der Halogene näher zu charakterisieren.

<sup>1</sup> Aus einer Breslauer Dissertation.

<sup>2</sup> MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen. Deutsche Ausgabe von Dr. TH. ZETTEL, Berlin. Verlag von M. KRAYN, 1900.

Man hat gefunden, daß die verwandten Elemente sich bezüglich ihrer Löslichkeit in direkte oder umgekehrte Reihen der Atomgewichte ordnen. So nimmt in der Gruppe Ba, Sr, Ca, Mg die Löslichkeit der Sulfate, Chloride und Nitrate mit steigendem Atomgewicht des Metalles ab, die der Hydroxyde zu, so zeigen die Jodide, Bromide, Chloride beim Kalium mit dem Atomgewicht abnehmende, bei den meisten edleren Metallen, z. B. Pb, Hg, Ag, mit abnehmendem Atomgewicht, zunehmende Löslichkeit.

Das Fluor folgt den für die Gruppe der Halogene maßgebenden Regeln bezüglich der Löslichkeit nicht. Es bildet z. B. nicht wie die übrigen Halogene mit Silber unlösliche Verbindungen, dagegen bildet es solche mit den Erdalkalien, die ihrerseits mit den anderen Halogenen lösliche Verbindungen bilden.

Derartige bei den Fluorverbindungen auftretende Ausnahmererscheinungen sollten ermittelt werden, und zwar suchte ich das Ziel zunächst durch Bestimmung der Löslichkeit von Metalloxyden in Flußsäure verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur zu erreichen.

Es wurde für zweckmäßig erachtet, nicht eine Lösung der Metallfluoride in Wasser vorzunehmen, sondern die Metalloxyde selbst in Flußsäure zu lösen, da man nur so die Gewisheit hat, schließlic eine an Oxyd gesättigte Lösung zu erhalten. Würde man die betreffenden Metallfluoride anwenden, dann würde durch hydrolytische Spaltung, d. h. unter dem Einfluß von Wasser zwar auch Flußsäure und Metalloxyd entstehen, doch wäre es möglich, daß letzteres nicht ausfällt, sondern etwa in ungesättigter oder in kolloidaler Lösung vorhanden wäre. Wir hätten dann das Metalloxyd nicht als Bodenkörper.

Zunächst galt es, eine Schwierigkeit zu überwinden, die allen Arbeiten mit Flußsäure sich entgegenstellt, nämlich geeignete Gefäße zur Ausführung der Untersuchungen in Anwendung zu bringen.

Die Versuche, Glasgefäße zu verwenden, die mit Paraffin oder Stearin überzogen waren, scheiterten bald an dem geringen Widerstande, welchen diese Körper der dauernden Einwirkung der Flußsäure entgensetzten.

Die relativ größte Widerstandsfähigkeit beobachtete ich beim reinen Bienenwachs, das wohl wegen seiner weniger krystallinischen Struktur sich dem Glase am besten anschmiegt und so der Flußsäure den Zutritt am meisten erschwert. Daher wählte ich auch

einen Wachüberzug für die von mir in Gebrauch genommenen Messpipetten.

Der Überzug war hinreichend durchscheinend, so daß man die Eichmarke gut erkennen konnte.

Als Umkleidung für meine Messkolben fand ich einen passenden, recht wirksamen Stoff in einem unter dem Namen „Französischer Marineleim“ in den Handel kommenden Dichtungsmittel.<sup>1</sup>

Dieser Leim schmilzt leicht zu einer mäsig dickflüssigen Masse, legt sich dann dicht an die Wandungen des Glasgefäßes an und schützt dieses so vor den Angriffen der Flußsäure. Ist die Leimschicht nicht zu dick, so besteht auch hier noch genügende Transparenz zur Ablesung von Volumenmarken.

Zum Überziehen von Pipetten, wie überhaupt kleineren Messgefäßen, eignet sich der „Französische Marineleim“ kaum, weil er zuviel aufträgt. Die Löslichkeitsbestimmungen selbst wurden in dichtschließenden Flaschen von ca. 80 ccm Inhalt vorgenommen, die ich bei MERCK in Darmstadt aus dem altbewährten Guttapercha herstellen ließ.

So hatte ich, allerdings bei dem großen Nachteil, daß die Beobachtung der Reaktion unmöglich war, auch hier die Gewähr, daß die Flußsäure selbst bei dauerndem Gebrauch keinen Schaden thun konnte.

Bei meiner Arbeit benutzte ich Messgefäße folgender Dimensionen:

Kolben: 200 ccm, 100 ccm, 50 ccm,  
Pipetten: 25 ccm, 20 ccm, 10 ccm.

Der wahre Inhalt dieser Gefäße, auf Eingufs, bzw. Ausblasen bestimmt, betrug nach dem Überziehen mit der schützenden Substanz:

bezw. 180.5 ccm, 95.3 ccm, 48.0 ccm,  
bezw. 24.5 ccm, 19.7 ccm, 9.6 ccm.

Da meine Untersuchungen zunächst darauf gerichtet waren, Löslichkeiten von Schwermetallen in Flußsäure verschiedener Konzentration bei konstanter Temperatur zu bestimmen, stellte ich mir mit Hilfe obiger Messgefäße aus der als chemisch-rein käuflichen,

---

<sup>1</sup> Nach einer Angabe im Chemikerkalender von 1899 kann der Marineleim erhalten werden, indem man 4 Tage lang 1 Teil Kautschuk und 3 Teile Teeröl digeriert, die Flüssigkeit dekantiert und darin 3 Teile Schellack löst; mein Präparat war von der Firma DUCRETET & LEJEUNE, Paris, bezogen.

von mir nochmals destillierten, ca. 20fach normalen Ausgangssäure (I) verdünnte Flusssäure von folgenden Konzentrationen her:

I. HF	Titer	20.1
II. HF	„	2.17
III. HF	„	1.11
IV. HF	„	0.57
V. HF	„	0.24
VI. HF	„	0.12

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß es trotz aller Vorsicht bei derartigen Arbeiten kaum möglich ist, einen leichten, durch Einatmung von Flusssäuredämpfen hervorgerufenen Katarrh zu vermeiden.

### I. Quecksilberfluorid.

A. Nach diesen vorbereitenden Arbeiten begann ich meine Untersuchungen mit der Bestimmung der Löslichkeit von rotem Quecksilberoxyd<sup>1</sup> in Flusssäure, die ich in folgender Weise ausführte.

Entsprechende äquivalente Mengen HgO wurden in je 48 ccm Flusssäure der verschiedenen Konzentrationen (II—VI), die sich in den Guttaperchaflaschen befanden, eingetragen. Die Versuche wurden im Schüttelthermostaten bei einer Temperatur von 25° C. vorgenommen.

Durch Elektrolyse wurde in Proben von je 9.6 ccm festgestellt, welche Mengen HgO in Lösung gegangen waren.

Die hierbei gefundenen Zahlen zeigten das Fortschreiten der Löslichkeit gemäß der Konzentration der Flusssäure und der Dauer des Versuches.

Nach längerem Schütteln ergaben sich als größte Werte für die Löslichkeit von HgO in HF, bezogen auf je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit, für die verschiedenen Konzentrationen der Flusssäure folgende Zahlen:

HF Titer	enthielten in 9.6 ccm gelöst: Hg in g
0.12	0.0242
0.24	0.0475
0.57	0.1210
1.11	0.2247
2.17	0.4976

<sup>1</sup> Nach letzthin von OSTWALD ausgeführten Versuchen (s. *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 495) ist die Löslichkeit des gelben Quecksilberoxyds etwas größer, da dasselbe eine geringere Korngröße besitzt.

Zwischen den beiden letzten Bestimmungen bei jeder Konzentration, die durch einen verhältnismäßig größeren Zeitraum getrennt waren, war die Zunahme der Löslichkeit stets nur noch sehr gering, so daß man in Anbetracht der nicht gerade übermäßig weitgehenden Genauigkeit der Analysenmethode wohl die Bezeichnung „größte Werte“ aufrecht erhalten kann. Bei monatelangem Schütteln könnte sich die Grenze der Löslichkeit vielleicht noch etwas verschieben.

Obige Zahlen habe ich in Grammatome umgerechnet und beziehe dieselben auf je 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

Kurve I (s. S. 27) veranschaulicht die so erhaltenen Werte. Um die gefundenen Zahlen für die Löslichkeit von HgO in HF mit den theoretischen, d. h. den je 1000 ccm der entsprechend konzentrierten Flußsäure äquivalenten Mengen HgO vergleichen zu können, habe ich die diesbezüglichen Werte in Tabelle I zusammengestellt.

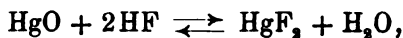
Die Zahlen in der dritten Kolonne sind die der angewandten Flußsäure entsprechenden Äquivalente.

Tabelle I.

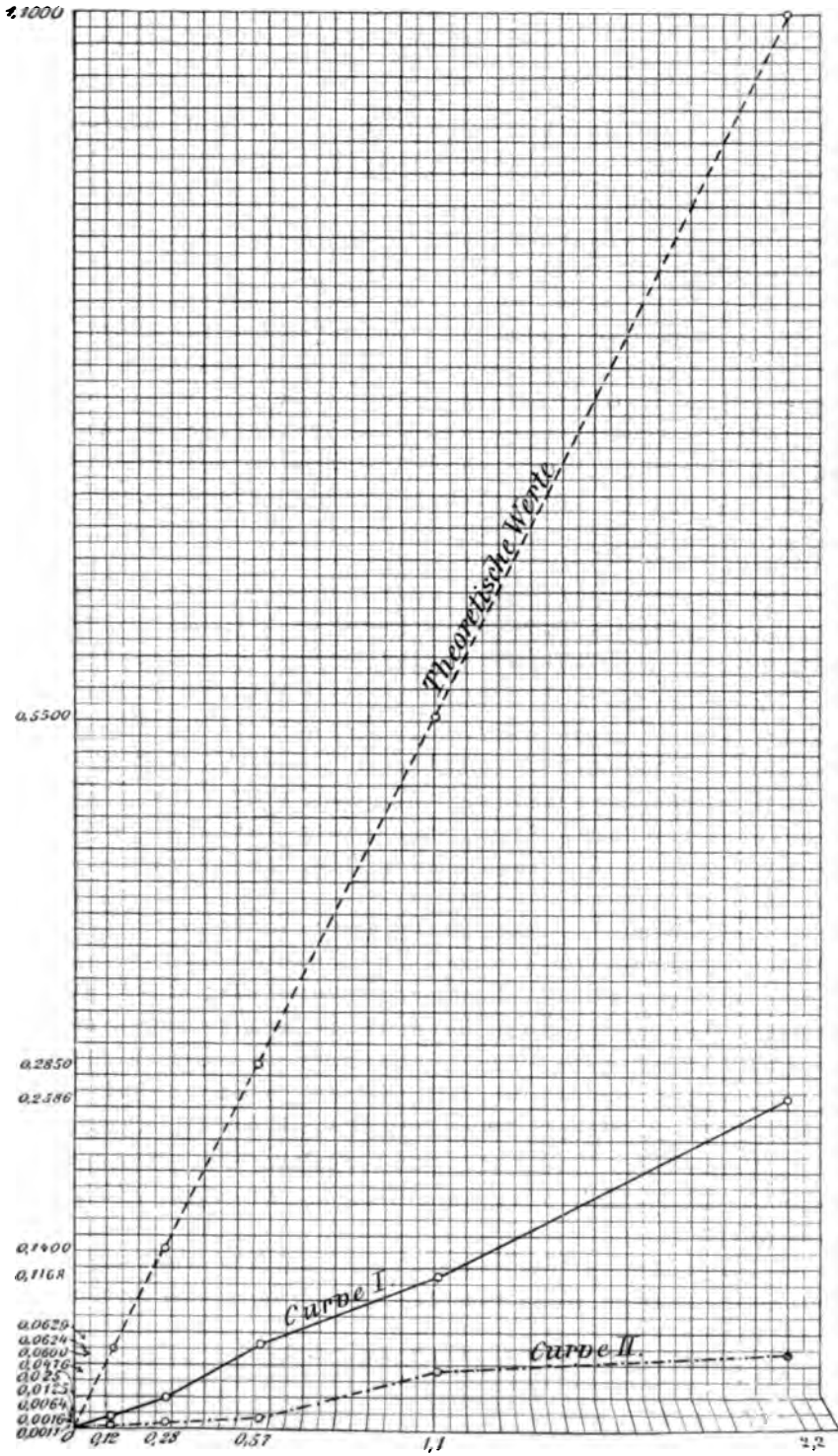
HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Hg		berechnet gefunden
	gefunden	berechnet	
0.12	0.01258	0.06	4.8
0.24	0.0247	0.12	4.9
0.57	0.0629	0.285	4.5
1.11	0.1168	0.555	4.8
2.17	0.2586	1.085	4.2

Wir ersehen aus Tabelle I, daß die thatsächliche Löslichkeit von HgO in HF weit hinter der theoretisch möglichen zurückbleibt, sie beträgt, wie die Kolonne IV der Tabelle zeigt, nur ca. 20 bis 25% derselben.

Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß die Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Flußsäure annähernd proportional der Konzentration der Flußsäure zunimmt; die entsprechende Kurve verläuft fast linear. Hieran knüpft sich folgende Überlegung. Die zutreffende Reaktionsgleichung sei:



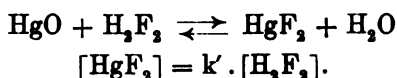




dann wäre:

$$[\text{HgF}_2] = k \cdot [\text{HF}]^2,$$

d. h. die Löslichkeit müßte mit dem Quadrate der Flußsäurekonzentration zunehmen. Das gefundene Resultat dagegen führt zu der Reaktionsgleichung:



Es ist demnach durch vorstehende Versuche ein weiterer Beweisgrund erbracht worden,  $\text{H}_2\text{F}_2$  als die Molekularformel der Fluorwasserstoffsäure anzunehmen.

Für die Annahme einer zweimolekularen Volumzusammensetzung der Flußsäure sprechen auch die Leitfähigkeit der HF-Lösungen und nach VERNON<sup>1</sup> der Siedepunkt des kondensierten Gases, sowie dessen zwischen  $\text{H}_2\text{F}_2$  und HF liegende Dampfdichte.

B. Es wurden nunmehr Versuche angestellt, wie sich die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Flußsäure gestaltet, wenn man dieser vorher eine Lösung von Alkalifluorid zusetzt.

Die Wirkung solchen Zusatzes könnte entweder eine Löslichkeitserhöhung des HgO sein, falls sich analog, wie bei den anderen Halogenen komplexe Salze bildeten (z. B.  $\text{KHgF}_3$ ), oder es würde eine Löslichkeitsverminderung eintreten, wenn die aktive Masse der Flußsäure durch Bildung von saurem Alkalifluorid verringert wird. Das letztere ist nach meinen Versuchen der Fall.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Je 24.5 ccm Flußsäure verschiedener Konzentration wurden mit 19.7 ccm ca. Normalfluorkaliumlösung versetzt, dazu wurden die der nunmehrigen Konzentration der Flußsäure entsprechenden Mengen Quecksilberoxyd gethan und die Flüssigkeit auf 48.0 ccm aufgefüllt.

Die Bestimmungen wurden gleichfalls in Guttaperchaflaschen, die sich bei 25° C. im Schüttelthermostaten befanden, vorgenommen.

Durch obige Verdünnung der Flußsäure erhielt ich zunächst die HF-Titer: 0.12, 0.29, 0.57, 1.11, alle auferdem 0.41 normal an KF.

Die gefundenen Löslichkeiten in HF mit KF-Gehalt schwanken in unregelmäßiger Weise von 0.4—0.02 der Löslichkeiten ohne KF.

<sup>1</sup> NERNST, Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 314.

Da die Zahlen keine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen, so sei auf ihre Wiedergabe verzichtet. Sie beweisen jedenfalls das Fehlen einer Komplexbildung, wie sie bei den anderen Halogenen bekannt ist.

**II. Kupferfluorid.**

Als zweites Metall für meine Untersuchungen wählte ich das Kupfer.

Es ist bekannt, daß metallisches Kupfer von Flußsäure so gut wie gar nicht angegriffen wird; es lag mir daran, zu ermitteln, wie sich die Löslichkeit von CuO in HF bzw. in HF + KF gestaltet.

Die Versuche führte ich in ganz analoger Weise wie bei I aus.

A. Wiederum wurden je 48 ccm Flußsäure der verschiedenen Konzentrationen (II—VI) mit den äquivalenten Mengen CuO versetzt.

Die Guttaperchaflaschen wurden wiederum bei 25° C. im Thermostaten geschüttelt.

Bei den Elektrolysen der Proben von je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit ergaben sich für die verschiedenen Konzentrationen der Flußsäure nachstehende „größte Werte“:

HF Titer:	abgeschieden Cu in g aus je 9.6 ccm
0.12 . . . . .	0.0187
0.28 . . . . .	0.0709
0.57 . . . . .	0.1519
1.08 . . . . .	0.2215 <sup>1</sup>
2.28 . . . . .	0.2646 <sup>1</sup>

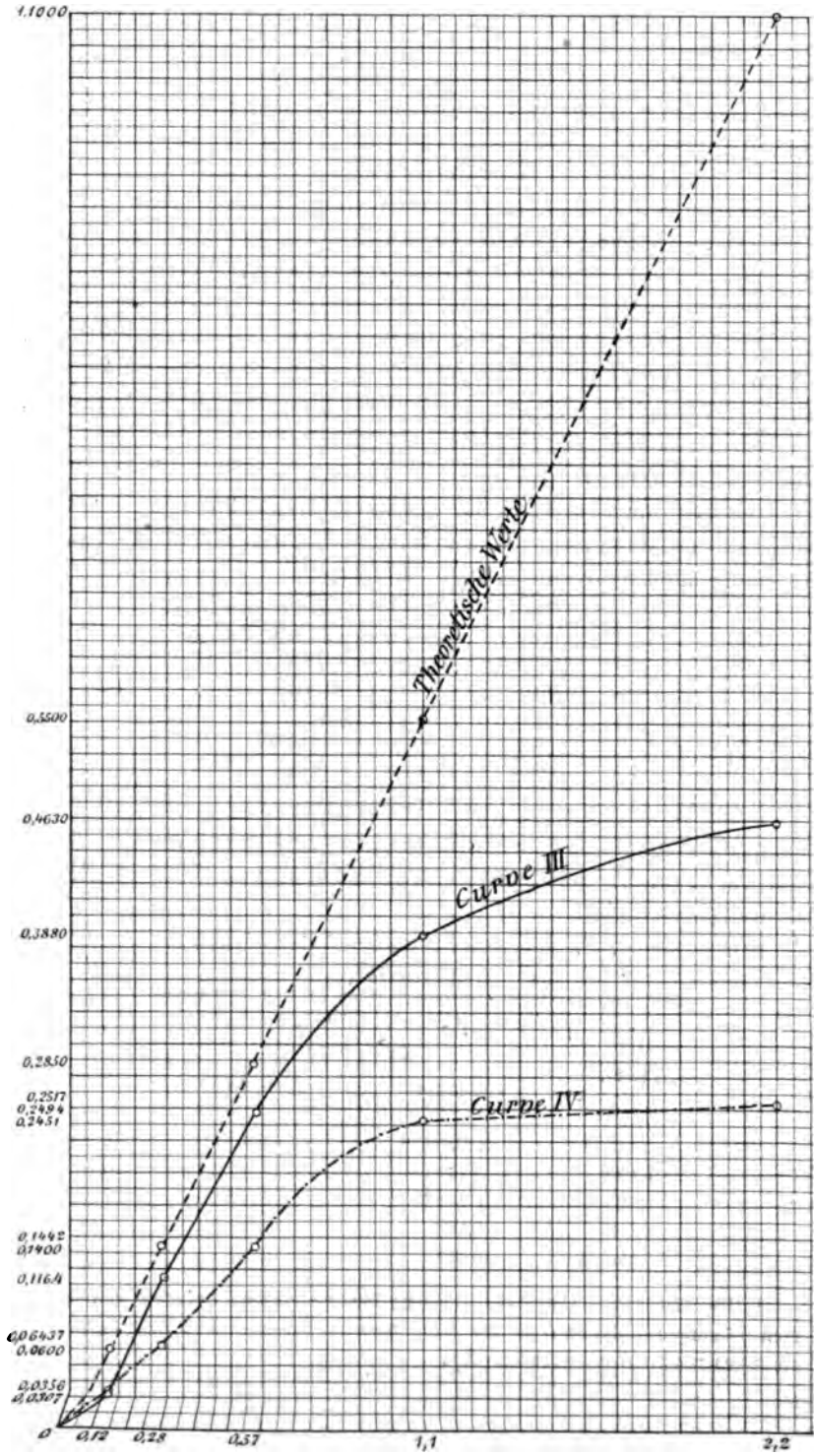
Diese Werte, ausgedrückt in Grammatomen Cu auf je 1000 ccm Lösungsflüssigkeit, habe ich mit den „theoretischen“ Werten für die Löslichkeit (d. h. der äquivalenten Mengen) von CuO in HF zu Tabelle III vereinigt.

Kurve III (s. S. 30) veranschaulicht diese Zahlen.

Tabelle III.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Cu	
	gefunden	berechnet
0.12	0.0807	0.06
0.28	0.1164	0.14
0.57	0.2494	0.285
1.08	0.388	0.54
2.28	0.463	1.14

<sup>1</sup> Die für HF<sub>1.08</sub> und HF<sub>2.28</sub> angegebenen Zahlen beziehen sich auf je 9 ccm Lösungsflüssigkeit, da für die fragliche Pipette eine Erneuerung des Überzuges notwendig geworden war.



Aus Tabelle III geht zunächst hervor, daß das Lösungsvermögen der Flußsäure dem Kupferoxyd gegenüber weit größer ist, als gegenüber dem Quecksilberoxyd wie es auch nach den Löslichkeiten beider Oxyde<sup>1</sup> zu erwarten war.

Die für HF<sub>0.28</sub> und HF<sub>0.57</sub> gefundenen Zahlen kommen den theoretischen recht nahe; dagegen nimmt für die stärkeren Konzentrationen der Flußsäure die Löslichkeit nur wenig zu: Wir können hier die starke Abnahme der Dissoziation mit zunehmender Konzentration der Flußsäure beobachten.

B. Entsprechend I B habe ich auch Löslichkeitsbestimmungen für CuO in HF + KF ausgeführt, bei denen ich mein Augenmerk wiederum insbesondere auf Beobachtung eventueller Komplexsalzbildungen richtete, zu denen das Kupfer im allgemeinen große Neigung hat.

Die Versuchsanordnung war derjenigen ad I B analog.

Bei den Elektrolysen von je 9.6 ccm der resp. Lösungen erhielt ich in dieser Versuchsgruppe folgende Werte:

HF Titer	abgeschieden Cu in g auf je 9.6 ccm Lösungsfüssigkeit
0.12	0.0217
0.28	0.0392
0.57	0.0878
1.11	0.1493
2.17	0.1533

Die in Kolumne II dieser Tabelle aufgeführten Zahlen ergeben Kurve IV (s. S. 30).

Tabelle IV.

HF Titer	Auf 1000 ccm Lösungsfüssigkeit g-Atome Cu	
	mit KF	ohne KF
0.12	0.0356	0.0307
0.28	0.06437	0.1164
0.57	0.1442	0.2494
1.11 (1.08)	0.2451	0.388
2.17 (2.28)	0.2517	0.4632

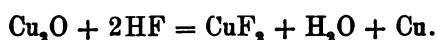
Aus Tabelle IV ersehen wir, daß auch für Kupferoxyd durch Zusatz von Alkalifluorid die Löslichkeit vermindert wird.

<sup>1</sup> Vergl. IMMERWAHR, *Zeitschr. Elektrochem.* 7 (1901), 477.

Man kann demnach auch hier annehmen, daß eine Komplexsalzbildung nicht stattfindet. Die Ausnahme für  $\text{HF}_{0.12}$ , wo geringe Zunahme der Löslichkeit beobachtet wurde, ist wohl nur scheinbar und auf die bei dieser geringsten Konzentration der Flußsäure am stärksten hervortretenden Versuchsfehler zurückzuführen.

Leider ist eine analoge Untersuchung der Löslichkeit des Kupferoxyduls, die vielleicht eine Aufklärung der interessanten Erscheinungen gewährt hätte, nicht möglich gewesen.

Das Kupferoxydul zersetzte sich stets unter Abscheidung von metallischem Kupfer und Bildung des Oxydsalzes:



Wenn BERZELIUS<sup>1</sup> angiebt, Kupferfluorür erhalten zu haben, als er Kupferoxydul zu einem Überschufs von Fluorwasserstoffsäure fügte, und dasselbe als eine Substanz von roter Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol und Fluorwasserstoffsäure, beschreibt, so ist er bereits, durch Versuche von FRANCESCO MAURO<sup>2</sup> widerlegt worden.

Bevor ich meine Untersuchungen über das Kupferfluorid abschliesse, möchte ich noch einen Versuch erwähnen, den ich ausführte, um unmittelbar einen Maßstab zu gewinnen für die Wirksamkeit der Flußsäure im Vergleich zu anderen Säuren.

I. Ich brachte zunächst 50 ccm Normallessigsäure mit der äquivalenten Menge Kupferoxyd zusammen und schüttelte im Thermostaten bei 25° C.

Bei der Elektrolyse der einzelnen Proben von je 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit erhielt ich hierbei abgeschiedenes Kupfer 0.1021 g, d. h. 0.1677 g-Atome Cu auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit.

II. Einen analogen Versuch führte ich aus, um die Löslichkeit von Kupferoxyd in Normalsalpetersäure zu ermitteln. Die Bestimmung ergab, daß nach mehrtägigem Schütteln in 9 ccm Lösungsflüssigkeit 0.2742 g Cu enthalten waren. Diese Zahl entspricht 0.4802 g-Atomen Cu auf 1000 ccm.

Der Theorie nach müßte man für ein zweiwertiges Metall einer normalen, einbasischen Säure gegenüber eine Löslichkeit von 0.5 g-Atomen auf 1000 ccm erwarten; die weitere Zunahme der

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 1, 28.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 2, 25.

Löslichkeit bis zur Einstellung des völligen Gleichgewichtes, soweit dieselbe nicht überhaupt z. B. durch Hydrolyse beeinflusst ist, scheint nur recht langsam fortzuschreiten.

Die gefundenen Werte für die Löslichkeit des Kupferoxyds sind demnach folgende:

	g-Atome Cu auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit
Säure:	
$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	0.1677
HF	0.388
$\text{HNO}_3$	0.4802

Vergleicht man diese für Normaleessigsäure bzw. Normalsalpetersäure ermittelten Zahlen mit der für Flufssäure  $\text{HF}_{1\%}$  gefundenen, so ergibt sich, daß die Flufssäure in ihrer Wirksamkeit der Salpetersäure weit näher steht als etwa der Essigsäure.

Die mangelnde Gesetzmäßigkeit in den CuO-Löslichkeiten rührt wahrscheinlich von der sehr variablen Löslichkeit des Oxyds je nach seiner Modifikation her, wie auch IMMERWAHR (loc. cit.) fand.

### III. Cadmiumfluorid.

Das Cadmiumfluorid erschien für Löslichkeitsbestimmungen besonders geeignet, weil für das Chlorid, Bromid und Jodid des Cadmiums bereits ähnliche Versuche ausgeführt worden sind und erwartet wurde, durch ergänzende Untersuchungen und Ausdehnung der sich anschließenden Überlegungen auf die ganze Gruppe der Halogene die hier bestehende Lücke ausfüllen zu können.

Da das Cadmiumoxyd ebenso wie das metallische Cadmium von Flufssäure nur bei Rotglut in Cadmiumfluorid übergeführt wird, mußte hier eine andere Anordnung der Versuche Platz greifen.

A) KAHLBAUM'sches chemisch-reines Cadmiumfluorid wurde in Wasser eingetragen und seine Löslichkeit bei 25° C. bestimmt.

Das Gleichgewicht suchte ich einerseits durch dauerndes Schütteln im Thermostaten zu erreichen, andererseits führte ich den Versuch auch so aus, daß ich das Cadmiumfluorid mit Wasser erhitze und dann die heiße Lösung bei 25° stehen liefs bis zur Konstanz des Gehaltes an  $\text{CdF}_2$ .

Die in Lösung gegangene Menge  $\text{CdF}_2$  wurde in beiden Fällen durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels bestimmt.

Die größten Mengen gelöstes  $\text{CdF}_2$  fand ich nach den beiden Versuchsmethoden nicht völlig übereinstimmend.

Die Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{CdF}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzen, nachheriges Abkühlen auf  $25^\circ$  und Stehenlassen, bis der Gehalt der Lösung nicht mehr abnimmt, ergab als Maximum in einer Probe von 9 ccm Lösungsflüssigkeit 0.3931 g  $\text{CdF}_2$ .

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{CdF}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  nur durch Schütteln bei  $25^\circ$  fand ich als grösste Menge 0.4107 g  $\text{CdF}_2$  in einer Probe von 9.6 ccm Lösungsflüssigkeit.

In Mol auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit ausgedrückt, ergaben die beiden Methoden:

$$\begin{array}{l} 0.292 \text{ Mol } \text{CdF}_2 \\ \text{bzw. } 0.286 \text{ Mol } \text{CdF}_2. \end{array}$$

Die geringe Differenz der beiden Resultate beruht wahrscheinlich auf Versuchsfehlern, und ich werde zum Vergleich den sich ergebenden Mittelwert heranziehen.

Was das Vergleichsmaterial betrifft, so liegen über die Löslichkeit der Halogensalze des Cadmiums neben einzelnen Angaben älterer Chemiker hauptsächlich solche von ETARD<sup>1</sup> und in neuerer Zeit von DIETZ<sup>2</sup> vor, welche letzterer bei seinen Bestimmungen insbesondere die verschiedenen Hydratzustände der betreffenden Salze berücksichtigt.

Das wasserfreie Cadmiumchlorid verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Wasser und bildet Hydrate. DIETZ giebt aufser dem Monohydrat  $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  noch die beiden Hydrate  $\text{CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  an.

Für diese drei Hydrate hat er Löslichkeitsbestimmungen gemacht, doch führten seine Versuche, die Löslichkeit des wasserfreien Salzes zu bestimmen, zu keinem Resultat, da das Anhydrid immer unter Aufnahme von Krystallwasser in das Monohydrat überging.

Das Cadmiumbromid ist wasserfrei und als bis ca.  $36^\circ$  beständiges Tetrahydrat bekannt. Letzteres geht oberhalb  $38^\circ$  in  $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$  über.

Löslichkeitsbestimmungen sind von DIETZ nur für das Monohydrat  $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und für das Tetrahydrat  $\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  ausgeführt worden.

Das Cadmiumjodid ist ebenso wie das Cadmiumfluorid nur wasserfrei bekannt. DIETZ hat für das erstere Löslichkeitsbestimmungen gemacht, doch ist auch hier ein unmittelbarer Ver-

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* 2, 503.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 20, 240.



gleich nicht angängig, da DIETZ, der auch bei verschiedener Temperatur gearbeitet hat, seine Zahlen in Gewichtsprozenten der gesättigten Lösung angiebt.

ETARD bezieht alle seine Löslichkeitsbestimmungen auf wasserfreies Salz, ohne überhaupt die Existenz der Hydrate zu erwähnen, so daß man nichts darüber erfährt, welcher Bodenkörper für die Löslichkeit anzunehmen ist.

B) Nach einer Angabe von BERZELIUS ist das Cadmiumfluorid in Flußsäure stärker löslich als in Wasser.

Für diese Erscheinung, die in dem Verhalten von  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{HCl}$  eine Analogie findet, war wohl ein quantitativer Beweis bisher noch nicht erbracht worden, daher machte ich neben der vorstehenden Bestimmung der Löslichkeit von Cadmiumfluorid für Wasser auch eine solche für Flußsäure.

Die Versuchsanordnung war folgende:

48 ccm Flußsäure ( $\text{HF}_{1.08}$ ), die sich in einer der erwähnten Guttaperchaflaschen befanden, wurden mit der äquivalenten Menge Cadmiumfluorid versetzt und im Thermostaten bei  $25^\circ$  mehrere Tage geschüttelt.

Von Zeit zu Zeit wurde durch elektrolytische Abscheidung die Menge Cadmium bestimmt, welche in einer Probe von je 9 ccm Lösungsfähigkeit enthalten war.

Für diese Elektrolysen wurde die Form des Doppelcyanids gewählt, aus welcher sich das Cadmium als taubengrauer, festhaftender Überzug abscheidet, der sich bequem auswaschen und trocknen läßt.

Die Versuche ergaben als größten Wert 0.3739 g abgeschiedenes Cadmium aus 9 ccm Lösungsfähigkeit, d. h. 0.372 Mol  $\text{CdF}_2$  auf 1000 ccm Lösungsfähigkeit.

Man hat demnach:

Lösungsmittel	gelöst $\text{CdF}_2$ in Mol auf 1000 ccm Lösungsfähigkeit
$\text{HF}_{1.08}$	0.372
$\text{H}_2\text{O}$	0.289

d. h. die Löslichkeit des Cadmiumfluorids in Flußsäure ist größer als in Wasser. Diese Erscheinung kann man wohl nur durch Bildung eines sauren Cadmiumfluorids oder einer Komplexverbindung, Cadmiumfluorwasserstoffsäure erklären.

#### IV. Bleifluorid.

Als vierten Körper zur Untersuchung der Löslichkeit wählte ich das Bleifluorid.

Die Stellung des Bleies in der Mitte der Metalle liefs vermuten, dafs sich einer Untersuchung dieses Körpers gröfsere Schwierigkeiten entgegenstellen, als einer solchen irgend eines anderen mit vorzüglicher Neigung entweder zur Komplexbildung oder zur Bildung von Einzelionen.

Es war demnach vorauszusehen, dafs bei dem Blei, eigenartige, verwickelte Erscheinungen zu Tage treten werden.

A) Um die Löslichkeit von Bleioxyd in Flufssäure zu untersuchen, brachte ich, analog der vorstehend unter I und II angegebenen Methode, äquivalente Mengen  $\text{PbO}$  mit  $\text{HF}_{1,1}$  bzw.  $\text{HF}_{0,8}$  zusammen und schüttelte bei  $25^\circ$  im Thermostaten. Nach mehrtägigem Schütteln nahm ich Proben von je 9 ccm heraus, um die in Lösung gegangene Menge  $\text{PbO}$  zu bestimmen.

Es wurde die elektrolytische Bestimmung des Bleies in Form von Bleisuperoxyd gewählt.

Trotzdem ich unter Beobachtung aller Vorschriften den elektrischen Strom mehrere Stunden durch die Flüssigkeit hindurchführte, wurde keine Abscheidung von Bleisuperoxyd bemerkt; eine Gewichtszunahme der als Anode dienenden Platinschale fand nicht statt.

Dasselbe negative Resultat ergab sich auch bei meinem Versuch, Bleioxyd in circa zweifach normaler Flufssäure bzw.  $\text{PbO}$  in  $\text{HF}$  mit Zusatz von  $\text{KF}$  zu lösen. Ferner habe ich auch Bleioxyd mit ca. 30fach normaler Flufssäure stark erhitzt. Die auf  $25^\circ$  abgekühlte filtrierte Flüssigkeit enthielt, wie die Prüfung mit Schwefelammonium bzw. Kaliumbichromat ergab, ebenfalls kein Blei.

Es wäre nun zu entscheiden, ob Bleioxyd von Flufssäure überhaupt nicht angegriffen wird, ob etwa gebildetes Bleifluorid ausfällt und sich so der Untersuchung der filtrierten Lösungsflüssigkeit entzieht, oder ob es sich hier um eine Mantelbildung handelte, in der Weise, dafs zunächst gebildetes Bleifluorid eine fernere Einwirkung von Flufssäure auf das Bleioxyd verhindert.

Ich suchte zunächst das Versuchsmaterial zu vergröfsern.

Metallisches Blei wird bekanntlich von Flufssäure äufserst wenig angegriffen, so dafs man häufig Flufssäure in Bleigefäfsen aufbewahrt.

Bleisuboxyd konnte zur Untersuchung nicht herangezogen werden, da auch für dieses die schon beim Kupferoxydul gemachte Beobachtung gilt, daß es mit Säure unter Abscheidung von metallischem Blei in Bleioxyd übergeht bzw. Bleioxydverbindungen bildet.

Die höheren Oxyde des Bleies wurden wegen der bei ihnen auftretenden Zersetzungs- und Oxydationserscheinungen übergangen.

Dagegen führte ich die eingangs erwähnte Untersuchung noch für das Bleihydroxyd durch.

Bleihydroxyd stellte ich her durch Eintragen von Bleiacetatlösung in Ammoniak, eine Methode, die zuerst von TUNNERMANN ausgeführt wurde. Der schwere weiße Niederschlag wurde unter Absaugen filtriert, gewaschen und getrocknet. Nach DAMMER II, 2, 525 entspricht dem so hergestellten Bleihydroxyd auf Grund der gefundenen Menge Wasser die Formel  $2\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Von dem Bleihydroxyd schüttelte ich äquivalente Mengen mit  $\text{HF}_{2.72}$  bzw.  $\text{HF}_{0.26}$  im Thermostaten bei  $25^\circ$ .

Die Untersuchung der betreffenden Lösungen ergab, daß 9 ccm Flufssäure vom Titer  $0.26:0.0243$  g Pb gelöst enthielten, während in der Flufssäure vom Titer 2.72 quantitativ bestimmbare Mengen Blei nicht vorhanden waren.

0.02425 g Pb auf 9 ccm entsprechen 0.01302 g-Atomen Blei auf 1000 ccm. Die theoretisch mögliche Löslichkeit des Bleies in  $\text{HF}_{0.26}$  beträgt 0.13 g-Atome.

Der Versuch hat demnach gezeigt, daß Bleihydroxyd wohl in schwacher Flufssäure, nicht aber in Flufssäure stärkerer Konzentration löslich ist.

Da eine Titration von  $\text{HF}_{2.72}$  nach dem Versuch eine geringe Abnahme des Titors ergab, kann man wohl annehmen, daß sich hier in der That zunächst ein geringer Teil Bleifluorid gebildet hat, der in der immerhin noch sehr konzentrierten Flufssäure unlöslich ist und die weitere Menge Bleihydroxyd schützend umgibt.

B) Behufs Ergänzung des hier gefundenen Resultates wurden weiterhin folgende Versuche ausgeführt.

1. Zunächst schüttelte ich Bleihydroxyd mit destilliertem Wasser mehrere Stunden bei Zimmertemperatur, um die eventuelle Löslichkeit zu ermitteln.

Da es schwierig ist, eine Flüssigkeit, die mit Bleihydroxyd in Berührung war, vollständig von allen Spuren Blei zu

befreien, zeigte das Filtrat stets eine, wenn auch nur sehr geringe Trübung und schwach alkalische Reaktion; auf Zusatz von Ammoniumsulfid aber entstand ein ganz bedeutender Niederschlag von Schwefelblei.

Bei längerem Stehen der Flüssigkeit und mehrmaligem Filtrieren in ganz trockene Gefäße erhielt ich doch schliesslich ein durchaus klares Filtrat, welches neutrale Reaktion zeigte und auf Zusatz von Schwefelammonium nicht einmal eine Trübung ergab.

Bleihydroxyd ist demnach in Wasser nicht merklich löslich; die vorher gemachten Beobachtungen der alkalischen Reaktion und des Niederschlages von Schwefelblei beruhten nur auf, dem Filtrat mechanisch beigemengten Spuren von Bleihydroxyd, das als solches alkalisch<sup>1</sup> reagiert.

2. Durch Zusatz von Bleiacetatlösung zu den wässrigen Lösungen der betreffenden Kaliumhalogensalze stellte ich die vier Halogensalze des Bleies her.

Die Niederschläge von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$  und  $\text{PbF}_2$  wurden unter Absaugen filtriert, gewaschen und getrocknet. Alle vier Salze zeigten in wässriger Lösung schwach saure Reaktion, die durch hydrolytische Spaltung hervorgerufen wurde.

Bestimmungen der Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  von v. ENDE<sup>2</sup> ausgeführt, hatten folgendes Ergebnis:

Chlorid	38.8 Millimol
Bromid	26.3 Millimol
Jodid	1.6 Millimol.

Das Fluorid scheint sich nicht in diese Reihe einzufügen, denn ein Versuch ergab für die Löslichkeit desselben 5.5 Millimol auf 1000 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wurden die vier Bleihalofide zugleich mit Bleihydroxyd in Wasser geschüttelt, dann wurde für das Chlorid Abnahme, für das Jodid und Fluorid Zunahme des Bleigehalts beobachtet, was auf Bildung basischer oder komplexer Verbindungen deutet.

3. Eine Prüfung der vier Kaliumhalogensalze hinsichtlich ihrer Reaktion auf Lackmuspapier ergab, dafs das Chlorid, Bromid und Jodid keine Färbung hervorriefen, das Fluorid rotes Lackmuspapier schwach blau, blaues schwach rot färbte.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 25, 396.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 129.

<sup>3</sup> Vergl. ABECC und IMMERWAHR, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 143.

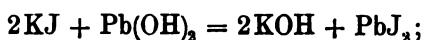
Zu den Lösungen der Kaliumhalogensalze fügte ich Bleihydroxyd und schüttelte mehrere Stunden bei Zimmertemperatur. Es ergab sich hierbei folgende Änderung der Reaktion gegen Lackmus.

Das Chlorid bezw.  $\text{KCl} + \text{Pb}(\text{OH})_2$  reagierte schwach alkalisch, das Fluorid deutlich alkalisch, das Bromid und Jodid zeigten starke Blaufärbung des roten Lackmuspapieres.

Beim Jodid war zugleich eine beginnende Zersetzung und Jodausscheidung wahrzunehmen.

Der Nachweis von Blei jedoch in den vier Salzlösungen war weder durch Kaliumbichromat noch durch Schwefelammonium möglich. Die Änderungen der Reaktion gegen Lackmus können demnach auch nicht auf spurenhafte Beimengungen von Bleihydroxyd zurückgeführt werden.

Den bei obigen Versuchen stattfindenden Vorgang hat man in folgender Weise darzustellen.



Dem entspricht nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\text{KJ}^2 \cdot h}{\text{KOH}^2 \cdot j} = k$$

oder einfacher:

$$\frac{\text{J}^2 \cdot h}{\text{OH}^2 \cdot j} = k,$$

wenn J die Jodionenkonzentration, OH die Hydroxylkonzentration, h die Löslichkeit des Bleihydroxyd, j die des Bleihaloids bezeichnet.

Demnach:

$$\text{OH} = \text{J} \sqrt{\frac{h}{j \cdot k}}$$

oder:

$$\text{J} \sqrt{\frac{h}{k}} = \text{K} \text{ gesetzt.}$$

$$\text{OH} = \frac{\text{K}}{\sqrt{j}},$$

d. h. die Hydroxylkonzentration, und damit die alkalische Reaktion ist abhängig von der spezifischen Löslichkeit des betreffenden Bleihalogensalzes; sie ist dieser umgekehrt proportional und nimmt demnach vom Chlorid nach dem Jodid hin zu, da für das Blei die Löslichkeit vom Jodid zum Bromid zum Chlorid zunimmt.

Als Ergebnis der mitgeteilten Versuche fand sich:

Mercurifluorid ist in Lösung zu ca. 80% hydrolytisch gespalten und die Hydrolyse erfordert für die Flusssäure die Formel  $H_2F_2$ .

Cuprifluorid ist ebenfalls hydrolysiert, doch erheblich geringer. KF erniedrigt die Löslichkeit von HgO und CuO in Flusssäure, wodurch die Existenz komplexer Fluoride ausgeschlossen ist.

Cadmiumfluorid ist in Wasser etwa 0.3 Molar löslich, in Flusssäure erheblich mehr.

Bleifluorid fällt aus der Reihe der Bleihaloide durch geringe Löslichkeit heraus. Bleihydroxyd zersetzt bis zu einem Gleichgewicht mit freiem Alkali die Alkalihaloide gemäß den Bleihaloidlöslichkeiten und scheint mit den Bleihaloiden komplexe Verbindungen zu bilden.

*Breslau, Chemisches Institut (phys.-chem. Abteilg.), Februar 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1901.

## Zur Kenntnis der Metathorsäure und des Metathoroxyclorids.

Von

HENRY P. STEVENS.

Im Jahre 1862 glaubte BAHR<sup>1</sup> bei der Untersuchung eines Orthitähnlichen Minerals ein neues Element „Wasmium“ gefunden zu haben. Die nähere Prüfung aber ergab, daß das „Wasmium“ nichts anderes als Thorium war. Das eigentümliche Verhalten der aus oxalsaurem Thor durch Glühen erhaltenen Thorerde hatte BAHR zu seiner anfänglichen irrigen Annahme eines neuen Elementes veranlaßt. Dampft man nämlich so bereitetes Thoroxyd mit starker Salzsäure oder Salpetersäure ein, so bleibt dasselbe anscheinend unverändert, löst sich aber nunmehr in reinem Wasser vollkommen auf unter Bildung einer opalisierenden Flüssigkeit, die das Aussehen von mit Wasser verdünnter Milch hat. BAHR glaubte, daß dieses sogenannte Metaoxyd eine allotrope Modifikation der gewöhnlichen Thorerde sei. Später hat CLEVE<sup>2</sup> das Metathoroxyd und das Verhalten seiner wässerigen Lösung gegen Reagentien näher untersucht. Die opalisierende Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Säuren eine rötlich-weiße Fällung, in der CLEVE ein basisches Salz vermutete; diese Fällung hatte übrigens auch BAHR bereits beobachtet, aber für eine besondere Modifikation des Thorhydroxyds gehalten. Mit Ammoniaklösung erhielt CLEVE einen flockigen, in Säuren unlöslichen Niederschlag. Von einigen Analysen abgesehen, die wenig Licht auf die Sache werfen, wurde diese nicht weiter verfolgt, bis LOCKE<sup>3</sup> im Jahre 1894 die Untersuchung wieder aufnahm und dabei

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 192, 227.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. Chim.* (II) 21, 117.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 7, 345.

zu einer ganz anderen Anschauung über die Natur des Metathoroxys gelangte. LOCKE erblickt nämlich darin im Gegensatz zu BÄHR und CLEVE keine allotrope Modifikation der gewöhnlichen Thorerde, sondern ein Oxyd des Thors von ganz anderer Zusammensetzung, für das er die Formel  $\text{Th}_3\text{O}_6$  aufstellt.

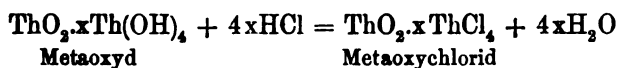
Ich habe die Versuche von LOCKE wiederholt, ohne sie indessen bestätigen zu können. Metathoroxyd entspricht nicht der Formel  $\text{Th}_3\text{O}_6$ , sondern besitzt, wie bereits BÄHR und CLEVE ganz richtig annahmen, die gleiche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Thorerde. Die von LOCKE für die Formel  $\text{Th}_3\text{O}_6$  erbrachten Beweise sind, wie weiterhin gezeigt werden wird, unzureichend. Die Metathorsäure steht endlich ihrem ganzen Verhalten nach zur Thorsäure in demselben Verhältnis, wie die Metazinnsäure zur Zinnsäure, eine Analogie, die ja auch der Stellung der beiden Elemente Zinn und Thor im periodischen System vollkommen entspricht.

Zu den nachstehenden Versuchen bediente ich mich des käuflichen reinen Thoriumnitrats. Dasselbe wurde zur weiteren Reinigung nach den Angaben von BRAUNER<sup>1</sup> durch Lösen in heißer starker Salpetersäure und Fällen mit verdünnter Oxalsäurelösung in reines Thoroxalat, und letzteres durch Glühen im Platintiegel über der Bunsenflamme in Metathoroxyd übergeführt. Das so gewonnene reine Oxyd ward nunmehr an Stelle von wässriger mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einem Glasrohre unter Darüberleiten trockenen Chlorwasserstoffes geglüht. Das Reaktionsprodukt, das ich der Bequemlichkeit halber Metaoxychlorid nennen will, bildet ein weißes Pulver und scheint seinen Eigenschaften nach identisch zu sein mit dem von BÄHR und CLEVE beschriebenen Körper. Es ist in Wasser leicht und vollständig löslich zu einer opalisierenden Flüssigkeit, die durch Ammoniak, Mineralsäuren, sowie viele neutrale Salze gefällt wird. Die Anwendung trockenen Chlorwasserstoffes gewährt zugleich einen Einblick in die Bildungsweise des Metaoxychlorids. Denn es zeigte sich, daß sich beim Glühen an dem kälteren Teile des Glasrohres stets Wasser kondensierte, obwohl das Salzsäuregas vorher aufs sorgfältigste mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war. Es wird mithin bei der Reaktion selbst Wasser gebildet. Ferner

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* 1898, 983.



enthielt das so gewonnene Metaoxychlorid bedeutend mehr Chlor, als das mit wässriger Salzsäure bereitete; so z. B. hat CLEVE Körper mit 0.61% und 0.88% Chlor und LOCKE solche mit 3.17% Chlor dargestellt, während man nach der obigen Methode leicht Substanzen erhalten kann, die einen Chlorgehalt von beinahe 5% aufweisen. Letzterer war indessen bedeutenden Schwankungen unterworfen, und ebensowenig war das Verhältnis zwischen ihm und dem entstandenen Wasser konstant, eine gewisse Proportionalität aber vorhanden. Während das Gewicht des angewandten Oxyds in geringem Maße zunahm, war andererseits die Menge des gebildeten Wassers bedeutend größer, als man bei einem einfachen Ersatze von Sauerstoff (O) durch Chlor (2Cl) hätte erwarten sollen. Diese Beobachtung ließ sich nur dadurch erklären, daß das angewandte Meta-thoroxyd nicht ganz trocken war. Der Versuch entsprach dieser Vermutung. Thorerde hält, ähnlich wie Kieselsäure, mit großer Hartnäckigkeit Wasser zurück; das durch Glühen des Oxalats über der Bunsenflamme erhaltene Oxyd gab bei weiterem starken Glühen in einem trockenen Luftstrome Wasser ab. Um alles Wasser wegzutreiben, muß man das Erhitzen auf diese Weise längere Zeit fortsetzen oder das Oxyd in einem FLETCHER'schen Gebläseofen stark glühen. Das so gewonnene absolut wasserfreie Oxyd ist aber nunmehr vollkommen indifferent gegen Salzsäure. Beim Erhitzen in einem Strome trockenen oder auch feuchten Chlorwasserstoffs bleibt das Gewicht konstant, ebensowenig tritt beim Eindampfen mit wässriger Salzsäure irgendwelche Veränderung ein. Nur schwach geglühtes Oxyd liefert also beim Behandeln mit Salzsäure wasserlösliches Metaoxychlorid und verliert diese Fähigkeit durch starkes Glühen. Daraus läßt sich schließen, daß die durch schwaches Glühen des Oxalats gewonnene Substanz Wasser chemisch gebunden enthält, wahrscheinlich in Form von Hydroxylgruppen, die dann bei der Einwirkung von Salzsäure im Sinne der Gleichung:



unter gleichzeitiger Bildung von Wasser durch Chloratome ersetzt werden. Nach dieser Anschauung war zu erwarten, daß Thoroxalat bei möglichst schwachem Glühen, indem man nur so lange erhitzt, als zur Verbrennung der entstehenden Kohle unbedingt nötig ist, ein Metaoxyd liefern werde, das reicher an chemisch gebundenem Wasser sein müsse, als ein stärker geglühtes Produkt, und das

deshalb auch bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure zu Körpern von höherem Chlorgehalt führen werde. Diese Vermutung ward durch das Experiment bestätigt, und es war ferner zu bemerken, daß die wässerige Lösung des so erhaltenen Metaoxychlorids weniger stark opalisierte, als die eines chlorärmeren Produktes. Noch besser glüht man das Oxalat direkt im Salzsäurestrom; hält man dabei die Temperatur möglichst niedrig, indem man mit dem Bunsenbrenner nur gelinde erhitzt und genügend Luft eintreten läßt, um alle Kohle wegzubrennen, so entstehen Substanzen, die 9—10% Chlor enthalten. Diese chlorreichen Verbindungen lösen sich in Wasser zu vollkommen klaren Flüssigkeiten, die aber gegen Reagentien das gleiche Verhalten zeigen, wie die opalisierenden Lösungen.

Das Studium des quantitativen Verlaufes der Einwirkung von Salzsäure auf Metathoroxyd bot beträchtliche Schwierigkeiten. Denn einmal ist es experimentell schwer, kleine Mengen Wasser bei Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffes zu bestimmen, und dann war zu berücksichtigen, daß das angewandte Metaoxyd neben chemisch gebundenem Wasser zunächst unbekannte, wechselnde Mengen ungebundenen Wassers enthielt.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Das aus dem Oxalat durch Glühen gewonnene Oxyd wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen, und dieses sodann in ein wagerechtes, beiderseits offenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben. Durch das eine Ende des Glasrohres kann sorgfältig mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Chlorwasserstoff, sowie trockene Luft eingeleitet werden, während das andere Ende zur Aufnahme des entstehenden Wassers mit einem mit Phosphorpentoxyd beschickten, gewogenen Rohre in Verbindung steht. Man verdrängt zunächst die Luft durch Salzsäure und erhitzt dann unter langsamem weiterem Durchleiten von Chlorwasserstoff die Stelle, an der das Schiffchen liegt, gelinde mit dem Bunsenbrenner. Der Gasstrom treibt das gebildete Wasser nach dem Phosphorpentoxydrohr zu. Nach etwa halbstündigem Erhitzen ist die Reaktion zu Ende. Man läßt nunmehr erkalten und verdrängt die Salzsäure durch trockene Luft, wobei man gleichzeitig den vorderen Teil des Phosphorpentoxydrohres gelinde erwärmt, um alle Tröpfchen kondensierten Wassers dampfförmig weiter zu treiben, bis dasselbe vollkommen vom Phosphorpentoxyd absorbiert ist. Anderenfalls bleiben die Wassertropfen mehr oder weniger mit Salzsäure gesättigt und wiegen

zu viel. Sowohl das Phosphorpentoxydrohr, als auch das Schiffchen werden dann wieder gewogen. Darauf wird der Inhalt des Schiffchens in Wasser gelöst, diese Lösung mit Ammoniak gefällt, filtriert, und im Filtrat das Chlor in der üblichen Weise als Chlorsilber bestimmt. Wegen der äußerst hygroskopischen Eigenschaften des Metaoxyds und auch des Metaoxychlorids muß man das Schiffchen mit der Substanz stets in einem gut verschlossenen Rohre wägen.

Nach dieser Methode sind die folgenden vier Bestimmungen ausgeführt. Zu I. und II. diente ein und dieselbe Probe Metaoxyd. In II. wurde die mit Ammoniak gefällte Metathorsäure geglüht und als  $\text{ThO}_2$  gewogen; der so gefundene Wert steht in guter Übereinstimmung mit drei Wasserbestimmungen des gleichen Metaoxyds durch einfaches starkes Glühen bis zur Gewichtskonstanz:

- I. 1.2731 g Substanz gaben 1.2553 g Metaoxychlorid, 0.0458 g Wasser und 0.1117 g Chlorsilber.
- II. 1.0981 g Substanz gaben 1.0812 g Metaoxychlorid, 0.0412 g Wasser, 0.0916 g Chlorsilber und 1.0626 g Thordioxyd;  
0.5182 g gaben beim Glühen 0.0175 g Wasser.  
0.8971 g „ „ „ 0.0293 g „  
0.7712 g „ „ „ 0.0256 g „
- III. 1.0742 g Substanz gaben 1.0567 g Metaoxychlorid, 0.0610 g Wasser und 0.1996 g Chlorsilber.
- IV. 1.7918 g Substanz gaben 1.7591 g Metaoxychlorid, 0.1080 g Wasser und 0.2863 g Chlorsilber.

In Prozenten ausgedrückt, stellt sich das Ergebnis folgendermaßen:

	I.	II.	III.	IV.
Gebildetes Wasser:	3.60 %	3.75 %	5.68 %	6.02 %
Gewichtsverlust der Substanz:	1.40 „	1.54 „	1.63 „	1.83 „
Chlorgehalt:	2.17 „	2.06 „	4.60 „	3.95 „

II.

Direkt erhaltenes Wasser:	3.38 %	3.26 %	3.32 %	Mittel: 3.32 %
			ThO <sub>2</sub> (gefällt):	96.76 „
				<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100.08 %

Diese Werte sind in folgender Weise zu deuten: Würde beim Erhitzen von Metaoxyd mit Salzsäure einfach Hydroxyl ( $\text{OH} = 17$ ) gegen Chlor ( $\text{Cl} = 35.5$ ) ausgetauscht, ohne daß gleichzeitig das Oxyd selbst Wasser verliert, so müßte sein Gewicht zunehmen. Diese theoretische Gewichtszunahme läßt sich aus dem experimentell bestimmten Chlorgehalt berechnen, indem man die gefundenen Pro-

zente Chlor mit  $\frac{35.5 - 17}{35.5} = \frac{18.5}{35.5}$  multipliziert. Man erhält so folgende Zahlen:

Theoretische Gewichtszunahme: I. 1.13 %, II. 1.07 %, III. 2.40 %, IV. 2.06 %.

Da nun aber in Wirklichkeit keine Gewichtszunahme, sondern umgekehrt ein Gewichtsverlust stattfindet, so muß man, wenn man zu der eben berechneten theoretischen Gewichtszunahme den praktisch gefundenen Gewichtsverlust addiert, die in dem Metaoxyd enthaltene Menge ungebundenen Wassers erhalten. Diese Rechnung ergibt folgendes:

Ungebundenes Wasser:	
I.	1.13 + 1.40 = 2.53 %
II.	1.07 + 1.54 = 2.61 „
III.	2.40 + 1.68 = 4.08 „
IV.	2.06 + 1.88 = 3.89 „

Subtrahiert man nunmehr die so berechnete Menge ungebundenen Wassers von dem im Phosphorperoxydrohre aufgefangenen Gesamtwasser, so findet man das durch die Reaktion selbst gelieferte Wasser und erhält in den einzelnen Fällen:

Reaktionswasser:	I.	3.60 - 2.53 = 1.07 %
	II.	3.75 - 2.61 = 1.14 „
	III.	5.68 - 4.08 = 1.65 „
	IV.	6.02 - 3.89 = 2.13 „

Ist aber diese Theorie richtig, so muß man die gleichen Werte für das Reaktionswasser auch direkt aus der gefundenen Menge Chlor berechnen können, da ja für jedes eintretende Chloratom ein Molekül Wasser entsteht. Und in der That stimmen die auf diese zwei verschiedene Weisen erhaltenen Zahlen mit Ausnahme von Versuch III. befriedigend überein, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Indirekt erhalten:	Direkt erhalten:	
Reaktionswasser:	I.	1.07 %	1.10 %
	II.	1.14 „	1.04 „
	III.	1.65 „	2.33 „
	IV.	2.13 „	2.00 „

Nach der im vorigen entwickelten Anschauung wäre das Metaoxychlorid als eine Verbindung von Metaoxyd und Metachlorid von der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ThCl}_2$  zu betrachten, die dadurch zu stande kommt,

dafs in dem Metaoxyd bei der Einwirkung von Salzsäure Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dafs das Metaoxyd hierbei einfach Wasser verliert und dafür Chlorwasserstoff aufnimmt, so dafs das Metaoxychlorid ein Additionsprodukt von der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$  darstellt. Denn der geringe Chlorgehalt der oben untersuchten Verbindungen läfst keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$  und  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$  zu. Die Untersuchung chlorreicherer Substanzen, die ich nach dem oben angegebenen Verfahren direkt aus Thoroxalat und Salzsäure erhielt, ermöglichte es jedoch, auch diese Frage zu beantworten. Die Analysen wurden auf die gleiche Weise wie oben ausgeführt.

I. 0.5244 g Substanz gaben 0.1589 g AgCl und 0.4939 g  $\text{ThO}_2$ .

	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$ :	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ :	Gefunden:
Thorium	80.17 %	82.77 %	82.77 %
Chlor	7.50 „	7.50 „	7.50 „

II. 0.8830 g Substanz gaben 0.1424 g AgCl und 0.3551 g  $\text{ThO}_2$ .

	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$ :	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ :	Gefunden:
Thorium	79.57 %	81.68 %	81.49 %
Chlor	9.19 „	9.19 „	9.19 „

Das Verhältnis zwischen Thorium und Chlor entspricht somit nur der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ ; das sogenannte Metaoxychlorid ist mithin als Thorhydroxyd oder Thoroxyd zu betrachten, in denen wechselnde Mengen Hydroxyl oder Sauerstoff durch äquivalente Mengen Chlor vertreten sind.

Was nunmehr die nähere Konstitution des Metaoxychlorids anlangt, so hat CLEVE, der zuerst die Verbindung näher untersuchte, keine besondere Ansicht darüber ausgesprochen, sondern betrachtet sie einfach als anormales Oxychlorid mit auffallend geringem Chlorgehalt.

LOCKE indessen glaubt, dafs das sogenannte Metaoxyd eine niedrigere Oxydationsstufe des Thoriums  $\text{Th}_3\text{O}_5$  darstelle, als die gewöhnliche Thorerde  $\text{ThO}_2$ . Ihre Bildung soll auf dem reduzierenden Einflufs der Oxalsäure beruhen. Diese Ansicht ist einmal schwer mit der Thatsache zu vereinbaren, dafs das Metaoxyd auch durch Glühen des Nitrats erhalten werden kann, und erklärt ferner

zente Chlor mit  $\frac{35.5 - 17}{35.5} = \frac{18.5}{35.5}$  multipliziert. Man erhält so folgende Zahlen:

Theoretische Gewichtszunahme: I. 1.13 %, II. 1.07 %, III. 2.40 %, IV. 2.06 %.

Da nun aber in Wirklichkeit keine Gewichtszunahme, sondern umgekehrt ein Gewichtsverlust stattfindet, so muß man, wenn man zu der eben berechneten theoretischen Gewichtszunahme den praktisch gefundenen Gewichtsverlust addiert, die in dem Metaoxyd enthaltene Menge ungebundenen Wassers erhalten. Diese Rechnung ergibt folgendes:

Ungebundenes Wasser:  
 I.  $1.13 + 1.40 = 2.53$  %  
 II.  $1.07 + 1.54 = 2.61$  „  
 III.  $2.40 + 1.68 = 4.08$  „  
 IV.  $2.06 + 1.88 = 3.89$  „

Subtrahiert man nunmehr die so berechnete Menge ungebundenen Wassers von dem im Phosphorperoxydrohre aufgefangenen Gesamtwasser, so findet man das durch die Reaktion selbst gelieferte Wasser und erhält in den einzelnen Fällen:

Reaktionswasser: I.  $3.60 - 2.53 = 1.07$  %  
 II.  $3.75 - 2.61 = 1.14$  „  
 III.  $5.68 - 4.08 = 1.65$  „  
 IV.  $6.02 - 3.89 = 2.13$  „

Ist aber diese Theorie richtig, so muß man die gleichen Werte für das Reaktionswasser auch direkt aus der gefundenen Menge Chlor berechnen können, da ja für jedes eintretende Chloratom ein Molekül Wasser entsteht. Und in der That stimmen die auf diese zwei verschiedene Weisen erhaltenen Zahlen mit Ausnahme von Versuch III. befriedigend überein, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

	Indirekt erhalten:	Direkt erhalten:
Reaktionswasser: I.	1.07 %	1.10 %
II.	1.14 „	1.04 „
III.	1.65 „	2.33 „
IV.	2.13 „	2.00 „

Nach der im vorigen entwickelten Anschauung wäre das Metaoxychlorid als eine Verbindung von Metaoxyd und Metachlorid von der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ThCl}_4$  zu betrachten, die dadurch zu stande kommt,

dafs in dem Metaoxyd bei der Einwirkung von Salzsäure Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dafs das Metaoxyd hierbei einfach Wasser verliert und dafür Chlorwasserstoff aufnimmt, so dafs das Metaoxychlorid ein Additionsprodukt von der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$  darstellt. Denn der geringe Chlorgehalt der oben untersuchten Verbindungen läfst keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$  und  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$  zu. Die Untersuchung chlorreicherer Substanzen, die ich nach dem oben angegebenen Verfahren direkt aus Thoroxalat und Salzsäure erhielt, ermöglichte es jedoch, auch diese Frage zu beantworten. Die Analysen wurden auf die gleiche Weise wie oben ausgeführt.

I. 0.5244 g Substanz gaben 0.1589 g AgCl und 0.4939 g  $\text{ThO}_2$ .

	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$ :	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ :	Gefunden:
Thorium	80.17 %	82.77 %	82.77 %
Chlor	7.50 „	7.50 „	7.50 „

II. 0.3830 g Substanz gaben 0.1424 g AgCl und 0.3551 g  $\text{ThO}_2$ .

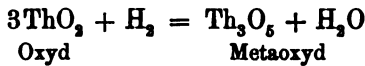
	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$ :	Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ :	Gefunden:
Thorium	79.57 %	81.68 %	81.49 %
Chlor	9.19 „	9.19 „	9.19 „

Das Verhältnis zwischen Thorium und Chlor entspricht somit nur der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ ; das sogenannte Metaoxychlorid ist mithin als Thorhydroxyd oder Thoroxyd zu betrachten, in denen wechselnde Mengen Hydroxyl oder Sauerstoff durch äquivalente Mengen Chlor vertreten sind.

Was nunmehr die nähere Konstitution des Metaoxychlorids anlangt, so hat CLEVE, der zuerst die Verbindung näher untersuchte, keine besondere Ansicht darüber ausgesprochen, sondern betrachtet sie einfach als anormales Oxychlorid mit auffallend geringem Chlorgehalt.

LOCKE indessen glaubt, dafs das sogenannte Metaoxyd eine niedrigere Oxydationsstufe des Thoriums  $\text{Th}_3\text{O}_5$  darstelle, als die gewöhnliche Thorerde  $\text{ThO}_2$ . Ihre Bildung soll auf dem reduzierenden Einfluss der Oxalsäure beruhen. Diese Ansicht ist einmal schwer mit der Thatsache zu vereinbaren, dafs das Metaoxyd auch durch Glühen des Nitrats erhalten werden kann, und erklärt ferner

ebensowenig das Verhalten des Metaoxyds gegen Salzsäure. Der Chlorgehalt des hierbei entstehenden Metaoxychlorids ist nach LOCKE rein zufällig, und zwar durch geringe Beimengungen von Normalthoriumchlorid oder Chlorwasserstoff zu erklären. LOCKE hat zum direkten Beweis der Formel  $\text{Th}_3\text{O}_5$  eine einzige quantitative Bestimmung ausgeführt: Trockene Thorerde — Angaben über die Art und Weise der Gewinnung fehlen, es wird nur erwähnt, daß das angewandte Oxyd mit Salzsäure kein wasserlösliches Produkt gab — ward in einem Strome trockenen Wasserstoffes geglüht, und hierbei eine geringe Menge Wasser erhalten, nämlich 2.08 % der angewandten Substanz. Nach LOCKE's Theorie einer Reduktion von  $\text{ThO}_2$  zu  $\text{Th}_3\text{O}_5$  im Sinne der Gleichung:



sollte man 2.27 % Wasser erwarten. Diese eine Wasserbestimmung ist der einzige direkte und, wie sich aus dem folgenden ergibt, hinfällige Beweis der Formel  $\text{Th}_3\text{O}_5$ .

Zur Kontrolle dieses LOCKE'schen Versuches wurde reines Thoriumnitrat mit Ammoniak gefällt, und das entstehende Thorhydroxyd durch Glühen in Oxyd verwandelt. Eine abgewogene Menge des letzteren (beinahe genau 1 g) ward nunmehr nach der Angabe LOCKE's in einem Strome sorgfältig getrockneten Wasserstoffes geglüht; dabei war jedoch keine Spur Wasser zu erhalten, und das Gewicht des angewandten Oxyds blieb innerhalb zweier Milligramme konstant. Eigentümlicherweise enthielt die geglühte Substanz eine geringe Menge Metaoxyd, wie auch LOCKE richtig angiebt, indem daraus durch wiederholtes Behandeln mit Salzsäure geringe Mengen Metaoxychlorid erhalten wurden, das sich in Wasser zu einer stark opalisierenden Flüssigkeit auflöste. Wie bei den früheren Versuchen ist es auch hier nötig, das Schiffchen mit Substanz stets in einem gut verschlossenen Rohre zur Wägung zu bringen. Geglühte Thorerde ist nämlich derart hygroskopisch, daß das oben angewandte 1 g nach nur fünf Minuten langem Stehen im Wagekasten um 2 %, nach halbstündigem Stehen um 3 % an Gewicht zugenommen hatte. LOCKE erwähnt nirgends diese Eigenschaft der geglühten Thorerde, und man kann deshalb wohl annehmen, daß er auch keine besonderen Vorsichtsmaßregeln angewandt hat. Unter dieser Voraussetzung aber dürften sich die erhaltenen 2.08 % Wasser einfach durch Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft erklären lassen.



Es bleibt nunmehr noch übrig, die Haupteigenschaften des Metaoxychlorids und sein Verhalten gegen Reagentien in Kürze zu besprechen.

Metathoroxychlorid, gewonnen durch Glühen von Metaoxyd oder Oxalat in trockenem Chlorwasserstoff, bildet ein rein weißes, äußerst hygroskopisches Pulver, das in Wasser leicht und völlig löslich ist unter Bildung einer mehr oder weniger opalisierenden oder ganz klaren Flüssigkeit. Wirft man frisch bereitetes Metaoxychlorid auf Wasser, so löst es sich darin unter Zischen und beträchtlicher Wärmeentwicklung, gerade wie Phosphorpentoxyd. Die wässrige Lösung reagiert sauer; auch Metaoxychlorid, das mehrere Tage lang im Exsiccator über Kali und konzentrierter Schwefelsäure gestanden hat oder vorher mit absolutem Alkohol ausgewaschen oder ausgekocht ward, löst sich in Wasser mit saurer Reaktion. Diese saure Reaktion beruht somit nicht etwa auf beigemengtem Chlorwasserstoff, sondern kommt dem Metaoxychlorid als solchem zu.

Je größer der Chlorgehalt, desto weniger opalisiert die wässrige Lösung. Körper, die 8—10% Chlor enthalten, liefern ganz klare Lösungen.

Sowohl die klaren, als auch die opalisierenden Lösungen liefern beim Eindampfen glasige, durchscheinende Massen, die in Wasser wiederum leicht löslich sind.

Metaoxychlorid ist in absolutem Alkohol unlöslich, doch löst es sich leicht und klar in Alkohol, der kleine Mengen Wasser enthält. Erwärmt man die alkoholische Lösung, so beginnt dieselbe zunächst zu opalisieren; bei weiterem Erwärmen wird die Opalescenz immer stärker, bis endlich die Flüssigkeit vollkommen undurchsichtig wird unter Bildung eines äußerst feinen, in der Lösung suspendiert bleibenden Niederschlages. Beim Abkühlen treten die gleichen Erscheinungen ein, nur in umgekehrter Reihenfolge. An Stelle des Niederschlages tritt Opalescenz; auch diese verschwindet allmählich, und nach kurzem Stehen in der Kälte ist die Flüssigkeit wieder vollkommen klar.

Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich das Metaoxychlorid; der Rückstand ist in Wasser unlöslich, wird aber durch Behandeln mit Salzsäure wieder wasserlöslich.

Gegen Reagentien verhält sich die wässrige Lösung des Metaoxychlorids ähnlich wie Metazinnchlorid und wird wie dieses durch viele neutrale Salze, sowie durch überschüssige Säuren gefällt. Diese Fällung erfolgt um so leichter, je weniger Chlor das betreffende

Metaoxychlorid enthält; klare Lösungen werden somit schwerer gefällt, wie opalisierende Lösungen. Versetzt man eine klare Lösung von Metaoxychlorid allmählich mit neutralen Salzlösungen oder Säuren, so tritt zunächst nur Opalescenz ein, die auf weiteren Zusatz des Fällungsmittels immer stärker wird, bis endlich ein äußerst feiner Niederschlag die ganze Flüssigkeit erfüllt, der sich oft erst nach mehreren Tagen und auch dann nur unvollständig zu Boden setzt. Dieser Niederschlag ist so fein, daß er durch gewöhnliches Filtrierpapier wie Wasser hindurchläuft und nur durch Filter aus Thon zurückgehalten werden kann.

Auch durch größere Mengen Wasser wird ein nur wenig Chlor enthaltendes Metaoxychlorid in wässriger Lösung gefällt; mit Alkohol dagegen tritt keine Fällung ein.

Ganz verschieden davon ist die durch Ammoniaklösung erzeugte Fällung, die man Metathorhydroxyd oder Metathorsäure nennen kann. Hierbei entsteht direkt ein flockiger Niederschlag, der sich leicht filtrieren und auswaschen läßt. Die so erhaltene Metathorsäure gleicht in ihrem Aussehen der gewöhnlichen Thorsäure, besitzt aber nur geringere Basizität wie letztere und absorbiert z. B. im Gegensatz zur Thorsäure kein Kohlendioxyd aus der Luft. Bei langem Stehenlassen mit Wasser geht Metathorsäure allmählich in das normale Hydroxyd über. Nach meinen Beobachtungen löst sich Metathorsäure in wenig Mineralsäure auf, aber nur dann, wenn man sorgfältig jeglichen Überschufs an Säure vermeidet, während *CLEVE* und *LOCKE* angeben, sie sei darin unlöslich, letzterer aber hinzufügt, daß sie beim Kochen damit etwas verändert werde. Wurde die Metathorsäure aus opalisierender Lösung gefällt, so liefert sie mit wenig verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure wiederum eine opalisierende Lösung, während sich die aus klarer Lösung erhaltene Metathorsäure in Säuren wiederum klar auflöst. Offenbar werden bei der Einwirkung von Säuren Hydroxylgruppen des Metathorhydroxyds durch Säureradikale ersetzt; hierdurch entsteht das entsprechende, lösliche Metaoxysulfat, Metaoxynitrat oder Metaoxychlorid, die aber durch überschüssige Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure wieder gefällt werden.

Die Versuche, durch Titration die Mengen verschiedener Säuren zu ermitteln, welche erforderlich sind, um aus der wässrigen Suspension einer bekannten Menge Metathorsäure eine klare Lösung zu erhalten, waren erfolglos. Denn nach Zusatz von etwas Säure geht die Metathorsäure immer langsamer in Lösung, und es ist

trotz heftigen Schüttelns unmöglich, einen Sättigungspunkt festzustellen. Auch die Anwendung von Indikatoren verlief ohne Resultat, da kein scharfer Übergang von neutraler zu saurer Reaktion eintritt. Ebenso ist es mir leider nicht gelungen, die Menge Säure zu bestimmen, die nötig ist, in einer klaren Lösung des Metaoxychlorids Opalescenz hervorzurufen; denn auch hier handelt es sich um keine scharfen, sondern um allmähliche Übergänge. Indessen liefs sich aus diesen Versuchen wenigstens folgendes erkennen: Ein aus chlorreichem Metaoxychlorid dargestelltes Metahydroxyd braucht mehr Säure zur Lösung, als ein aus chlorärmerem Chlorid bereitetes Produkt, und ebenso bedarf die Lösung eines chlorreicheren Metaoxychlorids mehr Säure zur Fällung, als eine chlorärmere Lösung.

Metathorsäure ist nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in Essigsäure löslich, freilich erst nach längerem Schütteln und Stehenlassen. Ein Überschufs schadet hierbei nicht, da die essigsäure Lösung durch Essigsäure selbst nicht, wohl aber durch Salzsäure gefällt wird.

Aufserst merkwürdig ist endlich das Verhalten des Metathoroxchlorids gegen Silbernitrat. Vermischt man nämlich die wässrige Lösung des Metaoxychlorids mit Silbernitratlösung, so fällt wider Erwarten kein Chlorsilber aus, sondern es entsteht nur eine mehr oder weniger starke Opalescenz von anscheinend derselben Natur, wie sie auch andere neutrale Salze hervorrufen. Die Fällung läfst sich nämlich durch Filtrierpapier nicht zurückhalten und bleibt auch beim Kochen unverändert, ohne dafs sich Chlorsilber abscheidet. Daraus folgt, dafs in der wässrigen Lösung des Metathoroxchlorids keine Chlorionen enthalten sind.

Über die wahre Natur des Metathoroxchlorids geben die beschriebenen Versuche keine weiteren Aufschlüsse. Denn wenn sich auch seine wechselnde Zusammensetzung durch die Existenz einer ganzen Anzahl von Metaoxychloriden erklären läfst, so ist doch hiermit sein eigentümliches Verhalten keineswegs aufgeklärt. Aus Versuchen über Gefrierpunktserniedrigung wässriger Lösungen des Metaoxychlorids folgt nur, dafs das Molekulargewicht sehr grofs sein mufs; die gefundenen Depressionen waren nämlich so gering, dafs es unmöglich war, auch nur annähernde Bestimmungen zu machen.

ROSENHEIM und SCHILLING<sup>1</sup> haben neuerdings gleichfalls Oxy-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 977.

chloride des Thoriums beschrieben. Dieselben bilden wasserlösliche, schön krystallisierte Körper, die Krystallwasser enthalten und somit von dem von mir untersuchten Metaoxychlorid total verschieden sind. Vielmehr stehen sie in engem Zusammenhange mit dem normalen Thoriumchlorid und können mithin als normale Oxychloride bezeichnet werden.

Indessen möchte ich es nicht unterlassen, nochmals auf die Analogie zwischen Thorium und Zinn hinzuweisen. Offenbar haben wir es bei der Metathorsäure und der Metazinnsäure mit nahe verwandten Erscheinungen zu thun. Die Isomerie der beiden Thorsäuren muß ähnlicher Natur sein, wie die bereits von BERZELIUS erkannte, aber bis auf den heutigen Tag noch so wenig ergründete Isomerie zwischen Zinnsäure und Metazinnsäure. Mögen die mitgeteilten Beobachtungen einige Beiträge zur Lösung dieser Fragen liefern!

Zum Schluß fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. RAMSAY herzlich zu danken für das große Interesse, das er an dieser Arbeit genommen, und die vielen guten Ratschläge, die er mir hierbei erteilt hat.

*University College. London.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1901.

---

## Zur Kenntnis des Praseodyms.<sup>1</sup>

Von

CARL VON SCHEELE.

In den letzten Jahren haben besonders MUTHMANN und seine Schüler mehrere neue Beiträge zur Kenntnis des Praseodyms geliefert.<sup>2</sup> Während der Arbeit mit diesem Stoffe ist MUTHMANN zu der Überzeugung gelangt, daß derselbe zusammengesetzt sei, und zwar in der von BETTENDORFF<sup>3</sup> zuerst angedeuteten Weise und er hält es für unwahrscheinlich, daß das Ergebnis BETTENDORFF's auf der Verwendung sehr verdünnter Lösungen beruhen sollte. — Daß indessen die Lösungen BETTENDORFF's sehr stark verdünnt gewesen sind, scheint mir ziemlich sicher. FORSLING<sup>4</sup> hat nämlich gezeigt, daß Praseodym ein Absorptionsband bei  $\lambda = 596.5$  besitzt, und dieses Band hätte notwendig in der Praseodymkomponente BETTEN-

<sup>1</sup> In meinen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand habe ich die Bezeichnung Praseodidym angewandt, die ja vielleicht die richtigste von den beiden Benennungen ist. Da aber kein Grund vorliegt den von dem Entdecker vorgeschlagenen Namen zu ändern, und da ferner die Benennung Praseodym immer häufiger gebraucht zu werden scheint, bin ich zu dieser Bezeichnung übergegangen.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 1718 und 32 (1899), 2653.

<sup>3</sup> *Annalen* 256 (1890), 159. Ich benutze hier die Gelegenheit, einige Irrtümer zu berichtigen, die sich leider in meine erste Abhandlung über Praseodym eingeschlichen haben. Es wurde dort behauptet (*Z. anorg. Chem.* 17, 313), daß BETTENDORFF seine spektroskopischen Untersuchungen an einer Platte des Sulfates gemacht habe. Das ist selbstredend ein Versehen, denn aus der Abhandlung BETTENDORFF's geht deutlich hervor, daß er Lösungen benutzt hat. — Daß schliesslich die Menge der Komponente des Praseodyms, welcher die Absorption in Blau zugeschrieben wurde, dieselbe in den Mutterlaugen 2 und 18 zu sein scheint, wurde als eine Eigentümlichkeit hervorgehoben; das ist doch eine Folge, die sich aus der Methode BETTENDORFF's, die Menge der absorbierenden Substanz zu bestimmen, ergibt.

<sup>4</sup> *Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akad. Handl.* 18, Nr. 10, S. 16.

DORFF's mit Absorption in Gelb vorkommen müssen. Dies ist aber gar nicht der Fall, sondern dieses Band ist von BETTENDORFF vollständig übersehen worden. FORSLING hat auch hervorgehoben,<sup>1</sup> daß dieser Umstand nur dadurch erklärt werden könne, daß BETTENDORFF bei seinen spektroskopischen Messungen zu schwache Konzentrationen benutzt hat. Hiermit hängt nun auch wahrscheinlich die Thatsache zusammen, daß die Konzentrationen der BETTENDORFF'schen Lösungen geringer waren als diejenigen (2—6 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  auf 100 ccm Lösung), für welche nach MUTHMANN's Angabe die von BETTENDORFF angewendete Methode zur Bestimmung der Menge der absorbierenden Substanz, genügend genau ist. Es ist daher nicht unmöglich, daß er, anstatt in den Mutterlaugen 2 und 18 dieselbe Menge der Substanz mit Absorption in Blau und verschiedene Mengen von der hypothetischen Substanz mit Absorption in dem gelben Felde zu haben, in Wirklichkeit verschiedene Praseodymmengen in den beiden Präparaten gehabt hat.

Wie in meiner ersten Abhandlung über Praseodym hervorgehoben wurde, bietet es keine Schwierigkeiten, ein Praseodymspektrum mit demselben Aussehen wie BETTENDORFF's Mutterlauge 18 zu bekommen. Ich fand nämlich, daß in einer Lösung von reinem Praseodymchlorid in einer 2 cm langen Schicht noch Spuren von Absorption in Gelb bei einer Konzentration von 0.18 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in 100 ccm Lösung beobachtet werden konnten. Bei einer Konzentration von 0.12 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in 100 ccm Lösung war die Absorption in Gelb vollständig verschwunden, während dagegen die Absorption in Blau sehr deutlich wahrgenommen werden konnte.

Meiner Ansicht nach darf man also füglich an der Richtigkeit der BETTENDORFF'schen Zerlegung zweifeln, solange BETTENDORFF nicht gezeigt hat, daß die Substanz in der Mutterlauge 18, in lanthan- und neodymfreiem Zustande dargestellt, entweder ein Spektrum ergibt, das mit dem BETTENDORFF'schen identisch ist, oder auch ein Spektrum, wo die Proportion zwischen den Absorptionsbändern in Gelb und Blau eine andere ist, als in den jetzt bekannten Praseodympräparaten.

MUTHMANN hebt hervor, daß BETTENDORFF Orthit, ich dagegen Monazit zur Darstellung von Praseodym angewandt habe und daß man diesen Umstand bei der Beurteilung der verschiedenen Resultate zu denen wir gekommen sind, nicht unberücksichtigt lassen dürfe.

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

Es ist freilich richtig, daß die Proportion der hypothetischen Praseodymkomponenten in diesen Mineralien eine verschiedene sein kann, das heißt, daß das eine mehr Neodym und das andere mehr Praseodym enthalten kann, aber dieselbe Fraktionierungsmethode muß doch wenigstens analoge Resultate ergeben. v. WELSBACH, SCHOTTLÄNDER und ich haben ja bei Umkrystallisation der Ammoniumdoppelnitrate keine Variation in der relativen Intensität der Praseodymbänder wahrnehmen können, und doch erscheint diese Variation bei BETTENDORFF, was mir eigentümlich scheint. Bei der jetzigen Lage dieser Frage muß man zugestehen, daß das Resultat der drei von mir ausgeführten Fraktionierungen, Umkrystallisation der Doppelnitrate, Krystallisieren des Oxalates aus Salpetersäure und Kochen des Superoxyds mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, bei denen keine Variation in den Bändern des Praseodyms beobachtet wurde, für die Einheitlichkeit des Stoffes spricht. Die Formel des Praseodymsuperoxyds  $\text{PrO}_2$  spricht ebenfalls dafür.

MUTHMANN und STÜTZEL haben auch versucht, Praseodym und Neodym mit Hilfe der Absorptionsspektren quantitativ zu bestimmen, und sie haben in Orthit und Cerit die Proportion  $\text{Nd}:\text{Pr} = 2:1$  gefunden.

In cerfreien Mischungen seltener Erden kann die Praseodymmenge nach der Menge des Sauerstoffes, der bei der Einwirkung von Säuren weggeht, auch bestimmt werden. CLEVE hat in seinem reinen Didymoxyd von 1885 diese Sauerstoffmenge durch Auflösen des Superoxyds in einer schwefelsauren Lösung von Ferroammoniumsulfat und Titrieren des unoxydierten Salzes mit Kamäleon zu 0.74 bis 0.90 Teilen Sauerstoff auf 100 Teile  $\text{Di}_2\text{O}_3$  bestimmt. In reinem Praseodymsuperoxyd, in derselben Weise wie CLEVE's Didymsuperoxyd dargestellt, habe ich bei Anwendung derselben Methode bei Bestimmung des Sauerstoffes 2.52% O oder 2.80 Teile Sauerstoff auf 100 Teile  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  gefunden. Hieraus berechnet man die Menge  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  in dem Didymoxyd von CLEVE zu 28.5%. Daß indessen die Methode nur approximativ richtig ist, geht aus meinen in dieser Weise ausgeführten Analysen von dem Praseodymsuperoxyde hervor.

Bei vergleichender Prüfung der Absorptionsbänder von CLEVE dargestellten Lösungen von Didymchlorid und von meinem Praseodymchlorid hat FORSLING gefunden, daß das Didym von CLEVE bei 30% Praseodym enthielt, ein Ergebnis, das mit dem von MUTHMANN und STÜTZEL gefundenen ziemlich gut übereinstimmt.

Eine spektroskopische Untersuchung des in meiner oben erwähnten Arbeit verwendeten Praseodymoxyds zwecks Feststellung, ob die letzten Spuren von Lanthan beseitigt waren, war damals noch nicht angestellt worden. Diese Untersuchung ist später im hiesigen physikalischen Laboratorium von dem Assistent E. ALMEN ausgeführt worden.

Das Experiment wurde so angeordnet, dafs man die Lanthan- und Praseodymspektren unmittelbar oberhalb einander erhalten, beide gleichzeitig beobachten und auferdem die Lichtstärke bei jedem unabhängig von dem anderen variieren konnte.

In der untenstehenden Tabelle sind die Wellenlängen folgender starken Lanthanlinien und dabei Bemerkungen rücksichtlich ihrer Abwesenheit oder ihres Vorkommens im Praseodymspektrum angeführt.

$\lambda =$	
518.3	Im Praseodymspektrum nicht vorkommend.
492.1—492.0	„ „ „ „
465.5	„ „ „ „
455.8	„ „ „ „
433.0	„ „ „ „
429.5	Eine äufserst nahe liegende Linie im Praseodymspektrum machte eine genaue Bestimmung über das Vorkommen oder die Abwesenheit dieser Linie nicht möglich.
428.6	Im Praseodymspektrum nicht vorkommend.
426.8	„ „ „ „
423.8	„ „ „ „

Es geht also aus dieser Untersuchung thatsächlich hervor, dafs das von mir angewandte Praseodymoxyd vollkommen frei von Lanthan war. Dafs das Oxyd von Neodym und Samarium befreit war, hatte FORSLING<sup>1</sup> schon voraus gezeigt.

Bei Verwendng der Atomgewichte O = 16.00, S = 32.00 habe ich damals das Atomgewicht dieses reinen Praseodyms = 140.40 (Durchschnittszahl) gefunden. Werden die Bestimmungen bei Verwendung der richtigen Atomgewichte O = 16.00, S = 32.06 umgerechnet, erhält man als Atomgewicht des Praseodyms:

Bestimmung 1.	140.45
„ 2.	140.58
„ 3.	140.58
„ 4.	140.53
„ 5.	140.48

Durchschnittszahl: 140.52



Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man den mittleren Fehler dieses Wertes = 0.02.

Das Atomgewicht kann also folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$140.52 \pm 0.02.$$

Es war anfänglich meine Absicht, diesen Wert durch eine Reihe neuer Bestimmungen womöglich zu bestätigen; das von JONES gleichzeitig gefundene Atomgewicht 140.46 (O = 16.00) stimmt aber mit dem meinigen so gut überein, das mir vorläufig eine neue Bestimmung nicht nötig scheint.

Die von diesem Forscher ausgesprochene Vermutung,<sup>1</sup> das der von v. WELSBACH gefundene Wert 143.6 auf einer Verwechslung der Atomgewichte von Praseodym und Neodym beruhe, dürfte wahrscheinlich das richtigste treffen.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 339.

*Upsala, Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1901.

## Über die Einwirkung der Hitze auf übermangansaures Kalium.

Von

GEORGE RUDORF, B. Sc. Lond.

Da jetzt übermangansaures Kalium sehr häufig zur Darstellung von reinem Sauerstoff benutzt wird, schien es nicht überflüssig, ein Studium über die Einwirkung der Hitze auf diesen Körper auszuführen.

Zu diesem Zweck wurde das Salz aus Wasser umkrystallisiert und getrocknet und dann in einem Mörser möglichst fein zerrieben.

Eine Röhre, aus schwerschmelzbarem Glas, wurde gewogen, ein Teil des übermangansauren Kalis eingefügt und die Röhre darauf wieder gewogen. Ein Asbeststöpsel wurde oben hineingesetzt, um irgend einen Verlust durch eventuelles Spritzen der durch die Hitze dekrepitierenden Krystalle zu vermeiden. Hierauf wurde wieder gewogen.

Eine Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen war, wurde mit Wasser gefüllt und mit der Röhre in Verbindung gebracht.

Durch das andere Loch des Gummistopfens ging ein Glasrohr, aus welchem das, durch den gebildeten Sauerstoff ausgetriebene Wasser laufen und gesammelt werden konnte. Die Röhre wurde allmählich mit einem Bunsenbrenner erhitzt und nach einigen Minuten fing der Sauerstoff an sich zu bilden und verdrängte ein entsprechendes Volum Wasser aus der Flasche.

Nachdem das Gas vollständig weggetrieben war, wurde die Wassermenge gemessen und auch die Röhre nach dem Abkühlen gewogen.

Der Verlust entsprach dem Sauerstoff und sollte mit dem Gewicht des aus der Wassermenge berechneten Sauerstoffes übereinstimmen.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

Gewicht der Röhre	= 27.9823 g
Gewicht der Röhre und übermangansaures Kalium	= 31.5732 g
Gewicht der Röhre und übermangansaures Kalium und Asbeststöpsel	= 32.1124 g
Nach dem Erhitzen	= 31.6766 g
Verlust	= 0.4358 g

Dieser Verlust ist das Gewicht des Sauerstoffes.

$$\begin{aligned}
 \text{Volumen des Wassers} &= 329.54 \text{ ccm} \\
 \text{Temperatur} = 17.85^\circ \text{ C.} \quad \text{Druck} &= 765.0 \text{ mm} \\
 \text{Dampfension des Wassers} &= 15.2 \text{ mm} \\
 \text{Volumen des Sauerstoffes bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm} \\
 &= \frac{329.54 \times 273 \times 749.8}{290.85 \times 760} = 305.16 \text{ ccm}
 \end{aligned}$$

entsprechend einem Gewicht von

$$\frac{32 \times 305.16}{22380} = 0.4358 \text{ g.}$$

Also stimmen die beiden Zahlen miteinander überein.

Der Rückstand, einschliesslich des Asbeststöpsels, wurde in destilliertes Wasser gegossen und die Röhre vorsichtig ausgespült, dann die ganze Menge längere Zeit gekocht, um das durch Erhitzen entstehende mangansaure Kalium in das übermangansaure Salz überzuführen.

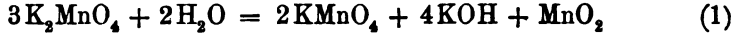
Es wurde dann durch Glaswolle filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit farblos war. Die Lösung wurde auf 500 ccm gebracht und mit N/10-Eisenammoniaksulfatlösung titriert.

10 ccm der Eisenlösung brauchte von dem Permanganat:

1.	22.01 ccm
2.	22.02 ccm
3.	22.01 ccm
4.	22.00 ccm
5.	22.01 ccm
	22.01 ccm im Mittel.

$$\text{Dies entspricht } \frac{0.03162 \times 500}{22.01} = 0.7183 \text{ g KMnO}_4.$$

Nach der Gleichung:



kann man das Permanganat leicht auf Manganat umrechnen und zwar folgt  $\frac{0.7183 \times 591.63}{316.2} = 1.344 \text{ g}$ .

Also liefern 3.5909 g  $\text{KMnO}_4$ , 1.344 g  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

Jetzt handelt es sich um das Mangandioxyd, dessen Gegenwart durch eine qualitative Prüfung auch bestätigt wurde.

Um dies zu bestimmen, wurde der Rückstand auf der Glaswolle, mit Salzsäure destilliert und das entstehende Chlor, in eine Lösung von Jodkalium eingeleitet.

Das Jod wurde dann mit N/10-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Jodlösung wurde auf 500 ccm gebraucht und 10 ccm zum Titrieren benutzt.

10 ccm brauchten (1)	7.27
(2)	7.27
(3)	7.25
(4)	7.26
(5)	7.26

Im Mittel: 7.26 ccm Natriumthiosulfatlösung.

Dies entspricht  $7.26 \times 0.0043495 = 0.031587 \text{ g MnO}_2$ .

Also in 500 ccm hatten wir Jod entsprechend 1.5793 g  $\text{MnO}_2$ .

Aber wir müssen an dieser Zahl eine Korrektur anbringen auf Grund der Bildung von  $\text{MnO}_2$ , welches nach der oberen Gleichung (1) entstanden ist.

Diese wird folgendermassen berechnet:

3 Mol. Kaliummanganat haben den gleichen Wert als 1 Mol. Mangandioxyd.

$$591.63 \text{ g} \dots\dots 86.99 \text{ g}$$

$$\text{Daher } 1.344 \text{ g entsprechend } \frac{86.99 \times 1.344}{591.63} = 0.1976 \text{ g}.$$

Infolgedessen ist das beim Erhitzen entstandene Dioxyd gleich  $1.5793 - 0.1976 = 1.3817 \text{ g}$ .

Wir sehen also, das 3.5909 g übermangansaures Kalium beim Erhitzen:

- (1) 0.4351 g Sauerstoff,
- (2) 1.344 g Kaliummanganat,
- (3) 1.3817 g Mangandioxyd liefern.

Würden diese Zahlen auf 100 g Substanz berechnet, so erhielten wir:

- (1) 12.14 % O<sub>2</sub>
- (2) 37.42 % K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>
- (3) 38.48 % MnO<sub>2</sub>.

Ein zweiter Versuch gab:

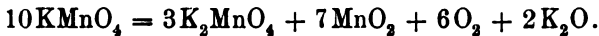
- (1) 12.13 % O<sub>2</sub>
- (2) 37.44 % K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>
- (3) 38.50 % MnO<sub>2</sub>,

also mit dem Ersten übereinstimmend.

Dividieren wir diese Zahlen durch die Mol.-Gew. der Substanzen, so folgt:

O <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
0.38	0.44	0.19

Diese sind im Verhältnis 6 : 7 : 3 zu einander, also haben wir als Gleichung:



Das Alkali wurde nicht gemessen, da dies besondere Schwierigkeiten darbieten würde.

Stellen wir jetzt die beobachteten und berechneten Werte zusammen, so haben wir folgende Tabelle:

	Ber.	Beob. I	Beob. II
Sauerstoff . . . .	12.14 %	12.14 %	12.13 %
Kaliummanganat . .	37.42 „	37.42 „	37.44 „
Mangandioxyd . . .	38.51 „	38.51 „	38.50 „
Kaliumoxyd . . . .	11.91 „	—	—

Ob die obige Gleichung die richtige ist, wird wohl viel von der Temperatur abhängen, aber bei der Temperatur der gewöhnlichen BUNSEN'sche Flamme könnte die Gleichung möglicherweise, ziemlich genau die komplizierte Reaktion ausdrücken.

Bei höheren Temperaturen würde die Reaktion sicher auf ganz anderem Wege vor sich gehen.

Ich hoffe, bald diese Versuche auf andere Weise wiederholen und die Reaktion bei verschiedenen, ziemlich weit voneinander abstehenden Temperaturen studieren zu können.

*Leipzig, physikalisch-chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1901.

## Über die Alaune des Rhodiums.

Anhang: Trennung des Rhodiums vom Iridium.

Von

A. PICCINI und L. MARINO.<sup>1</sup>

LEIDIE, sagt bei der Beschreibung des neutralen Rhodiumsulfats, das er durch Einengen der sauren Lösung zuerst auf freier Flamme, bis zur Syrupkonsistenz, dann durch Erhitzen bis zu 440°, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, dargestellt hatte, daß dasselbe weder Alaune noch krystallisierte Doppelsulfate zu geben vermag.<sup>2</sup> SEUBERT betrachtet dagegen als ein wasserfreies Natriumrhodiumalaun das Doppelsulfat  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , welches mit Krystallwasser nicht zu erhalten ist.<sup>3</sup>

Es ist uns von einem gewissen Interesse erschienen, festzustellen, ob das Rhodium im stande ist, Alaune zu liefern. Dies ist uns in der That vollkommen gelungen, wir konnten diese Körper in einfacher Weise darstellen und zwar durch Mischen und Krystallisierenlassen der schwefelsauren Lösung des gelben Rhodiumsesquioxids und der des betreffenden Alkalisulfats. Das gelbe Rhodiumsesquioxid wurde von uns aus dem nach CLAUS<sup>4</sup> hergestellten Natriumrhodiumsesquichlorid dargestellt. Die mäsig konzentrierte rote Lösung dieses Salzes wurde mit soviel einer 10%igen Kalilauge, die frei von Thonerde war, allmählich versetzt, daß die erhaltene Flüssigkeit gerade noch neutral reagierte; letztere blieb jedoch noch rhodiumhaltig und infolge dessen hellgelb gefärbt. Das so ausgefällte Rhodiumsesquihydrat, welches eine schöne hellgelbe Farbe besitzt, wird gesammelt, gewaschen und noch feucht in der Kälte

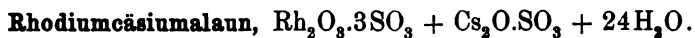
<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 107, 236.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2560.

<sup>4</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle S. 69. (Dorpat 1854).

oder bei ganz mäßiger Wärme in verdünnter Schwefelsäure (1 Vol:10) aufgelöst. Man erhält auf diese Weise eine rein hellgelbe Lösung, aus welcher durch Hinzufügen der betreffenden Alkalisulfate die verschiedenen Alaune erhalten werden können. Es muß bemerkt werden, daß das Alkalisulfat stets in ungenügender Menge vorhanden sein soll, da sonst andere von den Alaunen verschiedene Salze gebildet werden können. In Anbetracht, daß die Kalilauge nicht das gesamte Rhodiumsesquioxid aus seinen Lösungen ausfällt, haben wir im allgemeinen so viel Alkalisulfat angewandt, daß dasselbe etwa  $\frac{2}{3}$  des Rhodiumsalzes entsprach. Es ist auch vorteilhafter, daß ein gewisser Überschuss an Schwefelsäure vorhanden sei, da sich sonst basische, gelbe Sulfate abscheiden, die die Krystallabscheidungen verunreinigen. Man muß außerdem vermeiden beim Lösen des Rhodiumsesquihydrats stark zu erhitzen oder gar die Lösung zu kochen, widrigenfalls erhält man eine rotgelbe Flüssigkeit die keinen Alaun mehr zu liefern im stande ist.<sup>1</sup>



Dieser Alaun, seiner geringeren Löslichkeit wegen, kann leichter als die übrigen erhalten werden; er wurde deshalb zuerst dargestellt. Das Rhodiumsesquihydrat wurde in wenig überschüssiger Schwefelsäure (1 : 10) aufgelöst und zu der erhaltenen Flüssigkeit, die wie oben gesagt berechnete Menge Cäsiumsulfat hinzugefügt. Beim Rühren mit einem Glasstabe scheidet sich aus der Lösung ein krystallinischer Niederschlag von Rhodiumcäsiumalaun ab; man läßt ihn einige Stunden stehen, filtriert und verdampft das Filtrat im Vakuum.

Man erhält auf diese Weise eine neue Menge Alaun in gut ausgebildeten kleinen, gelben Oktaedern, welche man mit dem vorher erhaltenen krystallinischen Pulver, in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser bei 35° wieder auflöst. Die aus dieser im

---

<sup>1</sup> Die Rhodiumverbindungen  $\text{RhX}_3$  existieren in zwei Modifikationen. Seit einiger Zeit, habe ich ein gelbes krystallisiertes Rhodiumtrichlorid erhalten, welches in absolutem Alkohol äußerst leicht löslich ist. Ich behalte mir vor, dasselbe später zu beschreiben; vor der Hand möchte ich nur bemerken, daß die zwei (rote und gelbe) Rhodiumchloride in Bezug auf die elektrolytische Dissoziation ihrer Lösungen nicht mit den zwei Chromchloriden (grün und violett) zu vergleichen sind.

Vakuum eingeengten Lösung erhaltenen Krystalle sind mefbar und für die Analyse rein.

Dieser Alaun ist in der Kälte wenig löslich, sehr viel mehr in der Wärme, er löst sich aber besser als der entsprechende Thonerdealaun. Er schmilzt bei 110—111° zu einer gelbroten Flüssigkeit; beim Erhitzen im Trockenschrank verliert er nach und nach alles Wasser bleibt bei 100° hellgelb, zwischen 150 und 180° wird er gelbrot, zwischen 180 und 250° braun, indem er aber fast vollständig wasserlöslich bleibt.

Herr Prof. BARTALINI der Universität Ferrara, welcher die Güte hatte, diesen Alaun, sowie die anderen, von welchen weiter unten die Rede sein wird, krystallographisch zu untersuchen, teilt darüber folgendes mit:

„Krystallsystem: Regulär. Beobachtete Formen {111}{110}{100}. Die erste vorherrschend, {110} stets vorhanden aber mit schmalen Flächen. Honiggelbe, durchsichtige Krystalle. Größe  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  mm. Alle Flächen sind gut spiegelnd und liefern gute Messungen.

Winkel	Grenze	n	Mittel	Berechnung
(111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	109° 11' — 109° 54'	9	109° 29'	109° 28'
(111):( $\bar{1}\bar{1}1$ )	70° 20' — 70° 37'	9	70° 30'	70° 32'
(111):(110)	35° 2' — 35° 22'	12	35° 14'	35° 16'
(110):(101)	59° 59' — 60° 7'	2	60° 3'	60° 0'
(110):(100)	44° 56' — 45° 3'	3	45° 0 $\frac{1}{2}$ '	45° 0'
(111):(001)	55° 21' — 55° 22'	2	55° 21 $\frac{1}{2}$ '	54° 44'

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. An einem optischen Prisma {111}:{ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ } wurden die folgenden Brechungsexponenten bestimmt: Für mittleres Rot 1.5063, Gelb 1.5077, Grün 1.5112, Violett 1.5184.“

Das Rhodium wurde elektrolytisch bestimmt. Weniger als ein Gramm Substanz wurde im lauwarmen Wasser (10 ccm) aufgelöst und die Lösung mit einem Strome von weniger als  $\frac{1}{10}$  Amp. elektrolysiert. Das Rhodium schied sich als silberglänzender gut anhaftender Überzug auf dem kleinen Platinblech, welches als Kathode fungierte, während die Flüssigkeit sich nach wenigen Stunden entfärbte und vollkommen rhodiumfrei wurde. In dieser, eventuell filtrierten Flüssigkeit wurde entweder der Schwefelsäurerest, als Baryumsulfat oder, durch Verdampfen zur Trockene und darauf



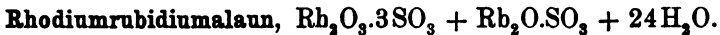
folgendes Glühen des Rückstandes, nach dem üblichen Verfahren, das Cäsium als Sulfat bestimmt. Es würde fast scheinen, daß es einfacher wäre, um das Rhodium und das Cäsium zu bestimmen, eine gewogene Quantität des Alauns stark zu glühen und dem Rückstand das Cäsiumsulfat durch Wasser zu entziehen. Dies ist aber nicht möglich, weil das Rhodiumsulfat sich auch beim starken Glühen nicht vollständig zersetzt.

Das Wasser kann aus der Gewichtsabnahme beim Erhitzen nicht bestimmt werden, weil die letzten Mengen desselben etwas Schwefelsäure mit sich führen. Wir haben deshalb die Substanz mit calciniertem Natriumcarbonat erhitzt und die Wasserdämpfe durch vorgelegte Bimsteinschwefelsäureröhren aufgefangen.

I.	0.5430 g	Substanz	gaben	0.1868 g	Wasser
II.	0.6211 g	„	„	0.2112 g	„
III.	0.8783 g	„	„	0.1399 g	Rhodium und 0.2482 g Cäsiumsulfat
IV.	0.6217 g	„	„	0.0993 g	„ „ 0.4563 g Baryumsulfat

Daraus folgt:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254	19.73	—	—	19.63	19.68
4SO <sub>3</sub>	320.24	24.84	—	—	—	25.19
Cs <sub>2</sub> O	282	21.89	—	—	22.0	—
24H <sub>2</sub> O	432.48	33.54	34.40	34.00	—	—
	1288.71	100.00				



Diesen Alaun haben wir in derselben Weise wie jenen des Cäsiums dargestellt, nur statt dem Sulfat des letzteren Metalles wurde das Rubidiumsulfat angewandt. Die Krystalle sind gelb, beständig an der Luft und löslicher als die des entsprechenden Cäsiumalauns. Sie schmelzen bei 108—109° zu einer hellroten Flüssigkeit; weiter erhitzt, verlieren sie nach und nach ihr ganzes Wasser, auch in diesem Fall führen die letzteren Mengen etwas Schwefelsäure mit sich. Prof. BARTALINI beschreibt die Krystalle wie folgt:

„Krystallsystem: Regulär. Beobachtete Formen {111} — Honiggelbe, durchsichtige Krystalle, nach einem Fleckenpaar des Oktaeders tafelförmig ausgebildet. Eine derselben ist stets treppenförmig. Alle Flächen sind gut spiegelnd und geben nur selten mehrere Bilder.

Winkel	Grenze	n	Mittel	Berechnung
(111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	109° 7' — 109° 58'	22	109° 28'	109° 28'
(111):(11 $\bar{1}$ )	70° 8' — 70° 50'	24	70° 34'	70° 32'

„Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Glasglanz. Mit einem optischen Prisma (111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) wurden die folgenden Brechungs-exponenten bestimmt; für mittleres Rot 1.4997, Gelb 1.5023, Grün 1.5056 und Violett 1.5098. Mit einem anderen Prisma wurde erhalten: Für mittleres Rot 1.4977, Gelb 1.5004, Grün 1.5036. — Andere Lichtarten gehen nicht hindurch.

Die Analyse wurde nach den oben beschriebenen Methode ausgeführt und gab folgende Resultate:

- I. 0.6690 g Substanz gaben 0.5260 g Baryumsulfat,  
 II. 0.3716 g „ „ 0.0830 g Rubidiumsulfat.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	254	21.29	—	—
4SO <sub>3</sub>	320.24	26.83	26.99	—
Rb <sub>2</sub> O	186.8	15.66	—	15.64
24H <sub>2</sub> O	432.48	36.22	—	—
	1193.52	100.00		

### Rhodiumkaliumalaun, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3SO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>O.SO<sub>3</sub> + 24H<sub>2</sub>O.

Die mit Kaliumsulfat addierte Lösung des gelben Rhodiumsulfats kann im Vakuum bis zur Syrupkonsistenz eingengt werden, ohne daß sich Krystalle abscheiden. Wird aber diese höchst konzentrierte gelbbraune Flüssigkeit bei einer unter 5° liegenden Temperatur lange Zeit gehalten, so scheiden sich gelbe Oktaeder nebst einer schmierigen Substanz, von welcher sie mechanisch getrennt werden müssen. Die so erhaltenen Krystalle sind leicht bräunlich, vielleicht weil sie nicht ganz rein sind, außerordentlich leicht löslich in Wasser und beständig an der Luft. Der geringen Menge des Materials wegen, die uns zur Verfügung stand, konnten wir von der neuen Verbindung nicht einmal die für eine quantitative Analyse nötige Quantität bereiten, wir haben uns infolgedessen mit der kristallographischen Untersuchung und dem qualitativen Nachweis der Komponenten begnügen müssen, was übrigens

wenn man auch die Bildung der Substanz berücksichtigt, vollkommen genügend ist, dieselbe als Rhodiumkaliumalaun zu charakterisieren.

Herr Prof. BARTALINI beschreibt die Krystalle wie folgt:

„Krystallsystem: Regulär. Beobachtete Formen: {111}. Braunhoniggelbe durchsichtige Krystalle; schlechtpiegelnd. Gröfse  $\frac{1}{2}$  bis 1 mm.

Winkel	Grenze	n	Mittel	Berechnung
(111):(11 $\bar{1}$ )	70° 16' — 70° 57'	8	70° 37'	70° 32'

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch. Glasglanz.“

#### Rhodiumammoniumalaun, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Dieser Alaun scheidet sich aus den Lösungen, die das gelbe Rhodiumsulfat und eine ungenügende Menge Ammoniumsulfat enthalten. Die Krystalle sind orangegelb gefärbt, sehr leicht löslich in Wasser, weniger jedoch als die entsprechende Kaliumverbindung. Die konzentrierten Lösungen sind orangegelb, die verdünnten aber gelb wie diejenigen des Cäsium- und Rubidiumalauns. Das Rhodiumammoniumalaun hat eine ausgesprochene Neigung, große Krystalle zu bilden; aus einer Lösung, die etwas mehr als 6 g Alaun enthielt, haben wir einen Oktaeder erhalten, deren Flächen etwa 1 qcm groß waren. Die Krystalle sind beständig an der Luft, schmelzen bei 102—103° vollständig zu einer braunroten Flüssigkeit, während schon bei 80° sich zu erweichen anfangen. Beim Erhitzen im Trockenschrank verlieren sie nach und nach an Gewicht und geben beim Glühen einen Rückstand von Rhodium, welches aber etwas Schwefelsäure enthält, die trotz wiederholten Behandlungen mit Ammoniumkarbonat und Erhitzen vor dem Gebläse nicht vollständig entweichen.

Herr Prof. BARTALINI giebt von den Krystallen folgende Beschreibung:

„Krystallsystem: Regulär. — Beobachtete Formen: {111}, {110}, {100?}. — Orangegelbe, durchsichtige Krystalle, teils tafelig nach (111), teils nach den drei Dimensionen gleich entwickelt. — Gröfse  $\frac{1}{2}$ —1 mm. Alle Flächen sind ziemlich gut spiegelnd, nur die des Würfels sind so klein und unvollkommen, daß sie kein Bild liefern.

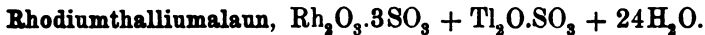
Winkel	Grenzen	n	Mittel	Berechnung
(111):(110)	35° 3' — 35° 26'	17	35° 14'	35° 16'
(111):(11 $\bar{1}$ )	70° 26' — 70° 50'	14	70° 35'	70° 32'
(111):( $\bar{1}\bar{1}$ 1)	109° 12' — 109° 52'	16	109° 28 $\frac{1}{2}$ '	109° 28'
(110):(1 $\bar{1}$ 0)	89° 54' — 90° 7'	12	90° 0'	90°
(111):( $\bar{1}$ 10)	89° 59' — 90° 3'	3	90° 1'	90°
(110):(101)	59° 58' — 59° 59 $\frac{1}{2}$ '	3	59° 59'	60°

„Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch. Glasglanz. — An einem optischen Prisma (111):(1 $\bar{1}\bar{1}$ ) wurden die folgenden Brechungsindices bestimmt: Für mittleres Rot 1.5073; Gelb 1.5103; Grün 1.5150. Keine andere Lichtart geht hindurch.“

Das Rhodium wurde elektrolytisch bestimmt und in der Flüssigkeit, aus welcher es ausgeschieden war, wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.

1. 0.5500 g Substanz gaben 0.1052 g Rhodium und 0.1679 g SO<sub>3</sub>
2. 0.3814 g „ „ 0.0688 g „ „ 0.1015 g SO<sub>3</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.01	23.6	23.73
4SO <sub>3</sub>	30.24	30.52	30.62
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	4.92	—	—
24H <sub>2</sub> O	40.83	—	—
	100.00		



Die Darstellung dieses Alauns bietet, in Vergleich mit den anderen, einige Schwierigkeiten und zwar aus verschiedenen Gründen, unter welchen die geringe Löslichkeit in der Kälte des Thallosulfats und die Leichtigkeit, mit welcher das letztere mit dem Rhodiumsulfat andere, von dem Alaun verschiedene Verbindungen liefert, besonders zu erwähnen sind. Außerdem kommt noch der Umstand hinzu, daß das Alaun sich nur aus ganz konzentrierten Lösungen abscheidet. Das Verfahren, welches uns die besten Resultate geliefert hat, ist kurz das folgende. Man löst das Rhodiumsesquihydrat nach und nach in Schwefelsäure (1:10) auf, indem man so viel von letzterer anwendet, daß etwa  $\frac{1}{5}$  mehr als nötig anwesend sei, fügt alsdann zu der bei 30° erwärmten Flüssigkeit eine gesättigte lauwarme Lösung von Thallosulfat hinzu, und zwar in solcher Menge, daß das darin ge-

löste Salz etwa  $\frac{1}{4}$  weniger des berechneten Quantums entspricht. Die Flüssigkeit wird, wenn nötig, filtriert und im Vakuum bei niedriger Temperatur eingeeengt.

Dieser Umstand begünstigt sehr die Alaunbildung. Man trennt die zuerst gebildeten Krystalle ab, stellt die Mutterlauge in einem diesmal nicht evakuierten Exsiccator und trennt die von neuem abgeschiedenen Krystalle wieder ab. Die Produkte der beiden Krystallisationen werden gut zwischen Fließpapier abgepresst, sorgfältig ausgelesen, pulverisiert und in möglichst wenig, bei  $30^{\circ}$  erwärmtem und mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser aufgelöst.

Die Lösung, die sehr konzentriert sein soll, wird in einen nicht evakuierten Exsiccator gestellt und liefert in der Regel messbare, durchsichtige Krystalle. Falls das Produkt noch nicht ganz rein erscheinen würde, so kann es bei Innehaltung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln von neuem krystallisiert werden.

Die zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle sind im Anfang an der Luft beständig, nur nach einer gewissen Zeit bedecken sie sich mit einem weißlichen Pulver. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Prof. BARTALINI beschreibt sie wie folgt:

„Krystallsystem: Regulär. — Beobachtete Formen:  $\{111\}$   $\{110\}$ . Honiggelbe, durchsichtige Krystalle, tafelig nach  $(111)$  ausgebildet. — Größe  $\frac{1}{4}$ —1 mm. Fast alle Flächen geben mehrere Bilder;  $\{111\}$  vorherrschend,  $\{110\}$  selten.

Winkel	Grenze	$n$	Mittel	Berechnung
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$70^{\circ} 13' - 70^{\circ} 49'$	12	$70^{\circ} 29'$	$70^{\circ} 32'$
$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$109^{\circ} 16' - 109^{\circ} 44'$	11	$109^{\circ} 30'$	$109^{\circ} 28'$
$(110):(110)$	$35^{\circ} 13' - 35^{\circ} 18'$	4	$35^{\circ} 15'$	$35^{\circ} 16'$

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch. — Glasglanz. An einem unvollkommenen optischen Prisma  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  wurden die folgenden Brechungsindices bestimmt: Für mittleres Rot 1.5458, Gelb 1.5480, Grün 1.5490.“

Die geringe Quantität reines Salz, die uns zur Verfügung stand, hat uns nur erlaubt, eine Wasserbestimmung auszuführen; wir glauben jedoch, daß diese einzige quantitative Bestimmung nebst den qualitativen Prüfungen, der krystallographischen Untersuchung und der Art der Bildung völlig genügen, um das Salz genau zu charakterisieren.

0.5628 g Substanz gaben 0.1732 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O 30.22	30.77

Die beschriebene Alaunreihe ist wegen der mehr oder weniger tiefen gelben Färbung, der Durchsichtigkeit und dem großen Glanz sehr schön und charakteristisch. Ihre Löslichkeit ist im Vergleich zu den Alaunen der Thonerde und der anderen Sesquioxyde viel größer; die Lösungen sind wie die Krystalle mehr oder weniger tief gelb gefärbt. Leider hat uns die beschränkte Quantität des Materials, über welches wir verfügen konnten, und die Schwierigkeiten, denen wir bei der Reinigung der verschiedenen Alaune begegneten, nicht erlaubt, ihre vollständige physikalische Untersuchung durchzuführen, welche interessant gewesen wäre, weil sie uns eine nähere Vergleichung mit anderen Alaunreihen gestattet hätte.

Es ist dies, das erste Beispiel eines Metalles der Platingruppe, welches im stande ist, Alaune zu liefern, und gleichzeitig eine neue Bestätigung, wie groß der Einfluss der Verbindungsform beim Hervortreten von Analogien unter den verschiedensten Elementen (Al, Ga, In, Je, Mn, Cr, Ti, V, Rh) ist. Das Beispiel ist um so mehr lehrreich, da es eine neue und interessante Analogie zwischen Rhodium und Kobalt feststellt und ein neues Argument herbeiführt, um dem letzteren die von MENDELEJEFF bezeichnete Stellung im periodischen System noch weiter zu erhalten, bis wenigstens die höchst delikate Frage nach der genauen Größe seines Atomgewichtes erledigt ist, über welche die Meinungen der in der letzten Zeit sich damit beschäftigten Chemiker auseinandergehen.

Würde man dagegen annehmen, daß das niedrige Homolog des Rhodiums, anstatt des Kobalts, das Nickel sei, so hätte man, daß nicht einmal die gleiche Verbindungsform diejenigen Analogien hervorrufen würde, die man unter vielen heterologen Elementen beobachtet, da, wie bekannt, das Nickelsesquioxid Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht nur keine Alaune, sondern überhaupt keine salzartigen Verbindungen liefert.

Es ist wahrscheinlich, daß auch das Iridiumssequioxid im stande sei, Alaune zu bilden, wir behalten uns vor darüber weiter zu forschen.

Zum Schlufs möchten wir Herrn Prof. BALBIANO in Rom unseren verbindlichsten Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns das zu den beschriebenen Versuchen verwendete kostbare Material zur Verfügung gestellt hat.

### Anhang.

Bekanntlich erhält man, wenn die Rhodiumverbindungen iridiumhaltig sind, beim Fällen mit Kalilauge unter den gewöhnlichen Umständen das Rhodium als Sesquioxyd und das Iridium als Bioxydhydrat. Wenn das Iridium in einer gewissen Quantität anwesend ist, so kann man sogar seine Anwesenheit aus der Farbe der Fällung ersehen. Löst man nun den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf und fügt zu der Lösung Cäsiumsulfat hinzu, so erhält man, wie wir gesehen haben, den Cäsiumrhodiumalaun, welches, besonders in der Kälte, sehr wenig löslich ist. Wir können auf diese Weise aus der Flüssigkeit die größte Menge des Rhodiums abscheiden, und wenn wir durch Umkrystallisieren, das Alaun von der eingeschlossenen Mutterlauge befreien, so erhalten wir dasselbe vollkommen iridiumfrei, da Iridium in der Verbindungsform  $\text{IrX}_4$  keinen Alaun zu liefern vermag. Andererseits kann man aus der wässrigen Lösung des Cäsiumrhodiumalauns durch Elektrolyse das metallische Rhodium leicht abscheiden; zuerst setzt sich letzteres auf der Platinelektrode als fest anhaftender Überzug ab, mit der Vermehrung aber des abgeschiedenen Metalles und wenn der Strom gut reguliert wird, bildet sich dann ein dünnes Metallblatt, welches sich durch zweckmäßiges Biegen der Elektrode leicht von dieser abtrennen läßt.

In der Flüssigkeit, aus welcher man das Rhodium abgeschieden hat, bleibt nebst der Schwefelsäure das Cäsiumsulfat zurück, das man ohne Verlust für die Bildung einer neuen Quantität von Alaun anwenden kann.

Dieses Reinigungsverfahren des Rhodiums wurde von uns beim Arbeiten im kleinern sehr einfach und treffend befunden; wir sind der Meinung, daß das Rhodiumcäsiumalaun zur Trennung des Rhodiums nicht nur vom Iridium, aber auch von anderen Metallen der Platingruppe mit Erfolg angewendet werden kann und somit dem Chemiker eine lange Reihe von schweren Operationen sparen.

*Florenz, Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium des Istituto superiore.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1901.

---

## Notiz über eine Methode zum Nachweise von freiem Phosphor.

Von

P. MUCKERJI, B. Sc., Prof. d. Chemie am Presidency College, Calcutta.<sup>1</sup>

In ROSCOE's „Treatise on Chemistry“ und in WATT's „Dictionary of Chemistry“ findet sich die folgende Angabe: „Phosphor vereinigt sich nicht direkt mit Wasserstoff“.

Das Prinzip, welches in der hier beschriebenen Untersuchung zum Nachweise freien Phosphors benutzt wird, ist die Phosphoreszenz von Phosphordämpfen, welche mit Wasserstoff verdünnt sind.

Der zur Ausführung des Nachweises dienende **Apparat** besteht aus einer WOULFF'schen Flasche mit drei Hälsen, in deren mittlerem mittels eines Korkes ein Rohr von etwa 11 Zoll Länge und  $\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser angebracht ist, dessen oberes Ende mit einem Kork verschlossen wird. Der eine seitliche Hals trägt einen Sicherheitstrichter mit langem Rohr, und der andere ist mit einem Gasableitungsrohre versehen. Die Röhre des Sicherheitstrichters taucht in die Flüssigkeit ein; das mittlere Rohr und der Gasauslaß reichen nur bis in den oberen Teil der Flasche. Das Rohr in dem mittleren Flaschenhals wird etwas lose eingesetzt; so daß geringe Mengen Luft in die Flasche eintreten können. Trichter und Gasauslaßrohr sind luftdicht befestigt. Der Inhalt der Flasche beträgt etwa einen Liter oder etwas weniger.

An Stelle des beschriebenen Apparates wurde bei der vorliegenden Untersuchung zeitweise eine etwas einfachere Konstruktion verwendet, bestehend aus einem kleinen Kolben von ca. 184 ccm Inhalt, der mit einem Hahntrichter und mit einem Gasauslaß versehen war.

Zur Ausführung des Nachweises beschildet man die Flasche mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und beobachtet dann das

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.



ausströmende Gas. Falls man in diesem in einem dunklen Raume keine Phosphorescenz bemerkt, sind die benutzten Materialien frei von ungebundenem Phosphor. Man wartet nun, bis die Flasche durch die Reaktion zwischen dem Zink und der Schwefelsäure sich so weit erwärmt hat, daß man sie kaum noch berühren kann, d. h. bis die Flüssigkeit eine Temperatur von ca. 60—70° C. und das entwickelte Gas eine solche von 45—50° C. angenommen hat, und dann entfernt man den Kork von dem durch den mittleren Hals gehenden Rohre und führt durch dieses die auf freien Phosphor zu prüfende Substanz in die Flasche ein; hierauf schließt man das Rohr wieder durch den Stopfen. Wenn ein Gemisch organischer Substanzen auf freien Phosphor zu prüfen ist, so kann man es entweder durch den Trichter oder noch zweckmäßiger durch den Flaschenhals, der den Gasauslaß trägt, einführen; der letztere wird nach der Einführung der Substanz schnell wieder an Ort und Stelle gebracht. — Bald nachdem der freie Phosphor in die Flasche eingeführt ist, sieht man in einem dunklen Raume an dem ausströmenden Gase eine Leuchterscheinung und eine Lichtgarbe schießt aus dem Gasauslaß heraus; auch die Flüssigkeit in der Flasche leuchtet; dann und wann sieht man auch leuchtende Flammen auftreten. Wenn man nun den Stopfen am oberen Ende des mittleren Rohres entfernt, so sinkt die Leuchterscheinung durch den Gasauslaß nach unten und nunmehr phosphoresziert das Gas, welches oben aus dem Mittelrohr ausströmt. Setzt man den Stopfen wieder auf, so tritt das Leuchten wieder am Gasauslaß ein. Wenn man den Stopfen abwechselnd fortnimmt und wieder aufsetzt, kann man das Leuchten ganz nach Belieben durch das Gasauslaßrohr abwärts und aufwärts steigen lassen. (Bei der zweiten Form des geschilderten Apparates ist es nur notwendig, das Küken des Trichterhahns zu entfernen und wieder einzusetzen, um die Phosphorescenz abwechselnd am Trichter und am Gasauslaß beobachten zu können).

Wenn die Glüherscheinung schwächer wird, ist es nur notwendig, frische verdünnte Schwefelsäure und etwas Platinchlorid in die Flasche zu bringen.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit dieses Nachweises wurden die folgenden Versuche ausgeführt: 7 mg Phosphor wurden in zwei größere und zwei kleinere Stücke geschnitten und eines der letzteren von ungefähr 1.5 mg in den Apparat (zweite Form) gebracht; es konnten die oben beschriebenen Erscheinungen beobachtet werden. Nach einer halben Stunde wurde das Zink zwei- oder drei-

mal abgewaschen und in dem Kolben unter Wasser aufbewahrt. 24 Stunden später zeigte dieses Zink ohne weiteren Zusatz von Phosphor wieder die Leuchterscheinung am Gasauslaß und am Trichter.

Bei einem anderen Versuche wurde die erste Form des Apparates benutzt; der Inhalt der Flasche betrug etwas mehr als 1 l. Der Apparat wurde zunächst mit 112 g Zink, 250 ccm Säure und Wasser und 30 ccm Milch beschickt; sodann wurden noch 2 mg Phosphor hinzugefügt. Gasauslaß, sowie Mittelrohr leuchteten in der beschriebenen Weise. Es mag hier bemerkt werden, daß nach FRESENTUS' Feststellung der MITSCHERLICH'sche Phosphornachweis nur noch möglich ist, wenn in 150 g des zu untersuchenden Gemisches 1.5 mg Phosphor vorhanden sind; der zweite der oben beschriebenen Versuche zeigt, daß die vorliegende Methode mindestens so genau ist, wie die MITSCHERLICH'sche.

Bemerkungen über das Verfahren. Die Anwendung von naszierendem Wasserstoff als Hilfsmittel zum Nachweise von Phosphor ist nicht neu. VALENTINE erwähnt sie in seiner qualitativen Analyse. Seine Methode ist aber mit der hier beschriebenen nicht identisch; denn er beobachtet den grünen Flammenkern nach dem Anzünden des Wasserstoffstrahles, außerdem beobachtet er nicht im Dunkelraum und benutzt den MARSH'schen Apparat. Seine Probe zeigt nicht allein freien Phosphor an, sondern auch Phosphide, Phosphite und Hypophosphite, weil diese sämtlichen Körper unter der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, d. h. von Zink und Schwefelsäure einen grünen Kern in der Wasserstoffflamme erzeugen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß das hier beschriebene Verfahren nicht dem BLONDLOT-DUSSARD'schen entspricht, da der Wasserstoff nicht angezündet wird und da man eine andere Erscheinung beobachtet als den grünen Kern des brennenden Wasserstoffs.

Das bei der vorliegenden Methode zur Beobachtung gelangende Phänomen hat große Ähnlichkeit mit dem von CROOKES in seinen „Select methods“ (3. Auflage) auf Seite 489 beschriebenen. CROOKES benutzt jedoch einen etwas komplizierten Destillier- und Kondensationsapparat, außerdem verwendet er zur Destillation des Phosphors einen Brenner: hierdurch wieder wird man gezwungen, Vorkehrungen zu treffen, daß das vom Brenner ausgehende Licht nicht die Beobachtung der Leuchterscheinung stört. Außerdem kann bei CROOKES die Phosphoreszenzerscheinung nicht reguliert bzw. kon-

trolliert werden. Der oben beschriebene Apparat dagegen ist einfach; zum Erhitzen ist kein Brenner erforderlich und es wird deswegen nicht nötig, durch besondere Vorkehrungen dafür zu sorgen, daß Störungen durch reflektiertes Licht vom Brenner vermieden werden. Außerdem kann man bei der vorliegenden Methode nach Belieben sehr leicht die Leuchterscheinung auf- und abwärts steigen lassen. Schliesslich besteht hier keine Explosionsgefahr, denn da der Wasserstoff dauernd entwickelt wird, so kann selbst wenn beim Öffnen des Mittelrohres durch den Gasauslaß Luft eingesaugt wird, niemals eine grössere Quantität derselben eintreten. Es ist mit der vorliegenden Methode nicht nur möglich den Phosphor nachzuweisen, sondern man kann ihn auch quantitativ bestimmen, wenn man die entweichenden Dämpfe in eine Silbernitratlösung einleitet.

Nachdem die genauen Versuchsbedingungen für die beschriebene Methode zum Nachweis des Phosphors festgelegt waren, wurde noch der Einfluß einer ganzen Reihe von Substanzen auf die Leuchterscheinung untersucht. Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den Angaben von CROOKES und anderen über MITSCHERLICH'S Methode, so ergibt sich, daß der hier beschriebene Nachweis dem MITSCHERLICH'schen überlegen ist, wie auch aus dem Folgenden hervorgeht. — Zunächst ist zu bemerken, daß das gewöhnliche käufliche Zink benutzt wurde, welches Phosphor in gebundener Form und auch Arsen enthielt. Der Wasserstoff, den es mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte, gab eine Flamme mit grünem Kern, zeigte aber ohne Zusatz von freiem Phosphor keine Leuchterscheinung. Es ist also nicht notwendig, zum Nachweise von Phosphor reines Zink zu verwenden.

Man könnte vorschlagen, an Stelle des naszierenden Wasserstoffs für die zweite Form des beschriebenen Apparates Dampf anzuwenden. Gegen die Anwendung von Dampf spricht aber der Umstand, daß dann die Leuchterscheinung nicht so gut kontrollierbar ist wie bei Wasserstoff und daß außerdem die Möglichkeit einer Explosion vorliegt, wenn nach Entfernung des Brenners Luft angesaugt und der Apparat dann wieder erhitzt wird. Die Explosionsgefahr wird wesentlich erhöht in Gegenwart von Schwefel, Phosphorwasserstoff, sowie von Jod, Schwefelwasserstoff, Äther u. s. w.; naszierender Wasserstoff ist also entschieden vorzuziehen, wie sich auch weiterhin ergibt. Beim Kochen von Phosphor mit einer komplizierten wässrigen Lösung — deren Siedepunkt oberhalb

100° liegt — kann außerdem ein Teil des Phosphors durch Wasser oder andere Körper oxydiert und dadurch der Verflüchtigung entzogen werden.

Wie bereits angegeben, ist es möglich, den Nachweis des Phosphors nach der vorliegenden Methode auch in Gegenwart einer Reihe von Körpern auszuführen, welche bei den älteren Methoden den Nachweis verhinderten. Milch, gekochter Reis, Mehl und Kieselsäure, welche alle nicht zur letzteren Kategorie gehören, wurden geprüft; man konnte das Glühen nach dem Phosphorzusatz sowohl am Gasauslaß als auch am Mittelrohr beobachten. Eine frisch bereitete und durch Filtrieren von Phosphorpartikeln befreite Lösung von Natrium- bzw. Kaliumhypophosphit zeigte keine Leuchterscheinung, obgleich offenbar Phosphorwasserstoff entwickelt wurde, da das entweichende Gas mit grünem Flammenkern brannte; das Leuchten zeigte sich aber sogleich nach Zusatz einer ganz geringen Phosphormenge. Phosphorwasserstoff stört also die zu beobachtende Erscheinung nicht. — Wie die Hypophosphite verhielt sich auch Natriumphosphit, welches zwar Phosphorwasserstoff entwickelte, aber kein Leuchten zeigte. Nitrose Dämpfe sollen das Leuchten des Phosphors verhindern, bei dieser Methode jedoch wurde gefunden, daß Nitrate, allein oder mit Chloriden gemischt, den Nachweis des Phosphors nicht beeinträchtigen. — Es wurde auch Senföl untersucht, welches gleichfalls das Leuchten nicht störte; der Gasauslaß wurde zwar nach einiger Zeit durch eine weißliche ölige Masse fast verstopft, in dem Trichter (der zweiten Form des Apparates) aber zeigte sich das gewöhnliche Leuchten. Das Gas entzündete sich nicht und explodierte auch nicht.

Nach früheren Angaben sollen Schwefelwasserstoff und Jod das Leuchten des Phosphors ganz oder doch wenigstens zum Teil verhindern; nach dem hier beschriebenen Verfahren dagegen sind die Resultate auch bei Gegenwart dieser Körper zufriedenstellend. Bei einem Versuch wurden 10 ccm einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium in drei Portionen in den Apparat eingeführt; das Leuchten konnte in der gewöhnlichen Weise beobachtet werden und das ausströmende Gas färbte Stärkepapier nicht sichtlich. Bei einem anderen Versuche wurden  $4\frac{1}{2}$  g Ferrosulfid in zwei Portionen eingetragen, außerdem wurden 3 mg Phosphor benutzt; sowohl am Gasauslaß wie auch am Trichter konnte das Leuchten beobachtet werden; beim Einsetzen eines neuen Gasauslasses zeigte es sich auch in diesem. — Untersucht wurden ferner Äther, Alkohol und

Terpentinöl. Das letztere verhinderte das Leuchten sofort; doch kann dieser Störung, wenigstens für die vorliegende Methode, leicht abgeholfen werden. Ein Stück Phosphor von ca. 2 mg wurde in gekochten Reis gebracht, der dann mit 2.5 ccm Terpentinöl und etwas Wasser versetzt und hierauf durchgeschüttelt wurde. Sodann wurde das Terpentin nach abermaligem Zusatz von Wasser durch Dekantieren wieder entfernt; die Mischung wurde (durch Dekantieren) zuerst mit Alkohol und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Sie enthielt offenbar noch Spuren von Terpentinöl, doch konnte man nach dem Einführen desselben in den Wasserstoffentwicklungsapparat sofort das Leuchten erkennen. Auch beim späteren Zusatz von 5 ccm Alkohol dauerte es am Gasauslass fort und konnte auch am Mittelrohr beobachtet werden, wenngleich etwas weniger hell. — Äther beeinträchtigt die Leuchterscheinung ebenso wie Terpentinöl, nur mit dem Unterschiede, daß das Leuchten nach einiger Zeit bei Zusatz eines frischen Stückes Phosphor beginnt.

Es ist noch zu bemerken, daß es zweckmäfsig ist, das benutzte Gefäß nach dem Versuch vollständig mit Wasser zu füllen, bevor man es an der Luft öffnet.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, daß die vorliegende Methode einen sehr einfachen Nachweis von freiem Phosphor in Speisen und bei Vergiftungen gestattet. Der zu verwendende Apparat ist einfach; Zink und Schwefelsäure kann man sich in jeder Stadt verschaffen.

Die Leuchterscheinung ist sehr deutlich zu sehen und kann nicht verkannt werden, besonders da keine andere Lichtquelle anzuwenden ist. Ausserdem aber bringen eine Reihe von Substanzen, die das Leuchten des Phosphors nach den älteren Methoden verhindern, hier keine Störung hervor.

Mein Assistent Herr HARIDAS SAHA, M. A. hat mich bei der Ausführung dieser Versuche vortrefflich unterstützt.

*Calcutta, Presidency College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1901.

---

## Bücherschau.

---

**Thermodynamik und Kinetik der Körper**, von Prof. Dr. B. WEINSTEIN.  
Erster Band: Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. 484 Seiten mit eingedruckten Abbildungen. Preis 12 M. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1901.)

Bislang gab es kein vollständiges Lehrbuch der neueren Thermodynamik, denn die bisherigen, den Gegenstand behandelnde Werke umfaßten immer nur beschränkte Gebiete. Diesem Mangel soll das vorliegende Buch abhelfen, das Thermodynamik und Kinetik, beide so weit durcheinander gearbeitet als es möglich war, zur Darstellung bringt. Der Verfasser ist bemüht gewesen, möglichst ohne Voreingenommenheit die verschiedenen Lehren und Richtungen in der Wissenschaft zur Darstellung zu bringen, Theorie und Erfahrung gleich sorgfältig zu behandeln. — Ein Urteil über das Gebotene steht dem Referenten nicht zu.

*F. W. Küster.*

**Anleitung zur chemisch-technischen Analyse**. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studierende, Chemiker, Hüttenleute, Techniker u. s. w., von Dr. FELIX B. AHRENS, Professor an der Universität Breslau. 446 Seiten mit 87 Abbildungen. Preis 9 M. (Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1901.)

Der Verfasser hat die üblichsten und nach seiner Ansicht zuverlässigsten Methoden zusammengestellt, welche bei der Analyse der technisch-wichtigen Stoffe Anwendung finden. Es wäre wohl zweckmäßig gewesen, wenn bei den einzelnen Methoden angegeben worden wäre, welchen Grad von Genauigkeit ein normaler Analytiker mit den fraglichen Methoden im Durchschnitt erreicht, denn darauf kommt, wie der Verfasser im Vorwort ganz richtig hervorhebt, gerade in der Technik oft ungeheuer viel an, und gerade darüber sind oft die unzutreffendsten Vorstellungen verbreitet. S<

werden z. B. bei der Zinkblende-Analyse auf S. 70 ff. zur Bestimmung des Zinks als Hauptmethoden die Titrations nach SCHAFFNER und FAHLBERG aufgeführt, während nur nebenbei erwähnt wird, daß auf einigen schlesischen Hütten das Zink als Schwefelzink gewogen werde. In dem der Leitung des Referenten unterstellten Königlichen Betriebslaboratorium zu Clausthal werden jährlich weit über 500 Zinkbestimmungen ausgeführt, und zwar ausnahmslos durch Wägung des Schwefelzinks. Alle Analysen werden doppelt, und zwar von zwei verschiedenen Chemikern ganz unabhängig, ausgeführt; die Abweichungen bleiben hierbei meist unter 0.1 %, Differenzen von 0.2 % kommen wohl überhaupt nicht vor. Die nach den oben genannten Methoden titrimetrisch ausgeführten Zinkbestimmungen aber weisen oft Differenzen von  $\frac{1}{2}$  % und mehr auf, das sind aber Unsicherheiten, die unzulässig groß sind. Das Zink wird deshalb in Clausthal nur ganz ausnahmsweise titrimetrisch nach der SCHAFFNER'schen Methode bestimmt, wenn eine möglichst schnelle Analyse erforderlich ist, an deren Genauigkeit allzugroße Anforderungen nicht gestellt werden. — Der Verfasser würde sich deshalb ein großes Verdienst erwerben, wenn er bei einer Neuauflage seines Buches Angaben über die Genauigkeit machte, welche mit den beschriebenen Analysenmethoden durchschnittlich erreicht wird. Auch der Altmeister FRESenius pflegte dies zu thun.

*F. W. Küster.*

**Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1900.** Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Hofrat Dr. JOSEF MARIA EDER, Direktor der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien. 14. Jahrgang. 780 Seiten mit 260 Abbildungen im Texte und 34 Kunstbeilagen. Preis 8 M. (Halle, WILHELM KNAPP, 1900.)

Das Jahrbuch der Photographie von EDER ist viel zu bekannt und zu verbreitet, als daß es noch einer empfehlenden Besprechung bedürfte. Es wird auch ohne eine solche die verdiente Beachtung von Seiten eines Jeden finden, der sich für Photographie und Reproduktionstechnik interessiert. Für den Fachmann ist es ja ganz unentbehrlich, aber auch jeder Dilettant, der es mit der Beschäftigung seiner Mußestunden irgend ernst meint, wird sich den stattlichen Band beschaffen, der ihm eine unerschöpfliche Quelle der Anregung und Belehrung sein wird, zumal die Anschaffung durch den für das Gebotene unverhältnismäßig niedrigen Preis so außerordentlich erleichtert ist. — Der vorliegende, mit gewohnter Pünktlichkeit erschienene Band des Jahrbuches bringt bis Seite 458 eine große Zahl wertvoller Originalbeiträge, auf Seite 459—696 befinden sich die Berichte über die Fortschritte, welche Photographie und Reproduktionstechnik im hinter uns liegenden Jahre gemacht haben. Die dann folgen-

den 60 Seiten besprechen die Patente und die Litteratur, welche auf das behandelte Gebiet Bezug haben. Den Schluß machen die 34 trefflichen Kunstbeilagen und eine große Anzahl von Inseraten. *F. W. Küster.*

**Repetitorium der Chemie**, mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich“ und anderer Pharmakopöen namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmaceuten bearbeitet von Dr. CARL ARNOLD, Professor der Chemie an der Königlichen Thierärztlichen Hochschule in Hannover. Zehnte, verbesserte und ergänzte Auflage. 606 Seiten. (Hamburg und Leipzig, LEOP. VOSS, 1900.)

Das bekannte „Repetitorium“ ARNOLD's hat in den letzten neun Jahren sieben Auflagen erlebt. Das ist sicher der beste Beweis dafür, daß es den Anforderungen der Kreise entspricht, für die es geschrieben ist. Es genügt deshalb, hier auf das Erscheinen der zehnten Auflage hingewiesen zu haben. Dieselbe weist der vom vorigen Jahre gegenüber wieder zahlreiche Umarbeitungen und Ergänzungen auf, namentlich wurden hierbei die neueren Arzneimittel und die physiologische Chemie ausführlichst berücksichtigt. *F. W. Küster.*

---



# Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Kobalts.

Von

ERWIN HÜTTNER.

## Einleitung.

Fast alle Elemente besitzen die Fähigkeit, mit Sauerstoff Verbindungen einzugehen, Oxyde zu bilden, und es ist das Kapitel der Chemie, das sich mit dem Studium dieser Oxyde befaßt, nicht nur eines der interessantesten, sondern auch der wichtigsten Abschnitte dieser Wissenschaft.

Überblickt man alle Oxydformen der Elemente, die wirklich beobachteten, sowie diejenigen, von denen nur entsprechende Hydroxyde oder Salze bekannt sind, so gewahrt man da zunächst eine große Mannigfaltigkeit in den Mengenverhältnissen, in denen das betreffende Element mit dem Sauerstoff zusammentritt. Bald aber finden sich gewisse Gruppen von Sauerstoffverbindungen, die durch die Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften als zusammengehörig betrachtet werden können, und zwar sind das die Oxyde solcher Elemente, die auch sonst vermöge anderer Kennzeichen als verwandt bezeichnet werden.

Eine solche stark ausgeprägte Ähnlichkeit der Oxyde, sowie auch des übrigen chemischen Charakters findet sich z. B. beim Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel, und es haben ja mit Bezug darauf diese Elemente eine entsprechende Stellung im „natürlichen System“ gefunden.

Die genannten Elemente bilden Oxyde von der Zusammensetzung  $RO$ , die die Tendenz haben, in höhere Oxydationsstufen überzugehen, und es genügt oft schon die Berührung mit der Luft, um dies zu bewerkstelligen.

Auch Sesquioxyde von der Formel  $R_2O_3$  sind bekannt; außerdem bilden einige dieser Metalle, wie z. B. das Eisen, Kobalt und

Mangan noch höhere Oxydationsstufen; den höchsten Sauerstoffgehalt weist die Übermangansäure auf, deren Anhydrid der Formel  $Mn_2O_7$  entspricht.

Von den Oxyden der Elemente der Eisengruppe sei nun in der vorliegenden Arbeit besonders den Kobaltoxyden die Aufmerksamkeit zugewendet.

### Die Kobaltoxyde. Litteraturübersicht.

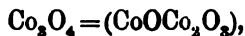
Am besten bekannt sind zwei Oxyde des Kobalts:<sup>1</sup>

1. das Kobaltoxydul  $CoO$  und

2. das Kobaltoxyd  $Co_2O_3$ ,

die wieder in einer größeren Zahl von Hydroxyden existieren.

Als Verbindungen dieser beiden Oxyde kann man die verschiedenen Oxyduloxyde ansehen



die auch oft gewässert vorkommen.

Weniger genau unterrichtet ist man über die höheren Kobaltoxyde, nämlich über das Kobaltdioxyd und die nur in ihren Salzen bekannte Kobaltsäure.

#### 1. Kobaltoxydul.

Das Kobaltoxydul wird als olivgrünes Pulver durch Erhitzen von Kobaltoxydulhydrat oder kohlen-saurem Kobaltoxydul bei Luftabschluss in einer Röhre erhalten (WINKELBLECH, BERTZ),<sup>2</sup> oder man glüht das reduzierte pulverige Metall im offenen Platintiegel (WINKELBLECH); derselbe erhielt es auch durch Überleiten von Wasserstoff über das in einer Glaskugel im Quecksilberbad nicht über  $350^\circ C.$  erhitzte Kobaltoxydulhydrat. SCHWARZENBERG<sup>3</sup> stellte es dar durch Glühen von Kobaltchlorür im Wasserdampf. — Nach DESPRETZ und nach REGNAULT<sup>4</sup> entsteht es auch durch Glühen von

<sup>1</sup> Die beiden Oxyde wurden früher auch Kobaltoxyd und Superoxyd genannt, doch hat WINKELBLECH diese Bezeichnungen zweckmäßig in die obengenannten angeführt umgeändert.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 61, 472.

<sup>3</sup> *Ann. Pharm.* 97, 212.

<sup>4</sup> *Ann. Chem.* 62, 351.

Kobalt im Wasserdampf. — Das von RÜSSEL<sup>1</sup> durch Glühen von schwarzem Kobaltoxydoxydul im Kohlensäure- oder Stickstoffstrom erhaltene Produkt zeigt eine hellbraune Farbe.

Wird zur Auflösung eines Kobaltsalzes Alkalilauge gegeben, so entsteht ein blauer hydratischer Niederschlag von basischem Salz, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen schnell in ein krystallinisches, rosenrotes Pulver von Kobaltoxydulhydrat übergeht, das sich leicht zu braunem Kobaltoxyhydrat  $\text{Co}_2(\text{OH})_2$  durch den Sauerstoff der Luft oxydiert.

Nach FRÉMY<sup>2</sup> ist dieser rosa Niederschlag niemals reines Kobaltoxydulhydrat, sondern er enthält stets etwas von dem zur Fällung verwendeten Alkali.

DE SCHULTEN<sup>3</sup> erhielt das Kobalhydroxydul als dunkelviolett Pulver aus anscheinend orthorhombischen Krystallen bestehend, indem er 10 g  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in 60 ccm Wasser gelöst, mit 250 g KHO in einem mit Leuchtgas gefüllt gehaltenen Gefäße erhitzte; hierbei löste sich das  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in dem Mafse, als die Temperatur stieg. Die Lösung wurde sodann 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; hatten sich in dieser Zeit noch keine Krystalle ausgeschieden, so liefs sich deren Bildung durch leichtes Schütteln hervorrufen.

## 2. Kobaltoxyd.

Wird Kobaltnitrat sehr gelinde unter wiederholtem Zerreiben geglüht, so lange noch rote Dämpfe entweichen, so hinterbleibt ein braunschwarzes Pulver, das Kobaltoxyd,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (PROUST). Dieses enthält jedoch immer etwas Kobaltoxyduloxyd, giebt beim Glühen — je nach der Höhe der Temperatur — mehr oder weniger Sauerstoff ab und hinterläfst schliesslich beim schwachen Glühen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; bei heftigem Glühen bleibt  $\text{CoO}$  zurück (HESS, WINKELBLECH, A. D. BRAUN).

Vom Kobaltoxyd sind mehrere Hydrate bekannt.

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht als braunschwarzer Niederschlag, wenn man in eine wässerige Suspension von Kobaltoxydulhydrat oder Kobaltpcarbonat Chlorgas leitet (PROUST, WINKELBLECH). Es bildet sich auch beim Fällen einer Kobaltsalzlösung mit Chlorkalk oder

<sup>1</sup> *Chem. Soc.* 16, 51.

<sup>2</sup> *Ann. Pharm.* 83, 229.

<sup>3</sup> DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, 396. — *Compt. rend.* 109, 304.

Natriumhypochlorit und Natronlauge; diese letzteren Niederschläge sind aber etwas sauerstoffreicher, wovon noch später die Rede sein wird. — Aus einer mit Ammoniak übersättigten Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes, die durch Sauerstoffabsorption aus der Luft braun gefärbt ist, schlägt Kali ebenfalls Hydrat mit  $3\text{H}_2\text{O}$  nieder (WINKELBLECH). Wird der Niederschlag acht Tage neben Schwefelsäure getrocknet, so verliert er ein Molekül Wasser und entspricht jetzt nach HESS<sup>1</sup> der Formel  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Co}_2\text{O}(\text{OH})_2$ . — REMELÉ erhielt  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit Ätzkali bei  $60\text{--}80^\circ\text{C}$ .

Wird nach WERNICKE<sup>2</sup> das dem Brechweinstein entsprechende Doppelsalz von weinsaurem Kobaltoxydul und weinsaurem Kalium zwischen Platinelektroden dem elektrischen Strom ausgesetzt, der von zwei Daniellelementen geliefert wird, so bilden sich an der Anode nach kurzer Zeit prächtige Interferenzfarben, sodann entsteht eine schwarze, glänzende Schicht, die, im Vakuum getrocknet, leicht in kleinen Schuppen abblättert und die Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat.

Ein Hydrat  $3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  endlich wird nach MILLS<sup>3</sup> bei einstündigem Erhitzen von 1 Molekül Purpurekobaltchlorid mit 2 Molekülen Chlorür und Wasser im offenen Gefäß unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs erhalten.

### 3. Kobaltoxyduloxyde.

Kobaltoxyduloxyde sind Verbindungen von  $\text{CoO}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und kommen sowohl als solche, als auch als Hydrate vor.  $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoOCo}_2\text{O}_3$  (entspricht dem Magneteisenstein) entsteht beim Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul an der Luft (FREMY)<sup>4</sup> oder bei schwachem Glühen von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oder eines der Hydrate dieses Oxydes (WINKELBLECH, BEETZ, HESS),<sup>5</sup> von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , der Kobaltkarbonate und Oxalate, sowohl an der Luft, als auch im Sauerstoffstrome.

Wenn die Temperatur dabei zu hoch steigt, findet nach RAMMELSBERG<sup>6</sup> eine teilweise Umwandlung in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  statt, während

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 26, 541.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 141, 120.

<sup>3</sup> *Phil. Mag.* [4] 35, 257.

<sup>4</sup> *Ann. Chym. Phys.* [3] 35, 260.

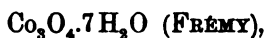
<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* 26, 542.

<sup>6</sup> *Pogg. Ann.* 78, 93.

nach den Angaben von ZIMMERMANN<sup>1</sup> auch bei starkem Glühen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stets erhalten wird. Letzterer stellt es auch dar durch Glühen des durch  $\text{HgO}$  aus Kobaltsalzlösungen erhaltenen Niederschlages an der Luft oder über dem Gebläse. Das so resultierende Produkt stellt ein schwarzes amorphes Pulver dar. Krystallinisch wird es erhalten durch Glühen eines trockenen Gemenges von Salmiak mit oxalsaurem Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür im Sauerstoff.

Es resultieren mikroskopische, grauschwarze, harte Oktaeder, die in kochender Salzsäure unlöslich sind und dadurch leicht von dem ihnen beigemengten Oxyduloxyd befreit werden können. (SCHWARZENBERG),<sup>2</sup> GENTH und GIBBS<sup>3</sup> erhielten es durch Erhitzen von Rosekobaltchlorid.

Von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sind zwei Hydrate bekannt, und zwar:



Die Verbindung  $\text{Co}_6\text{O}_7 = 4\text{CoOC}_2\text{O}_3$  entsteht als schwarzes Pulver, wenn metallisches Kobalt, Kobaltoxydul oder kohlen-saures Kobaltoxydul, auch Kobaltchlorür an der Luft stark geglüht werden (WINKELBLECH, BEETZ, ROSE). BEETZ hat auch diese Verbindung zur quantitativen Verbindung des Kobalts empfohlen, allein RAMMELSBERG<sup>4</sup> fand, daß das erhaltene Produkt entweder nur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist, oder ein Gemenge von beiden Oxyduloxyden. Zu gleichen Resultaten kamen auch ROSE<sup>5</sup> und FRÉMY.<sup>6</sup> Nach ZIMMERMANN wird, wie schon angegeben, das durch Quecksilberoxyd gefällte Kobaltoxydul beim Glühen stets in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verwandelt.

Noch andere Oxyduloxyde,<sup>7</sup> wie z. B.  $6\text{CoOC}_2\text{O}_3$ , wasserfrei oder mit 20 und 8 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  verbunden und  $2\text{CoOC}_2\text{O}_3$  sind von WINKELBLECH, GENTELE, H. ROSE und MILLS beschrieben, doch handelt es sich da wahrscheinlich nur um Gemenge.

<sup>1</sup> *Ann. Chem.* 232, 336.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 97, 211.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1857, 230.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 78, 93.

<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* 84, 547.

<sup>6</sup> *Ann. Pharm.* 83, 230.

<sup>7</sup> GMELIN-KRAUT'S Handbuch III, 438.

#### 4. Höhere Kobaltoxyde.

Ein Kobaltdioxyd von der Formel  $\text{CoO}_2$  ist bisher noch nicht erhalten worden; es sind aber von BAYLEY,<sup>1</sup> FISCHER,<sup>2</sup> SCHRÖDER<sup>3</sup> und CARNOT<sup>4</sup> durch Oxydation von Kobaltsalzen mit unterchlorigsaurem Alkali oder Brom und nachfolgendem Zusatz von Alkali Oxyde dargestellt worden, die an Sauerstoff reicher sind, als dem Verhältnis  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht, und wurden von den Genannten die Formeln  $\text{Co}_3\text{O}_5$  und  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  aufgestellt. Nach VORTMANN<sup>5</sup> ist das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff bei Anwendung von Jod als Oxydationsmittel 1:1.17 und nähert sich in einigen Fällen dem Verhältnis 1:2. Speziell auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll später näher eingegangen werden.

Diese Niederschläge, die, wie alle gefällten Kobaltoxyde, Alkali hartnäckig zurückhalten, enthalten vielleicht Alkali oder Kobaltosalze einer hypothetischen kobaltigen Säure  $\text{H}_2\text{CoO}_3$ , die der den Manganimen zu Grunde liegenden manganigen Säure vergleichbar wäre. In dem Sinne faßt auch ROUSSEAU<sup>6</sup> das gewöhnliche  $\text{Co}_2\text{O}_3$  auf als ein Salz  $\text{CoO}_2\text{CoO}$ , in welchem das  $\text{CoO}$  durch eine starke Base z. B.  $\text{BaO}$  ersetzbar ist. In der That läßt sich diese Ersetzung vornehmen, wenn man ein Gemenge von wasserfreiem Bariumchlorid oder Bromid mit wasserfreiem Ätzbaryt zum Schmelzen bringt und dann  $\text{Co}_2\text{O}_3$  einträgt. Es scheiden sich hierbei schwarze, hexagonale, lebhaft glänzende Blättchen ab, die in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich sind und die Zusammensetzung  $\text{BaO} \cdot 2\text{CoO}_2$  haben. Wenn man beim Schmelzen öfter die oberflächliche krystallinische Kruste zerstört, so daß die Krystalle mit den inneren, heißeren Partien des Tiegels in Berührung kommen, nähert sich die Zusammensetzung mehr dem  $\text{CoO}_2\text{BaO}$ . Auch ein Magnesiumkobaltit  $\text{MgCoO}_3$  ist bekannt. Es entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von 150 g Kobaltoxyd und 75 g Magnesia durch 10 Minuten mit einem Strom von 300 Amp. und 70 Volt erhitzt. DUFEAU<sup>7</sup> erhielt so granatrote, metallglänzende Krystalle, die etwas weniger hart als Glas und sehr beständig gegen Einwirkungen der Hitze waren.

<sup>1</sup> *Chem. News* 39, 81.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.

<sup>3</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1889.

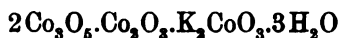
<sup>4</sup> *Compt. rend.* 108 (1889), 610.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2744.

<sup>6</sup> *Compt. rend.* 109, 64.

<sup>7</sup> *Compt. rend.* 123, 234; *Ann. Chim. l'phys.* [7] 12, 257.

Wird Kobaltoxydul, Oxyduloxyd oder kohlen-saures Oxydul (1 Teil) mit reinem Kalihydrat (8 Teile) im Silbertiegel zusammengesmolzen, bei der Verdampfungstemperatur des letzteren, bis sich anfängt Kaliumsuperoxyd<sup>1</sup> zu bilden, so schießen Krystalle an, die nach dem Erkalten durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Kalihydrat befreit werden können. Man erhält auf diese Weise schwarze, glänzende, dünne, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Krystalle, die nicht alkalisch reagieren und im Wasser unlöslich sind — durch konzentrierte Salzsäure dagegen unter Chlorentwicklung gelöst werden. — Nach dem Trocknen bei 100° ist ihre Zusammensetzung  $K_2Co_3O_{16} \cdot 3H_2O$ , bei 130° enthalten die Krystalle 2 Moleküle, bei 200° nur noch 1 Molekül  $H_2O$ . — Vielleicht läßt sich dieses Kaliumkobaltat SCHWARZENBERG's,<sup>2</sup> dessen abnorme Zusammensetzung PEBAL<sup>3</sup> und MAYER<sup>4</sup> bestätigt haben, auf die hypothetische kobaltige Säure zurückführen. — Man könnte es etwa als



oder



betrachten.<sup>5</sup>

Die blauen Niederschläge, die durch Alkali in Lösungen von Kobaltsalzen entstehen, sind in sehr konzentrierten Laugen in der Wärme teilweise löslich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. In derselben nahmen frühere Forscher, wie CLEMENS WINKLER,<sup>6</sup> SCHWARZENBERG, PEBAL, das Vorhandensein einer höheren Oxydationsstufe, der Kobaltsäure an. — Eine Lösung von kobalt-saurem Kalium erhielt später WINKLER auch durch Auskochen von Kobaltschwamm mit konzentrierter Kalilauge und wollte durch Reduktion mit Schweflig-säure gefunden haben, dass darin Kobalt als  $CoO_3$  enthalten sei. EDUARD DONATH<sup>7</sup> hat sich nun mit diesem Gegenstand beschäftigt und fand, daß diese blaue Flüssigkeit nichts anderes ist, als eine Lösung von  $CoO$  in  $KHO$ . — Der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Kobaltschwamm ist stets oxydulhaltig, und ist die ana-

<sup>1</sup> Man erkennt diesen Punkt leicht daran, daß eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten sich in Wasser unter Sauerstoffentwicklung löst.

<sup>2</sup> *Ann. Pharm.* 97, 212.

<sup>3</sup> *Ann. Pharm.* 100, 257.

<sup>4</sup> *Ann. Pharm.* 101, 266.

<sup>5</sup> DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie III, 401.

<sup>6</sup> *Journ. prakt. Chem.* 91, 213, 251 und 351.

<sup>7</sup> *Monatsh. Chem.* 14, 93.

lytische Methode WINKLER's nicht einwandfrei, da auch durch das Kaliumhydrat stets geringe Spuren von Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydiert werden. Wird dagegen die aus reinen, von Stickoxyden freien Materialien bereitete Kobaltlösung in Jodkaliumlösung getropft, so findet keine Spur einer Jodabscheidung statt, und war daher in der Lösung keine höhere Oxydationsstufe des Kobalts vorhanden. — Diese alkalischen Lösungen von Kobaltoxydul oxydieren sich an der Luft unter Absorption von Sauerstoff und scheiden schwarze Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ab. —

Gegenstand einer reichen Zahl von Untersuchungen waren auch die grünen Lösungen, die man erhält, wenn man zu der Lösung eines Kobaltsalzes Natrium- oder Kaliumbikarbonat im Überschuss und außerdem Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. —

DURRANT<sup>1</sup> hält diese grüne Flüssigkeit für ein Kobaltat der Kobaltsäure. Allerdings ist es ihm nicht gelungen, die die Färbung bedingende Verbindung zu isolieren. Ihre Zusammensetzung wird daraus gefolgert, daß das Maximum der Färbung eintritt, wenn 2 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Atom Co angewendet werden, wodurch die Reaktion wahrscheinlich wird:



An anderer Stelle dagegen behauptet DURRANT,<sup>2</sup> dass diese grüne Verbindung ein Kobaltkarbonat zu sein scheint. Dies geht daraus hervor, daß die Gegenwart von freier  $\text{CO}_2$  für die Bildung und für die Beständigkeit der grünen Lösungen und Niederschläge nötig ist, denn sie verändern ihre Farbe, wenn die freie  $\text{CO}_2$  verjagt ist. — ARTHUR H. MAC CONNEL und EDGAR HANES<sup>3</sup> behandelten  $\text{Co}(\text{OH})_2$  unter Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd, wodurch das  $\text{Co}(\text{OH})_2$  allmählich dunkler wird und schließlich olivbraune Farbe annimmt. Filtriert man schnell durch Glaswolle, so erhält man eine klare, farblose, sauer reagierende Flüssigkeit, welche mit Monokaliumkarbonat reichlich Kohlensäure entwickelt und dabei grüne Farbe annimmt.

Wahrscheinlich entsteht zuerst  $\text{H}_2\text{CoO}_3$ , das ähnlich wie Mangansuperoxyd katalytisch Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. — Ein Teil des  $\text{H}_2\text{CoO}_3$  bildet mit dem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Kobaltokobaltit, den olivgrünen

<sup>1</sup> *Chem. News* 73, 228.

<sup>2</sup> *Chem. News* 75, 43.

<sup>3</sup> *Proceed. Chem. Soc.* 176 (1896—97), 62.



Niederschlag. Dass er ein Salz der kobaltigen Säure ist, geht nach den Verfassern daraus hervor, daß, wenn man ihn in verdünnter Essigsäure löst und Monokaliumkarbonat zusetzt, eine grüne Lösung entsteht, was bei analoger Behandlung von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  nicht der Fall ist.<sup>1</sup>

### Analytischer Teil.

In den zu untersuchenden Produkten handelt es sich um die Bestimmung von

1. Kobalt,
2. Sauerstoff,
3. Wasser.

Zur Ermittlung des Kobaltgehaltes wurden die Oxyde, falls sie ganz rein hergestellt und vollkommen von anhaftenden Salzen durch sorgfältiges Waschen befreit waren, im Rosetiegel im Wasserstoffstrom so lange geglüht, bis das reduzierte Metall Gewichtskonstanz zeigte. Wurden die Oxyde durch Fällung mit Kali erhalten, so mußten die letzten Spuren desselben durch nochmaliges Auslaugen des reduzierten Metalles entfernt werden.

Aus seinen Salzlösungen wurde das Kobalt durch den elektrischen Strom ausgeschieden. — Zu diesem Behufe ist es anzuempfehlen, daß das Kobalt als Sulfat vorliegt, obwohl OETTEL<sup>2</sup> angiebt, auch aus Chloridlösungen gute Resultate erzielen zu können, wenn man die vierfache Menge des angewendeten Salzes an Chlorammonium und  $\frac{1}{6}$  des ca. 150 ccm betragenden Flüssigkeitsvolumens einer Ammoniaklösung (spez. Gew. 0.92) hinzufügt.

Vorzuziehen ist entschieden die von GIBBS,<sup>3</sup> FRESSENIUS und BERGMANN,<sup>4</sup> RÜDORFF<sup>5</sup> vorgeschlagene Methode, nach welcher auf 1 g Kobaltsulfat 5 g Ammoniumsulfat in 100—120 ccm Wasser und 30—40 ccm Ammoniak kommen. — Hierzu muß das Kobalt aber als Sulfat vorliegen, und müssen Chloridlösungen durch Eindampfen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt werden. Man elektrolysiert mit Stromdichten von 0.5—1.5 Amp. bei 50—60°. — Nach dem Auswaschen, das ohne Stromunterbrechung vorgenommen werden

<sup>1</sup> Über weitere Einzelheiten vergl. auch *Chem. Centrbl.* 1, 2 (1897), 99.

<sup>2</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 1894—95, 195.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 3, 336; 11, 10; 12, 548.

<sup>4</sup> Ebendasselbst 19, 329.

<sup>5</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 6.

mufs, erhielt ich aber doch mit Schwefelammonium im Waschwasser nach verhältnismässig kurzer Zeit eine Braunfärbung und nach einigem Stehen sogar einen geringen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, der immerhin einige Milligramme wiegen konnte. Derselbe darf nicht vernachlässigt werden, sondern er wurde nach dem Abfiltrieren, Waschen und Veraschen des Filters längere Zeit geglüht und als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gewogen; das sich daraus ergebende metallische Kobalt wurde zu der in der Platinschale niedergeschlagenen Hauptmenge addiert.

Die besten Resultate erzielte ich aber nach der Methode von CLASSEN, nach welcher sich das Metall sowohl in qualitativer als quantitativer Beziehung am besten ausscheidet. — Enthält der Elektrolyt freie Säure, so wird diese zuerst mit Ammoniak neutralisiert, sodann auf 1 g Kobaltsulfat 5—6 g Ammonoxalat zugegeben und die auf 60—70° erwärmte Lösung bei einer Stromdichte von 1 Amp. elektrolysiert. Auch hierbei soll das Kobalt als Sulfat vorhanden sein. Der erhaltene, fest an der Schale haftende Niederschlag zeichnet sich durch seine hellgraue bis silberweisse Farbe aus.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, d. h. desjenigen, der in den Oxydniederschlägen mehr enthalten war, als dem Kobaltoxydul  $\text{CoO}$  entspricht, wurde so vorgenommen:

Der zu untersuchende Körper wurde mit Salzsäure versetzt, das sich nun entwickelnde Chlor mit einer Lösung von Jodkalium zusammengebracht, aus der sich die äquivalente Menge freien Jods ausschied. Dieses wurde mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bestimmt.

War der betreffende Körper bereits in der Kälte zersetzbar, so wurde er, eventuell die Platinschale mit dem anhaftenden Produkt, in einem Becherglase mit Jodkaliumlösung überschichtet und unter Kühlen mit Salzsäure versetzt.

Auch die von BUNSEN stammende Methode, nach welcher das sich entwickelnde Chlor in eine gut gekühlte Vorlage, die mit Jodkaliumlösung beschickt ist, überdestilliert wird, wurde sehr häufig zur Anwendung gebracht, zumal dann, wenn die Zersetzung mit Salzsäure in der Hitze besser vor sich ging.

Es entsprechen dann 253.72 g Jod, 16 g freiem, überschüssigen Sauerstoff.

Zu dieser auf die beschriebene Art ermittelten Sauerstoffmenge mufs noch der Sauerstoff addiert werden, der an die jeweilige Kobalt-

menge als Oxydul gebunden ist. — Man erhält sodann den Gesamtgehalt an Sauerstoff des analysierten Körpers.

Den überschüssigen Sauerstoff könnte man auch auf die Weise bestimmen, daß das Kobaltoxyd mit einer abgemessenen Menge Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure versetzt und hierauf erwärmt wird.

Die Oxalsäure wird zum Teil zu Kohlensäure oxydiert und kann der unverändert gebliebene Teil mit einer Permanganatlösung zurücktitriert werden.

Die Schwierigkeit dieser Methode liegt darin, daß der Farbübergang von dem Rot der Kobaltlösung nach dem Rot des Permanganats nicht scharf wahrzunehmen ist; man kann sich jedoch so behelfen, daß man die rote Kobaltlösung verdünnt und durch Zusatz einer grünen Lösung eines Nickelsalzes fast vollständig entfärbt. Ist aber in derselben Partie jetzt noch eine Kobaltbestimmung auszuführen, so wird dieselbe nicht nur durch das Vorhandensein des Mangans, sondern auch durch das des Nickels bedeutend erschwert.

FISCHER<sup>1</sup> und SCHRÖDER<sup>2</sup> verfahren so, daß sie zur Oxalsäure einen Überschufs von Permanganat zulaufen ließen und sodann Jodkalium zufügten. Unter Jodausscheidung wurde nun das überschüssige Permanganat zersetzt, und aus der, durch Titration mit Natriumthiosulfat ermittelten Jodmenge der Verbrauch an Permanganat bestimmt. Die auf diese Art gefundenen Sauerstoffmengen erwiesen sich aber nach den Angaben von SCHRÖDER als zu gering.

Das Wasser schließlicly wurde direkt oder indirekt bestimmt.

Im letzteren Falle ergibt sich der Wassergehalt aus der Differenz der anderen gefundenen Körper von der angewandten Substanz.

Zur direkten Bestimmung wurde der zu untersuchende Körper in ein Porzellanschiffchen eingewogen und in einer Glasröhre, durch die ein getrockneter Luftstrom langsam hindurchstrich, geglüht.

Das entweichende Wasser wurde in vorgelegten Chlorcalciumröhren aufgefangen und gewogen.

### Experimenteller Teil.

Ausgehend von der Erfahrung, daß die Überschwefelsäure und ihre Salze sich als Oxydationsmittel vortrefflich bewährt haben und

---

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation Berlin 1888, 24.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation Berlin 1889, 50.

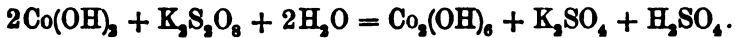
von der Thatsache, daß Manganoxydsalze durch überschwefelsaur Salze in Mangansuperoxyd übergehen, wurde die Einwirkung der selben auf Kobaltverbindungen untersucht.<sup>1</sup>

### 1. Kaliumpersulfat.

Es wurde zu diesem Behufe reinstes Kobaltsulfat  $\text{CoSO}_4 + 7\text{a}$  mit einer starken Kalilauge versetzt und der erhaltene Niederschlag nach Zufügung einer Lösung von überschüssigem Kaliumpersulfat mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Der ursprünglich rosenrote Niederschlag nimmt beim Zugiefse der Persulfatlösung fast augenblicklich eine tief dunkelbraune Farbe an, wobei ein lebhaftes Aufbrausen beobachtet werden konnte. Da Kaliumpersulfat wird zersetzt und der frei werdende Sauerstoff oxydiert das vorhandene Kobaltoxydul. Hierbei ist es von Wichtigkeit, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, weshalb ein Überschuß an Kalilauge verwendet wird. Derselbe muß sowohl die Säure des ursprünglich verwendeten Kobaltsalzes als auch die aus dem Persulfat sich bildende Schwefelsäure neutralisieren, da die selbe sonst wieder lösend auf das gebildete Kobaltoxyd einwirken würde.

Der Vorgang, der bei der Oxydation stattfindet, entspricht der folgenden Gleichung:



Nach vier- bis fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Niederschlag absitzen gelassen, im Becherglase durch Dekantieren mit heißem oder kaltem Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser und im Niederschlag selbst keine Schwefelsäure mehr nachweisen ließ, eine Arbeit, die recht langwierig ist, da die Schwefelsäure vom Niederschlag fest zurückgehalten wird.

Die schwarzbraune Masse wurde nun abgesogen, auf Thonplatten gebracht, um daselbst zu trocknen. Hierauf wurde die luftrockene Substanz zerrieben und das dunkelbraune Pulver analysiert.

Es wurde eine Reihe von Oxydationen mit verschiedenen Mengen von Kaliumpersulfat vorgenommen.

1. 10 g Kobaltsulfat wurden mit überschüssigem KHO versetzt und in die heiße Flüssigkeit eine Lösung von ungefähr 20

<sup>1</sup> Vergl. MAWROW, *Z. anorg. Chem.* 24, 263.

$K_2S_2O_8$ <sup>1</sup> in etwa 400 ccm Wasser, ebenfalls heifs, zugefügt. Die Analyse der getrockneten Substanz gab:

0.2421 g angew. Substanz entw. 0.28218 g J, 0.01783 g O, 7.364 % O  
 0.2167 g " " " 0.24952 g J, 0.01577 g O, 7.462 " O  
 Mittel: 7.41 % O

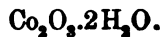
0.2167 g angew. Substanz enthielten 0.1267 g Co, 58.46 % Co elektrolytisch  
 0.2184 g " " " 0.276 g Co, 58.42 " Co im H-Strom geglüht  
 Mittel: 58.44 % Co

0.2184 g " " " 0.0393 g H<sub>2</sub>O, 18 % H<sub>2</sub>O.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 15.847 %.<sup>2</sup> Als atomistisches Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ergibt sich:

$$1 : 1.45$$

und es entspricht der analysierte Körper der Formel:



Gefunden:		Berechnet:	
Co	58.44 %		58.42 %
O	23.26 "		23.76 "
H <sub>2</sub> O	18.00 "		17.82 "
	<u>99.70 %</u>		<u>100.00 %</u>

2. 10 g Kobaltsulfat wie sub 1. behandelt und mit 20 g  $K_2S_2O_8$  oxydiert. — Es ergab sich folgendes Resultat:

0.2246 g angew. Substanz entw. 0.27647 g J, 0.01747 g O, 7.777 % O  
 0.2352 g " " " 0.28896 g J, 0.01876 g O, 7.763 " O  
 Mittel: 7.77 % O

0.2352 g angew. Substanz enthielten 0.1429 g Co, 60.75 % Co elektrolytisch  
 0.2142 g " " " 0.1296 g Co, 60.50 " Co "  
 0.1860 g " " " 0.1121 g Co, 60.40 " Co im H-Strom geglüht  
 Mittel: 60.55 % Co

0.2194 g " " " 0.0330 g H<sub>2</sub>O, 15.05 % H<sub>2</sub>O.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.42 %.

<sup>1</sup> Das käufliche Kaliumpersulfat enthält meist etwas Bleisulfat bezw. Bleisuperoxyd beigemischt, welche Verunreinigungen von den, bei der Herstellung verwendeten Bleielektroden, herrühren. Es wurde daher das Kaliumsulfat in heissem Wasser gelöst und möglichst schnell über Asbest filtriert, so daß eine ganz klare Lösung resultierte.

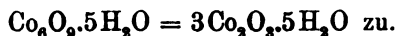
<sup>2</sup> Berechnet aus der Kobaltmenge von 58.44 %

$$59 : 58.44 = 16 : x.$$

Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ergibt:

$$1 : 1.47,$$

und es kommt diesem Körper die Formel:



	Gefunden:	Berechnet:
Co	60.55 %	60.21 %
O	24.19 „	24.49 „
H <sub>2</sub> O	15.04 „	15.30 „
	<u>99.78 %</u>	<u>100.00 %</u>

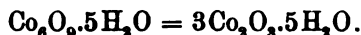
3. Da die beiden Analysen zu zwei bezüglich des Wassergehaltes verschieden zusammengesetzten Körpern führten, wurde das Produkt nochmals unter denselben Bedingungen wie oben hergestellt und es ergab sich hierbei folgendes:

0.2964 g angew. Substanz entw.	0.37754 g J,	0.02386 g O,	8.05 % O
0.4031 g „ „ „	0.51255 g J,	0.08239 g O,	8.015 „ O
			Mittel: 8.03 % O
0.2964 g angew. Substanz enthielten	0.1790 g Co,	60.40 % Co	elektrolytisch
0.2866 g „ „ „	0.1730 g Co,	60.36 „ Co	„
0.3848 g „ „ „	0.2825 g Co,	60.31 „ Co	im H-Strom gegli
			Mittel: 60.36 % Co
0.4684 g „ „ „	0.0712 g H <sub>2</sub> O,	15.20 % H <sub>2</sub> O.	

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.37 %, das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.49,$$

und es paßt auf den Körper abermals die Formel:



	Gefunden:	Berechnet:
Co	60.36 %	60.21 %
O	24.40 „	24.49 „
H <sub>2</sub> O	15.20 „	15.30 „
	<u>99.96 %</u>	<u>100.00 %</u>

4. In 200 ccm Wasser wurden 10 g Kobaltsulfat mit 20 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in der Hitze oxydiert, nachdem vorher wie in den anderen Versuchen ebenfalls eine Fällung mit Ätzkali vorgenommen war

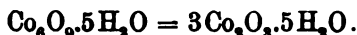
0.4810 g angew. Substanz entw.	0.60676 g J,	0.03825 g O,	7.954 % O
0.3066 g " " "	0.38890 g J,	0.02453 g O,	8.00 " O
			Mittel: $\frac{7.98}{100}$ % O
0.3074 g angew. Substanz enthielten	0.1688 g Co,	59.97 % Co	elektrolytisch
0.3807 g " " "	0.2297 g Co,	60.33 " Co	" "
0.3576 g " " "	0.2158 g Co,	60.35 " Co	im H-Strom geglüht
			Mittel: 60.21 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 15.44 % H<sub>2</sub>O berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gehundene Sauerstoffmenge beträgt 16.33 %. Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.52,$$

und es ergibt sich daher die Formel:



Gefunden:	Berechnet:
Co 60.21 %	60.21 %
O 24.35 "	24.49 "
H <sub>2</sub> O 15.44 "	15.80 "
$\frac{100.00}{100.00}$ %	$\frac{100.00}{100.00}$ %

5. Es wurden 15 g Kobaltsulfat mit Kalilauge ausgefällt und mit 45 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, also mit der dreifachen Menge behandelt. Das erhaltene Produkt zeigte der äußeren Beschaffenheit nach keinen wesentlichen Unterschied von den früher erhaltenen Körpern, und gab bei der Analyse:

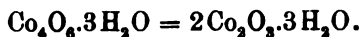
0.5216 g angew. Substanz entw.	0.6658 g J,	0.04208 g O,	8.067 % O
0.3442 g " " "	0.4409 g J,	0.02786 g O,	8.095 " O
			Mittel: $\frac{8.08}{100}$ % O
0.3442 g angew. Substanz enthielten	0.2108 g Co,	61.098 % Co	elektrolytisch
0.3358 g " " "	0.2053 g Co,	61.18 " Co	" "
			Mittel: 61.11 % Co

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 14.24 % H<sub>2</sub>O berechnet. Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.57 %.

Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.49,$$

und es ergibt sich daraus die Formel:



Gefunden:	Berechnet:
Co 61.11 %	61.14 %
O 24.65 „	24.87 „
H <sub>2</sub> O 14.24 „	13.99 „
100.00 %	100.00 %

6. Zur Oxydation von 10 g Kobaltsulfat wurden 30 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> verwendet. Der resultierende Körper zeigte wieder die gleiche Beschaffenheit wie die vorigen.

Bei der Analyse wurde gefunden:

0.5829 g angew. Substanz entw.	0.7662 g J,	0.04841 g O,	8.307 % O
0.3100 g „ „ „	0.4087 g J,	0.02573 g O,	8.30 „ O
			Mittel: 8.3 % O

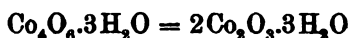
0.2580 g angew. Substanz	enthielten 0.1580 g Co,	61.24 % Co	elektrolytisch
0.3072 g „ „ „	0.1884 g Co,	61.32 „ Co	„
0.2838 g „ „ „	0.1740 g Co,	61.31 „ Co	im H-Strom geglä
			Mittel: 61.29 % Co

0.3889 g „ „ „ 0.0546 g H<sub>2</sub>O, 14.04 % H<sub>2</sub>O.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.62 %. Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist

$$1 : 1.5,$$

und ist dem Körper die Formel:



zuzuschreiben.

Gefunden:	Berechnet:
Co 61.29 %	61.14 %
O 24.92 „	24.87 „
H <sub>2</sub> O 14.04 „	13.99 „
100.25 %	100.00 %

7. 10 g Kobaltsulfat wurden in wenig Wasser gelöst und hierauf mit 200 ccm einer ganz gesättigten Lösung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ca. 40 versetzt).

Die Analyse ergab:

0.3396 g angew. Substanz entw.	0.42717 g J,	0.02694 g O,	7.98 % O
0.3494 g „ „ „	0.43990 g J,	0.0277 g O,	7.94 „ O
			Mittel: 7.94 % O

0.3494 g angew. Substanz	enthielten 0.2112 g Co,	60.446 % Co	elektrolytisch
0.3396 g „ „ „	0.2018 g Co,	59.86 „ Co	„
0.2810 g „ „ „	0.1691 g Co,	60.18 „ Co	im H-Strom geglä
0.4098 g „ „ „	0.2442 g Co,	59.90 „ Co	„
			Mittel: 60.11 % Co

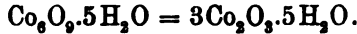


Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 15.65 % H<sub>2</sub>O berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.30 %. Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.49.$$

Die Formel dieses Körpers ist:



Gefunden:		Berechnet:	
Co	60.11 %		60.21 %
O	24.24 „		24.49 „
H <sub>2</sub> O	15.65 „		15.80 „
	100.00 %		100.00 %

Die bei der Oxydation von Kobaltsulfat mit Kaliumpersulfat erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Spalte 1 enthält die verwendete Menge von Kobaltsulfat in Gramm, Spalte 2 die zur Oxydation angewendete Menge von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Spalte 3, 4, 5 die Analyse des erhaltenen Produktes, Spalte 6 das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff (Co = 10 Spalte 7 die der Zusammensetzung entsprechende Formel.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
	CoSO <sub>4</sub> + 7aq	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Co %	O %	H <sub>2</sub> O %	Co : O Co = 10	Formel
1	10	20	58.44	23.26	18.00	14.50	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2	10	20	60.55	24.14	15.04	14.70	3Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O
3	10	20	60.36	24.40	15.20	14.90	3Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O
4	10	20	60.21	24.35	15.44	15.20	3Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O
5	15	45	61.11	24.65	14.24	14.90	2Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O
6	10	30	61.29	24.92	14.04	15.00	2Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O
7	10	40	60.11	24.24	15.65	14.90	3Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O

## 2. Ammoniumpersulfat.

Ähnlich wie in den vorigen Versuchen mit Kaliumpersulfat oxydiert wurde, ist auch die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Kobaltsalze untersucht worden. Zu diesem Behufe wurde CoSO<sub>4</sub> · 7aq mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> behandelt, und zwar sowohl in saurer, als auch in ammoniakalischer Lösung.

### A) Sauere Lösung.

1. 10 g Kobaltsulfat wurden in ungefähr 250 ccm Wasser in einem Becherglase gelöst und auf 80—90° erhitzt. — In diese warme Lösung wurden allmählich 20 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in festem Zustande eingetragen. Unter bedeutender Gasentwicklung und starkem Aufschäumen ging nun die Reaktion vor sich.

Die ursprünglich schön rote Lösung von Kobaltsulfat erhielt bald eine mehr schmutzig-rote Färbung und nach längerem Kochen schied sich ein dunkler Niederschlag aus. Noch drei bis vier Stunden wurde die Lösung in der Wärme stehen gelassen, das erhaltene Produkt durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen, bis sich im Waschwasser mit Ammoniumsulfhydrat kein Kobalt, und mit Bariumchlorid keine Schwefelsäure mehr nachweisen liefs. — Bei diesen Versuchen ist es niemals gelungen, das gesamte Kobalt der Lösung zu fällen, sondern die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendiert war, zeigte noch immer eine deutliche Rotfärbung.

Da es sich hier nur um die Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts handelte, wurde von einer Gesamtanalyse des Körpers abgesehen und nur das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ermittelt. — Es war somit unnötig, den Körper erst zu trocknen, sondern der noch feuchte, dunkelbraune Niederschlag wurde direkt der Analyse unterworfen, indem in derselben Partie, in der die Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes vorgenommen, auch der Gehalt an Kobalt ermittelt wurde.

Zur Titration des bei der Sauerstoffbestimmung frei gewordenen Jods wurde eine Natriumthiosulfatlösung verwendet, von der 1 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01244712 g J entsprach.

Es ergab sich beim Titrieren ein Verbrauch von 25.4 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , somit wurden entwickelt 0.31566 g J, was einem Sauerstoffgehalt entspricht von 0.019934 g O.

In derselben Partie wurden gefunden 0.1530 g Co.

Der an diese Kobaltmenge als Oxydul gebundene Sauerstoff beträgt 0.04149 g O.

Der analysierte Körper enthält also:

Co	0.1530 g	71.36 %
O	0.0614 g	28.64 „
Angew. Substanz:	0.2144 g	

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.48.$$

2. Es wurden 10 g Kobaltsulfat in ungefähr 250 ccm Wasser gelöst und zum Oxydieren etwa 30 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  verwendet. Im übrigen wurden dieselben Verhältnisse eingehalten wie im vorigen Falle, und der Körper auch auf gleiche Weise analysiert:

a) Zum Titrieren wurden verbraucht:

43.62 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  
entsprechend 0.54294 g J,  
oder 0.034235 g O.

In derselben Partie wurden gefunden 0.2564 g Co.

Der Körper enthält also:

Co	0.2564 g	71.19 %
O disp.	0.0342 g	} 28.81 %
O berechnet	0.0695 g	
Angew. Substanz: 0.3601 g		

Co : O = 1 : 1.49.

b) Eine zweite Analyse desselben Körpers ergab:

Zum Titrieren wurden verbraucht:

30.85 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  
entsprechend 0.38399 g J  
oder 0.024215 g O.

Der Körper enthält also:

Co	0.1784 g	71.07 %
O disp.	0.024215 g	} 28.93 %
O berechnet	0.04838 g	
Angew. Substanz: 0.2510 g		

Co : O = 1 : 1.5.

Aus den angeführten Analysen ergibt sich, daß die erhaltenen Produkte Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sind, das als ein Hydrat vorliegt. — Nimmt man auf den Wassergehalt keine Rücksicht und betrachtet nur die Substanz an sich, also das  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , so erhält man als Mittel der obigen Analysen

Gefunden:	Berechnet:
Co 71.20 %	71.08 %
O 28.80 „	28.92 „

B) Ammoniakalische Lösung.

10 g Kobaltsulfat wurden mit etwas Ammoniumsulfat versetzt und dann Ammoniak so lange zugegeben, bis sich der anfänglich

gebildete Niederschlag zu einer braunroten Flüssigkeit gelöst hatte. Dieselbe wurde auf 80—90° erwärmt und darauf eine Lösung von 20 g Ammoniumpersulfat in Wasser zugegeben. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug ungefähr 250 ccm. Nach längerem Kochen schied sich ein dunkelfarbiger Niederschlag aus, der durch Dekantieren gewaschen und hierauf filtriert wurde. Derselbe hatte die gleiche Beschaffenheit wie der Körper sub A) und wurde auch auf dieselbe Art und Weise, ohne vorher getrocknet zu werden, analysiert.

Die Menge des so gebildeten Niederschlages war auch diesmal im Verhältnis zum angewendeten Kobaltsalz ziemlich gering; das meiste Kobalt blieb in Lösung.

Die Analyse ergab:

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	28.53 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
entsprechend	0.35511 g J
oder	0.02239 g O.

Der Körper enthält:

Co	0.1587 g	70.78 %
O disp.	0.0224 g	} 29.22 %
O berechnet	0.0431 g	
Angew. Substanz: 0.2242 g		

$$\text{Co} : \text{O} = 1 : 1.52.$$

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß Kobaltoxydulsalze durch Persulfate in der Hitze wohl oxydiert werden, doch geht die Oxydation nicht so weit wie beim Mangan, das mit Persulfaten behandelt Mangansuperoxyd giebt, sondern das Kobaltoxydul geht nur in Kobaltoxyd über. — Es ist dabei gleichgültig, ob man Kalium- oder Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel verwendet und auch ohne Einfluß, ob die Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird. Ebenso wenig wird die Höhe der Oxydation bedingt durch die Menge des angewendeten Persulfates und durch die Konzentration der Lösung.

Die Ausbeute an Kobaltoxyd ist recht gering; will man dieselbe noch erhöhen, so ist es erforderlich, das Kobaltsalz zuvor mit Ätzkali zu fällen und erst diesen Niederschlag weiter mit Persulfat zu behandeln.

Dennoch ist es schwierig, selbst bei möglichst genauer Einhaltung derselben Versuchsbedingungen, immer wieder Körper mit gleichem Wassergehalt zu erzielen, da geringe Änderungen in der Temperatur,

Konzentration u. s. w. bereits Einfluss auf die sich bildenden Hydrate haben; die resultierenden Produkte variieren sogar nicht unerheblich in Bezug auf den Wassergehalt.

Letzterer wird selbstverständlich auch durch die Art des Trocknens wesentlich beeinflusst, und es dauert wochenlang, wenn der Körper vollkommen lufttrocken erhalten werden soll.

So wurde ein Teil des mit Kaliumpersulfat erhaltenen Produktes Nr. 3 im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und zeigte binnen 9 Tagen folgende Gewichtsveränderungen:

1. Tag . . . .	0.7998 g
2. „ . . . .	0.7552 g
3. „ . . . .	0.7508 g
4. „ . . . .	0.7504 g
5. „ . . . .	0.7500 g
6. „ . . . .	0.7458 g
7. „ . . . .	0.7439 g
8. „ . . . .	0.7439 g
9. „ . . . .	0.7440 g

Es erscheint also der Körper nach ungefähr einer Woche gewichtskonstant, und wurde er nun in bekannter Weise analysiert.

0.4847 g angew. Substanz entw.	0.62014 g J,	0.039107 g O,	8.068 % O
0.2647 g „ „ „	0.33620 g J,	0.021207 g O,	8.012 „ O
			Mittel: 8.04 % O

0.4847 g „ „ enthielten 0.2976 g Co, 61.39 % Co.

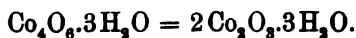
Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 13.93 %  $H_2O$  berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.64 %.

Der Körper hatte also folgende Zusammensetzung:

	vor	nach
	dem Trocknen im Exsiccator:	
Co	60.36 %	61.39 %
O	24.40 „	24.68 „
$H_2O$	15.20 „	13.93 „
	<u>99.96 %</u>	<u>100.00 %</u>

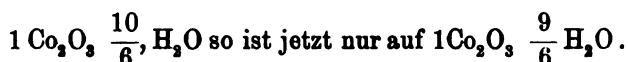
Pafste auf dieses Produkt früher die Formel  $3Co_2O_3 \cdot 5H_2O$ , so ergibt sich nach dem Trocknen:



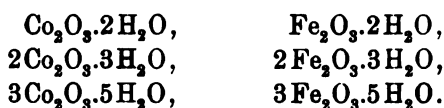
Das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist nach wie vor dasselbe:

$$1 : 1.49;$$

dagegen hat der Körper Wasser verloren; — kamen früher auf



Übrigens zeigen die Eisenhydroxyde ein ganz ähnliches Verhalten, und es finden sich beim Eisen ganz analog zusammengesetzte Verbindungen, wie sie hier beim Kobalt gefunden worden sind:



Die verschiedensten Eisenoxydhydrate finden sich verbreitet in der Natur vor, teils als selbständige Mineralien, teils anderen Mineralien beigemischt. Die Eisenoxydhydrate verändern, je nach der beim Fällen herrschenden Temperatur oder dadurch, daß man sie nach der Fällung noch unter Wasser aufbewahrt, erhitzt oder erkalten läßt, ihren Wassergehalt.

Auf diese Hydratverhältnisse soll jedoch nicht weiter eingegangen werden, da es sich hier nur um die Oxydationsstufen des Kobalts handelt.

### Oxydation mit Chlor und mit unterchlorigsaurem Alkali.

Nach früher erwähnten Angaben<sup>1</sup> bildet sich gewässertes Kobaltoxyd, wenn in eine wässrige Suspension von Kobaltoxydulhydrat Chlorgas eingeleitet wird, oder auch beim Fällen einer Kobaltsalzlösung mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit.

TH. BAYLEY<sup>2</sup> fand jedoch, daß durch die erwähnten Fällungsmittel Oxyde entstehen, die reicher an Sauerstoff sind als das  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , und er giebt für dieselben die Formel  $\text{Co}_3\text{O}_6$  an. Beim Kochen verliert dieses  $\text{Co}_3\text{O}_6$  etwas Sauerstoff und geht in den Körper  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  über.

Auch FISCHER<sup>3</sup> fand, daß die auf diesem Wege erhaltenen

<sup>1</sup> Vergl. S. 82.

<sup>2</sup> Vergl. S. 86.

<sup>3</sup> Vergl. S. 86.

Produkte sauerstoffreicher als  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sind, was ebenfalls GEORG SCHRÖDER bestätigt, der sich übrigens eng an die Behauptungen BAYLEY's anschließt. CARNOT giebt für die mit unterchlorigsauren Alkalien erhaltenen Oxyde die Formel  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16}$ <sup>1</sup> an. Sowohl die mit Chlorgas, als auch die mit Hypochlorit erhaltenen Oxyde sollen in folgendem behandelt werden.

a) Oydation mit Chlorgas.

Die Ausführung des Versuches erfolgte folgendermaßen:

5 g Kobaltsulfat wurden in etwa 150 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm Kalilauge, enthaltend ca. 10 g festes Ätzkali, gefällt.

Die dem blauen Niederschlag von Kobaltoxydulhydrat suspendiert enthaltene Flüssigkeit befand sich in einem schmalen, cylindrischen Gefäß, das in einem Wasserbade stand, und wurde darin auf 30—40° erwärmt. In diese Suspension wurde nun Chlorgas eingeleitet, das in einem KIPP'schen Apparat aus Chlorkalkwürfeln entwickelt und durch Kupfersulfat gereinigt wurde.

Sofort bei Eintritt der ersten Chlorblasen trat eine Verfärbung in Braun ein, die bei längerem Einleiten immer intensiver wurde. Nachdem die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch, wurde das Einleiten von Chlorgas unterbrochen, der Niederschlag absitzen gelassen und durch Dekantieren mit Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr wahrgenommen werden konnte. Hierauf wurde das Produkt filtriert und auf Thonplatten getrocknet. Die Analyse des resultierenden dunkelbraunen Pulvers lieferte folgende Ergebnisse:

0.2956 g angew. Substanz entw.	0.3757 g J,	0.02369 g O,	8.014 % O
0.2482 g „ „ „	0.31811 g J,	0.02006 g O,	8.08 „ O
			Mittel: 8.05 % O

0.2956 g angew. Substanz enthielten	0.1821 g Co,	61.81 % Co	elektrolytisch
0.2482 g „ „ „	0.1535 g Co,	61.84 „ Co	„
		Mittel: 61.725 % Co	

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 13.48 %  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge beträgt 16.74 % O.

<sup>1</sup> Dieses Verhältnis entspricht übrigens sehr annähernd der BAYLEY'schen Formel  $\text{Co}_{12}\text{O}_{17}$ .

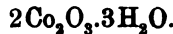
Der Körper enthält somit:

Gefunden:	Berechnet:
Co 61.725 %	61.14 %
O 24.79 „	24.87 „
H <sub>2</sub> O 13.48 „	13.99 „
100.00 %	100.00 %

und daraus ergibt sich das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff zu

$$1 : 1.48,$$

annähernd der Formel entsprechend:



Wird auf den Wassergehalt keine Rücksicht genommen, und nur die feste Substanz in Rechnung gezogen, so erhält man folgende Daten:

I.		
Co	0.1821 g	71.36 %
O disp.	0.0237 g	} 28.64 %
O berechnet	0.0494 g	
Angew. Substanz: 0.2552 g		

II.		
Co	0.1585 g	71.33 %
O disp.	0.0201 g	} 28.67 %
O berechnet	0.0416 g	
Angew. Substanz: 0.2152 g		

Es wurde der eben beschriebene Versuch nochmals wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß die Fällungsflüssigkeit diesmal 20 g Ätzkali enthielt und das Chlor in der Kälte eingeleitet wurde.

Das erhaltene Produkt hatte dasselbe Aussehen wie oben und zeigte folgende Zusammensetzung:

0.3461 g angew. Substanz entw.	0.4200 g J,	0.0267 g O,	7.71 % O
0.2021 g „ „ „	0.2452 g J,	0.01535 g O,	7.60 „ O
			Mittel: 7.66 % O
0.3461 g angew. Substanz enthielten	0.2085 g Co,	58.80 % Co	elektrolytisch
0.2021 g „ „ „	0.1190 g Co,	58.88 „ Co	„
		Mittel: 58.84 % Co	

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz 17.54 % H<sub>2</sub>O be — rechnet.

Die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge be — trägt 15.96 %.



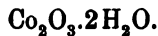
Der Körper enthält somit:

Gefunden:	Berechnet:
Co 58.84 %	58.42 %
O 23.62 „	23.76 „
H <sub>2</sub> O 17.54 „	17.82 „
100.00 %	100.00 %

Das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist:

$$1 : 1.48,$$

und entspricht demnach das Produkt sehr annähernd der Formel:



Wird der Wassergehalt wieder aus der Rechnung ausgeschlossen, so ergibt sich:

III.		
Co	0.2035 g	71.30 %
O disp.	0.0287 g	} 28.70 %
O berechnet	0.0552 g	
Angew. Substanz:	0.2854 g	

IV.		
Co	0.1190 g	71.43 %
O disp.	0.0153 g	} 28.57 %
O berechnet	0.0323 g	
Angew. Substanz:	0.1666 g	

Aus den angeführten 4 Analysen ergibt sich:

Im Mittel:	Berechnet für Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
Co 71.35 %	71.08 %
O 28.65 „	28.92 „

Der Körper ist somit ein Kobaltoxyd von der Formel Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das je nach den verschiedenen Umständen mit verschiedenem, nicht konstantem Wassergehalt vorliegt.

#### b) Oxydation mit Natriumhypochlorit.

Die Oxydation mit unterchlorigsaurem Alkali geschah in folgender Weise: Zu einer verdünnten Auflösung von Kobaltsulfat wurde ein Überschuss einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron mit Ätznatron zugefügt. Es fiel sofort unter lebhafter Sauerstoffentwicklung ein massiger, schwerer, schwarzer Niederschlag aus. Nach dieser sowohl in der Kälte als auch in der Wärme vorgenommenen

Fällung wurde der Niederschlag kürzere oder längere Zeit mit der Fällungsflüssigkeit stehen gelassen und hierauf mit Wasser so lange durch Dekantieren gewaschen, bis bei einer Prüfung mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr auftrat.

Der Niederschlag wurde nicht getrocknet analysiert, und die Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffes und des Kobalts in derselben Partie vorgenommen.

1. Es wurde ungefähr 1 g Kobaltsulfat mit einem Überschuss von Eau de Javelle in der Kälte versetzt und der Niederschlag sofort gewaschen, filtriert und analysiert.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

43.20 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.5335 g J  
oder 0.0336 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.21086 g	69.89 %
O disp.	0.03363 g	} 30.11 %
O berechnet	0.05719 g	
Angew. Substanz: 0.30168 g		

Co : O = 1 : 1.59.

2. Der mit Natriumhypochlorit erhaltene Niederschlag wurde etwa vier Stunden mit der Fällungsflüssigkeit stehen gelassen und erst dann weiter verarbeitet.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

62.75 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.77496 g J  
oder 0.04886 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.3037 g	69.82 %
O disp.	0.04886 g	} 30.18 %
O berechnet	0.08236 g	
Angew. Substanz: 0.43492 g		

Co : O = 1 : 1.59.

3. Der in der Kälte gefällte Niederschlag wurde drei Tage mit der Fällungsflüssigkeit stehen gelassen und erst dann analysiert.

Zur Titration wurden verbraucht:

33.30 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.4730 g J  
oder 0.02982 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1971 g	70.66 %
O disp.	0.0298 g	} 29.34 %
O berechnet	0.05345 g	
Angew. Substanz:	0.2803 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.56.$$

4. Die Fällung geschah in der Hitze bei ungefähr 70° und der erhaltene Niederschlag blieb nur kurze Zeit auf dem Wasserbade mit der Fällungsflüssigkeit stehen. — Das äußere Aussehen des Niederschlages war dasselbe wie bei der Fällung in der Kälte, doch ballte er sich mehr zusammen.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	82.56 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	1.0196 g J
oder	0.06429 g O

Es ergibt sich:

Co	0.39325 g	69.70 %
O disp.	0.06429 g	} 30.30 %
O berechnet	0.10665 g	
Angew. Substanz:	0.56419 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.60.$$

5. Der in der Hitze gefällte Niederschlag wurde noch vier Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und erst dann nach dem Waschen und Filtrieren analysiert.

Zur Titration wurden verbraucht:

	46.04 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.56859 g J
oder	0.03585 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.22874 g	70.03 %
O disp.	0.03585 g	} 29.97 %
O berechnet	0.06203 g	
Angew. Substanz:	0.32662 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.58.$$

6. Der in der Hitze gefällte Niederschlag wurde acht Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade mit der Fällungsflüssigkeit erhitzt und dann wie oben behandelt.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	40.80 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.50388 g J
oder	0.03177 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.21086 g	70.33 %
O disp.	0.08177 g	} 29.67 %
O berechnet	0.05718 g	
Angew. Substanz: 0.29981 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.56.$$

7. Es wurde der Versuch Nr. 6 wiederholt, also der gefällte Niederschlag acht Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

	40.60 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend	0.50141 g J
oder	0.08161 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.21086 g	70.36 %
O disp.	0.08161 g	} 29.64 %
O berechnet	0.05718 g	
Angew. Substanz: 0.29965 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.55.$$

### Übersicht.

	Nr.	Zeit	Co %	O %	Co : O Co = 10
In der Wärme	1	—	69.89	30.11	15.90
	2	4 Stunden	69.82	30.18	15.90
	3	3 Tage	70.66	29.34	15.60
In der Kälte	4	—	69.70	30.30	16.00
	5	4 Stunden	70.03	29.97	15.80
	6	8 „	70.33	29.67	15.60
Im Mittel:			70.07	29.98	15.75

Aus den angeführten Daten ist sofort zu ersehen, daß bei der Anwendung von unterchlorigsaurem Alkali als Oxydationsmittel von Kobaltsalzen Produkte entstehen, deren Sauerstoffgehalt höher ist, als dem gewöhnlichen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht.

Konstante Resultate und ein unverändertes Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff hat die Analyse indessen nicht ergeben, sondern es geht der Sauerstoffgehalt des Körpers allmählich zurück, wenn man den Niederschlag mit der Fällungsflüssigkeit längere Zeit

stehen läßt oder einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Als Mittelwert für das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff habe ich gefunden 10:15.75, während sich in einzelnen Fällen sogar 10:16.00 ergab, zu welchem Resultat auch CARNOT<sup>1</sup> gelangte.

Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, wie sich die von mir gefundenen mittleren Analysenresultate zu den entsprechenden Werten von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  verhalten.

	Co %	O %	Co : O Co = 10
$\text{Co}_2\text{O}_3$	71.08	28.92	15.00
$\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$	69.96	30.04	15.80
Gefunden	70.07	29.93	15.75

Es könnte demnach auch hier die Formel  $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$  aufgestellt werden, doch glaube ich nicht, daß es ein Kobaltoxyd von so komplizierter Zusammensetzung giebt, vielmehr bin ich der Ansicht, daß sich zuerst ein höheres Kobaltoxyd, vielleicht sogar das Superoxyd  $\text{CoO}_2$  bildet, das aber äußerst unbeständig ist und seinen Sauerstoff zum Teil sofort abgiebt, um sich schliesslich dem beständigen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  zu nähern; ein derartiges Produkt, das noch etwas mehr Sauerstoff enthält, als dem Oxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entspricht, ist der vorliegende Körper.

### Oxydation mit Jod.

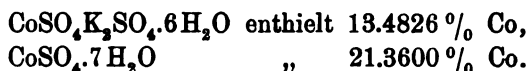
Die mit Jod und Alkali aus Kobaltsalzlösungen entstehenden schwarzen Niederschläge wurden zuerst für Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  gehalten; doch zeigte es sich bei eingehender Untersuchung, daß — ebenso wie bei der Fällung mit Natriumhypochlorit — auch diese Niederschläge reicher an Sauerstoff sind. CARNOT fand, daß bei Anwendung von Jod als Oxydationsmittel der ausfallende Niederschlag in seiner Zusammensetzung der Formel  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16.25}$  entspreche, also etwas mehr Sauerstoff enthalte, als bei der Anwendung von unterchlorig- oder unterbromigsaurem Alkali. Auch G. VORTMANN<sup>2</sup> hat sich mit der Untersuchung der mit Jod oxydierten Kobaltoxyde befaßt und ist zur Erkenntnis gelangt, daß sich dieselben oft dem  $\text{CoO}_2$  so nähern, daß mit einiger Sicherheit auf die Existenz dieses Superoxydes geschlossen werden kann.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 108 (1889), 610.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2744.

Anschließend an die VORTMANN'sche Arbeit wurde eine Reihe von Oxydationen mit Jod vorgenommen.

Als Kobaltsalz diente ein Kobaltkaliumsulfat, teilweise auch ein Kobaltsulfat von genau bekanntem Gehalt an metallischem Kobalt:

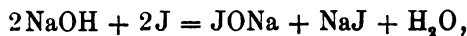


Die eingewogene Menge des Kobaltsalzes wurde in einem Meßkolben (250 ccm) in Wasser gelöst und zu derselben aus einer Bürette eine genau abzulesende Menge von Jod in jodkalischer Lösung zugelassen. Hierbei wurden Jodlösungen verschiedener Konzentration verwendet. Durch Zufügung der Jodlösung trat in der roten Kobaltlösung keine merkliche Änderung ein. Es wurde nun eine konzentrierte Kalilauge, die etwa 20—30 g KHO in 100 ccm Wasser enthielt, zugegeben, wodurch sofort ein schwarzer Niederschlag fiel. — Nach vorsichtigem Umschwenken wurde der Kolben auf einem schwach angeheizten Wasserbade auf 40—50° erwärmt.

Der gefällte Niederschlag kann auch, statt erwärmt zu werden, längere Zeit mit der Fällungsflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben, es finden dadurch, wie Analysen gezeigt haben, keine Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Körpers statt; der erwärmte Niederschlag ballt sich aber besser zusammen und filtriert daher leichter. Nach dem Erkalten wurde der Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtriert. Man erhält so auf dem Filter einen schwarzen Niederschlag, der deutlich ins Grüne spielt. Diese grüne Farbe tritt um so mehr hervor, je reicher der erhaltene Körper an Sauerstoff ist.

Von dem klaren, farblosen Filtrat wurde ein aliquoter Teil, gewöhnlich 50 ccm abgemessen, und diese abpipettierte Menge mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlen versetzt. Dadurch wird das überschüssige Ätzkali neutralisiert und das nicht zu Oxydationszwecken verbrauchte Jod in Freiheit gesetzt, das nun mit Natriumthiosulfat zurücktitriert werden kann.

Durch Einwirkung von Jod auf Kali- oder Natronlauge in der Kälte entstehen, was bereits SCHÖNBEIN<sup>1</sup> vermutet und was durch Versuche von LONNES bestätigt wird, die Salze der unterjodigen Säure

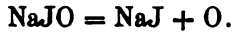


<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 84, 385.

doch geht das Natriumhypochlorit schnell in Jodat über:



Für die Oxydationszwecke ist nur das NaJO gut brauchbar, da es seinen Sauerstoff leicht abgibt.



Dieses O wirkt nun in statu nascendi auf das Kobalt stark oxydierend ein.

Da das Erhitzen den Übergang von Hypojodit in Jodat begünstigt, ist es nicht zweckmäßig, die Lösung höher als ca. 50° zu erwärmen, zumal eine hohe Temperatur dem gebildeten Produkt, das ein leicht zersetzlicher Körper ist, nicht förderlich ist.

Man kann auch so vorgehen, daß der erhaltene Niederschlag so lange gewaschen wird, bis das Waschwasser mit Schwefelsäure versetzt keine Jodreaktion mehr giebt, worauf man das überschüssige Jod im ganzen Filtrat bestimmen kann. (Siehe Tabelle Nr. 4, 5.)

Die folgende Tabelle ist eine Übersicht der mit Jod vorgenommenen Oxydationsversuche; in derselben bedeutet:

Reihe 1 die Einwage in Gramm und zwar Nr. 1—8 an Kobaltkaliumsulfat, Nr. 9—14 an Kobaltsulfat,

Reihe 2 die zugesetzte Jodmenge in Kubikcentimetern und Reihe 3 in Grammen;

Reihe 4 giebt die Gramme Jod an, die auf 1 g metallisches Kobalt der Einwage kommen;

Reihe 5 die Verdünnung im Meßkolben;

Reihe 6 und 7 die von der zugesetzten Jodmenge zur Oxydation des Kobalts verwendete Jodmenge in Kubikcentimetern und Grammen.

Reihe 8 der sich daraus ergebende disponible Sauerstoff in Grammen;

Reihe 9 Kobaltgehalt in Grammen

Reihe 10 die an das Kobalt als Oxydul gebundene Sauerstoffmenge in Grammen

Reihe 11 gesamter Sauerstoff in Grammen;

Reihe 12 enthält das Gewicht des gebildeten Oxyds in wasserfreiem Zustande, d. h. die Summe von Kobalt und Gesamtsauerstoff aus Reihe 9 und 11.

Reihe 13 und 14 ergeben die prozentische Zusammensetzung der erhaltenen Oxyde im wasserfreien Zustande.

} des erhalt. Körpers.

Nr.	Ein- wage g	J		J g	H <sub>2</sub> O		J		O disp. g	Co g	O berechn. g	Gesamt O g	Angew. Substanz g	Co %	O %	Co:O Co=10	Anmerkung
		ccm	g		ccm	g											
1	0.9175	99	0.66936	5.41	250	58.9	0.3966	0.02501	0.12870	0.03354	0.05855	0.18225	67.87	32.13	17.46		
2	1.0218	50	0.6565	4.76	250	35.02	0.4598	0.02899	0.13774	0.03735	0.06634	0.20407	67.52	32.48	17.68		
3	1.0218	50	0.7260	5.27	100	32.88	0.4766	0.03005	0.13774	0.03735	0.06740	0.20511	67.15	32.85	18.05		
4	1.0218	25	0.7941	5.76	100	16.165	0.5135	0.03238	0.13774	0.03735	0.06973	0.20747	66.39	33.61	18.67	Das gesamte Filtrat titriert	
5	0.77637	25	0.7941	7.58	100	11.95	0.3735	0.02394	0.10437	0.02830	0.05224	0.15681	66.64	33.36	18.45		
6	0.77637	33	1.0482	10.00	200	12.25	0.3891	0.02488	0.10437	0.02830	0.05318	0.15755	66.25	33.75	18.80		
7	0.77637	50	1.5882	15.16	200	12.90	0.4098	0.02583	0.10437	0.02830	0.05413	0.15896	65.85	34.15	19.12		
8	0.77637	75	2.3823	22.75	200	13.06	0.4149	0.02616	0.10437	0.02830	0.05446	0.15883	65.71	34.28	19.23		
9	1.0000	25	1.3443	6.20	250	13.187	0.7064	0.04453	0.21360	0.05794	0.10247	0.31607	67.89	32.11	17.69		
10	1.0000	50	2.6886	12.40	250	15.104	0.8122	0.05124	0.21360	0.05794	0.10918	0.32278	66.17	33.83	18.85		
11	1.0000	75	4.0329	18.60	250	17.038	0.9161	0.05776	0.21360	0.05794	0.11570	0.32930	64.87	35.13	19.97		
12	1.0000	100	5.3772	24.80	250	17.130	0.9211	0.05807	0.21360	0.05794	0.11601	0.32961	64.83	35.17	20.03		
13	0.5000	75	4.0329	37.76	250	8.608	0.4629	0.02918	0.10680	0.02897	0.05815	0.16495	64.77	35.23	20.06		
14	1.0079	100	5.3772	25.50	200	9.30	0.5000	0.03152	0.21086	0.05718	0.08870	0.29956	70.40	29.60	15.50	Dieses CoSO <sub>4</sub> + 7 ag enthält 20.82% Co	



Reihe 15 das atomistische Verhältnis von Kobalt und Sauerstoff, wobei  $\text{Co} = 10$  gesetzt ist.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Oxydationsstufe der erhaltenen Kobaltoxyde von der Menge des angewendeten Jods abhängig ist. Je mehr Jod auf die gleiche Menge von Kobalt (Reihe 4) zur Oxydation zugegeben wird, um so höher steigt der Sauerstoffgehalt des resultierenden Produktes, bis sich schließlich das atomistische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff den Zahlen 1 : 2 nähert. Dieser Punkt ist erreicht, wenn auf 1 g metallisches Kobalt ungefähr 20 g Jod kommen, und es bleibt dieses Verhältnis dann konstant, selbst wenn die Jodmenge noch, wie in Nr. 12 und Nr. 13, bedeutend gesteigert wird; eine höhere Oxydationsstufe ist unerreichlich.

Die prozentische Zusammensetzung für diejenigen Versuche, in denen das Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff 1 : 2 beträgt, nähert er sich wenigstens diesen Zahlen sehr, beträgt im Mittel (Nr. 7, 8, 11, 12, 13):

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3$ :
Co 65.20 %	64.83 %
O 35.18 „	35.17 „

Der Mittelwert für Nr. 11, 12 u. 13 allein ist sogar  $\text{Co}$  64.82 %,  $\text{O}$  35.18 %.

An der Existenz eines Kobaltsuperoxydes  $\text{CoO}_2$  dürfte also wohl kein Zweifel sein.

Für die Gewinnung dieses Körpers ist es von Wichtigkeit, daß man bei der Oxydation zum Kobaltsalz zuerst Jod setzt und erst darauf Ätzkali.

Wird diese Reihenfolge nicht eingehalten, und das Ätzkali vor dem Jod zugefügt, so resultiert ein Körper, dessen Analyse in Nr. 14 gegeben ist. Obwohl hier fast auf denselben Kobaltgehalt eine gleiche Menge verwendet wurde, die in Nr. 12 übergenuß war, um das Kobaltoxyd herzustellen, wurde jetzt ein Körper erzielt, der nur als gewöhnliche  $\text{Co}_2\text{O}_3$  angesprochen werden kann.

Eine ähnliche Wahrnehmung haben FISCHER<sup>1</sup> und SCHRÖDER<sup>2</sup> gemacht; sie fanden nämlich, daß die Oxydationsstufe des entstehenden Körpers eine höhere ist, wenn bei der Oxydation von Kobalt mit Bromwasser dieses zuerst, d. h. vor dem Zusatz von Kali zu-

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation 1888, 35.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation 1889, 16 u. 28.

gefügt wird, als wenn das Umgekehrte geschieht. Es wurde nun auch der mit Jod erhaltene Niederschlag selbst der Analyse zugeführt.

Zu diesem Behufe wurden die Produkte Nr. 9—13 mit Wasser auf Jodfreiheit gewaschen und hierauf ohne vorher getrocknet zu werden, untersucht.

Die erhaltenen Resultate zeigt die folgende Tabelle:

Reihe 1 die zur Titration verbrauchte Menge von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Reihe 2 und 3 die sich daraus ergebende Menge Jod, bezw. Sauerstoff.

Die durch Analyse der Niederschläge erhaltenen Daten für Sauerstoff sind aber niedriger, als die entsprechenden Werte, die sich aus der Analyse des Filtrates ergeben und in der vorhergehenden Tabelle angeführt sind.

Es scheint sich demnach der Niederschlag bei längerem Stehen zu zersetzen und seinen Sauerstoff teilweise abzugeben, und ist dies auch äußerlich wahrzunehmen, indem der dunkelgrüne Niederschlag am Filter besonders an den Rändern allmählich eine mehr bräunliche Färbung annimmt.

Es wurde nun versucht durch zweckmäßiges Waschen diese Zersetzung hintanzuhalten, wobei auch darauf geachtet wurde, daß der Niederschlag stets von der Waschflüssigkeit bedeckt blieb; — zu diesem Behufe wurden die Versuche Nr. 15 und 16 ausgeführt.

Nr. 15. 1 g Kobaltsulfat wurde in der Hitze mit 75 ccm Jodlösung, enthaltend 4,0329 g J versetzt und mit Ätzkali ausgefällt. — Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen und hierauf analysiert.

Nr. 16. Es wurden hier dieselben quantitativen Verhältnisse eingehalten, wie in Nr. 15, doch erfolgte das Waschen mit verdünnter Kalilauge, die in Eis gekühlt war.

Wie aus den angeführten Daten zu ersehen ist, gelang es indessen auf diesem Wege nicht, zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, es differieren vielmehr die in Nr. 15 und 16 erhaltenen Zahlen nur unbedeutend von den früheren.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ccm	J g	disp. O K	berechnet O g	Gesamt O g	Co g	Angew. Substanz	Co %	O %	Co : O C = 10	Anmerkung
9	58.94	0.86598	0.041998	0.05794	0.09994	0.21860	0.31354	68.12	31.88	17.24	
10	59.10	0.72989	0.04601	0.05794	0.10895	0.21860	0.31755	67.27	32.73	17.95	
11	65.40	0.80747	0.05092	0.05794	0.10886	0.21860	0.32246	66.24	33.76	18.80	
12	58.70	0.72475	0.04570	0.05794	0.10964	0.21860	0.31724	67.92	32.68	17.90	
13	29.73	0.38707	0.02315	0.02807	0.05212	0.10680	0.15891	67.21	32.79	18.00	
15	64.10	0.79142	0.04991	0.05678	0.10669	0.2094	0.31609	66.25	33.75	18.78	In der Hitze
16	63.20	0.77784	0.04905	0.05668	0.10673	0.2090	0.31578	66.19	33.81	18.84	In der Kälte

## Oxydation des Kobalts auf elektrolytischem Wege.

### 1. Oxydation durch elektrolytisch entwickeltes Chlor bezw.

#### Hypochlorit.

Eine vereinte Wirkung von Chlor und Hypochlorit kann erhalten werden, wenn man die Kobaltlösung, der eine entsprechende Menge von Kaliumchlorid zugefügt ist, der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt.

Da bei den folgenden Versuchen ohne Diaphragma gearbeitet wurde, trat freies Chlor nur in den ersten Minuten auf, da es später von dem sich im Elektrolyten gebildeten Ätzkali zur Bildung von Hypochlorit verbraucht wurde.

Die Elektrolyse wurde in CLASSEN'schen Platinschalen vorgenommen. Der Elektrolyt enthielt in 125 ccm Wasser 25 g Kaliumchlorid und 2 g Kobaltsulfat gelöst. — Als Anode diente eine Platinschale, von der gewöhnlich 120 qcm benetzt waren; in dieselbe tauchte eine kreisförmige Platinscheibe als Kathode von ca. 7 qcm Oberfläche. — Es wurde in der Kälte gearbeitet. Gleich einige Minuten nach Schließung des Stromes begann sich in der Flüssigkeit ein schwerer, dunkelbrauner Niederschlag auszuscheiden, dessen Menge mit zunehmender Zeit immer größer wurde. Weder an der Kathode, noch an der Anode war sonst ein Beschlag wahrzunehmen, auch nicht bei Anwendung mattierter Schalen.

Nachdem der Strom unterbrochen war, wurde der Inhalt der Schale in ein Becherglas gegossen und der Niederschlag, der sich leicht absetzt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte.

1. Es wurde durch 3 Stunden mit einer Stromstärke von 0,25 Ampère elektrolysiert. Die Badspannung betrug 2,5 Volt.

a) Zum Titrieren wurden verbraucht:

26.78 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.33065 g J  
oder 0.02085 g O.

Es ergibt sich also:

Co	0.1444 g	70.64 %
O disp.	0.0208 g	} 29.36 %
O berechnet	0.0392 g	
Angew. Substanz:	0.2044 g	

Co : O = 1 : 1.53.

b) Zum Titrieren wurden verbraucht:

24.73 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.80584 g J  
oder 0.019255 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1366 g	70.82 %
O disp.	0.01925 g	} 29.18 %
O berechnet	0.03704 g	
Angew. Substanz:	0.1929 g	

Co : O = 1 : 1.52.

2. Es wurden dieselben Verhältnisse belassen, wie im vorigen Fall: Stromstärke = 0.25 Amp., Spannung = 2.5 Volt, Zeitdauer gleich 3 Stunden.

Zum Titrieren wurden verbraucht:

28.83 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.35596 g J  
oder 0.022447 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1568 g	70.69 %
O disp.	0.02245 g	} 29.29 %
O berechnet	0.04252 g	
Angew. Substanz:	0.22177 g	

Co : O = 1 : 1.53.

3. Durch 2 Stunden wurde ein Strom von 1 Amp. durch das Bad geleitet. Die Spannung war 3 Volt.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

23.15 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.28583 g J  
oder 0.01802 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1292 g	70.89 %
O disp.	0.0180 g	} 29.11 %
O berechnet	0.0350 g	
Angew. Substanz:	0.1822 g	

Co : O = 1 : 1.51.

b) Zur Titration wurden verbraucht:

18 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.2224 g J  
oder 0.01404 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1022 g	71.00 %
O disp.	0.0140 g	} 29.00 %
O berechnet	0.0277 g	
Angew. Substanz:	0.1489 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.50.$$

4. Es wurden dieselben Verhältnisse belassen wie im Versuch Nr. 3.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

21.4 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend 0.26422 g J
oder 0.01666 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1202 g	70.91 %
O disp.	0.01666 g	} 29.09 %
O berechnet	0.03259 g	
Angew. Substanz:	0.1695 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.51.$$

b) Zur Titration wurden verbraucht:

28.60 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend 0.2914 g J
oder 0.01837 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1354 g	71.08 %
O disp.	0.01837 g	} 28.92 %
O berechnet	0.03671 g	
Angew. Substanz:	0.19048 g	

$$\text{Co : O} = 1 : 1.5.$$

In übersichtlicher Weise sind die resultierenden Ergebnisse folgender Tabelle zusammengestellt.

	Amp.	Volt.	Stunden	Co %	O %
1	0.25	2.5	3	70.73	29.27
2	0.25	2.5	3	70.69	29.29
3	1	3.0	2	70.95	29.05
4	1	3.0	2	71.00	29.00

Die auf diesem Wege erhaltenen Niederschläge sind also von Stromstärke, Spannung und Zeitdauer unabhängig und haben im Mittel die Zusammensetzung:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3$ :
Co 70.87 %	71.08 %
O 29.13 „	28.92 „

Daraus folgt, daß hier wieder Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  vorliegt.

Es gelingt also nur bei direkter Anwendung von unterchlorig-saurem Alkali Produkte zu bekommen, die an Sauerstoff reicher sind als  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , auf allen anderen Wegen gelangt man direkt zum Kobalt-sesquioxyd.

## 2. Untersuchung der an der Anode sich ausscheidenden Kobaltniederschläge.

Daß bei der Elektrolyse von neutralen oder sauren Kobaltsalzlösungen häufig eine Ausscheidung des schwarzen Niederschlages an der Anode beobachtet wird, ist eine Thatsache, die zuerst FISCHER<sup>1</sup> im Jahre 1829 erwähnte. Auch WERNICKE<sup>2</sup> erhielt aus weinsaurer Kobaltsalzlösung einen Anodenniederschlag, für den er die Formel  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufstellte.

Diesen Anodenbeschlag suchte ich nun ebenfalls darzustellen und habe ich zu diesem Behufe zunächst mit einer Kobaltlösung gearbeitet, die genau nach den Angaben von WERNICKE dargestellt wurde; seine diesbezügliche Vorschrift lautet:

„Man bereitet sich zunächst durch Kochen von Weinstein und frisch gefälltem Kobaltoxydul mit Wasser das dem Brechweinstein entsprechende Doppelsalz von weinsaurem Kobaltoxydul und weinsaurem Kali. Man erhält so eine hellpurpurrote Flüssigkeit, die indessen nur wenig Salz gelöst enthält. Der größte Teil der Doppelverbindung senkt sich als rosenrotes Pulver zu Boden. Nach dem Erkalten giebt man so lange Ätznatron zu, bis sich der Niederschlag zu einer dunkelroten Flüssigkeit gelöst hat.“

Die Konzentration wurde so gewählt, daß aus 20 g Kobaltsulfat 250 ccm Lösung erhalten wurde; diese Flüssigkeit habe ich nun unter den verschiedensten Bedingungen, wobei besonders auf die Änderung der Stromdichte Rücksicht genommen wurde, der Ein-

<sup>1</sup> *Kastner's Archiv* 16, 219.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 141, 120.

wirkung des Stromes ausgesetzt, doch ist es mir hierbei niemals gelungen, irgend erheblichere Mengen von Niederschlag an der Anode zu erzielen, so daß auf eine quantitative Analyse des Anodenbeschlages leider verzichtet werden mußte.

Die Thatsache, daß sich das Kobalt an der Anode ausscheiden läßt, wurde von A. COEHN und SALOMON<sup>1</sup> zu einer Trennung dieses Metalles vom Nickel verwendet, indem von denselben festgestellt wurde, daß bei passend gewählten Verhältnissen aus einer Lösung von Kobalt- und Nickelsalzen nur das Kobalt an der Anode als „Superoxyd“ niedergeschlagen wird; doch sind Analysen dieses „Superoxydes“ den betreffenden Veröffentlichungen nicht beigelegt.

Meine diesbezüglichen Versuche wurden folgendermaßen ange-  
stellt.

Als Elektrolyt diente eine neutrale Kobaltsulfatlösung. Anode war eine Platinschale, von der etwa 125 qcm benetzt waren, Kathode eine Platinscheibe von etwa 7 qcm Oberfläche. Beim Durchleiten des Stromes zeigten sich an der Anode bald schöne Farbenringe, die nach einiger Zeit in einen dunkelbraunen Niederschlag übergingen. An der Kathode schied sich inzwischen metallischer Kobalt aus. Wesentlich fördernd auf die Bildung des Anodenniederschlages wirkte Erwärmung des Elektrolyten.

Nach wenigen Stunden jedoch war ein Abnehmen des auf der Schale befindlichen Niederschlages bemerkbar, bis er sogar gänzlich verschwand. Es scheint also die gleichzeitig sich an der Anode ausscheidende Säure hinderlich für den Kobaltbeschlag zu sein, weshalb durch zeitweises Zugeben von Soda der Elektrolyt thunlichst neutral erhalten wird; man kann dadurch auch größere Mengen von Niederschlag zur Abscheidung bringen.

Nach Unterbrechung des Stroms wurde der Elektrolyt abgegossen und der an der Schale ziemlich festhaftende Niederschlag mit Wasser gewaschen. Derselbe hat eine dunkelbraune bis schwarze Farbe und hält Schwefelsäure hartnäckig zurück, ohne daß sie jedoch chemisch gebunden wäre, da sie sich durch fortgesetztes Waschen schliesslich doch entfernen läßt. Wird der Niederschlag im Exsiccator getrocknet, so nimmt sein Gewicht infolge Wasserabgabe bedeutend ab, und er läßt sich dann mit einer Federfahne von den Schalenwänden fast gänzlich herunterkehren. Bei matten Schalen haftet er etwas fester an und es wurde zu Analysezwecken alsdann

<sup>1</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 97—98, 501. D.R.P. 102 370.



so vorgegangen, daß zur Sauerstoffbestimmung der Niederschlag samt Schale in ein Becherglas gebracht und daselbst mit Jodkalium und Salzsäure digeriert wurde.

Bei der Elektrolyse wurden 2—3 Ampèrestunden verbraucht, und die Stromdichte durch Änderung der Stromstärke bei gleichbleibenden Elektrodenflächen variiert. Die Spannung konstant zu erhalten, erwies sich als schwer durchführbar, da Änderungen in der Temperatur, als auch insbesondere die Zugabe von Soda den Widerstand der Flüssigkeit so beträchtlich ändern, daß bedeutende Schwankungen der Badspannung nicht zu vermeiden sind; regelmäßig fiel die Spannung im Laufe der Elektrolyse um einige Volt.

1. 2,5 g Kobaltsulfat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und drei Stunden mit 1 Amp. elektrolysiert.

Zur Titration wurden verbraucht:

31.10 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.38398 g J  
oder 0.02421 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1710 g	70.78 %
O disp.	0.02421 g	} 29.22 %
O berechnet	0.04687 g	
Angew. Substanz:	0.24158 g	

Co : O = 1 : 1.52.

2. 2,5 g Kobaltsulfat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und fünf Stunden mit 0.6 Amp. elektrolysiert; auch hier gelangten, wie im vorigen Falle 3 Ampèrestunden zur Anwendung.

Zur Titration wurden verbraucht:

7.58 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.09359 g J  
oder 0.0059 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.0446 g	71.24 %
O disp.	0.0059 g	} 28.76 %
O berechnet	0.0121 g	
Angew. Substanz:	0.0626 g	

Co : O = 1 : 1.49.

Da bei diesen Versuchen eine sehr starke Abscheidung von Kobalt an der Kathode eintrat, wurde versucht, die Metallabscheidung zu verhindern. Dies geschah auf die Weise, daß man die

Lösung eines leichter abscheidbaren Metalles, z. B. Kupfer, zusetzte. Dann scheidet sich während des Prozesses Kupfer an der Kathode ab, während an der Anode ein schwarzer Niederschlag von Kobaltoxyd erhalten wird. Dieser reißt aber geringe Mengen von Kupfer mit sich nieder, worauf bei der elektrolytischen Kobaltbestimmung Rücksicht genommen werden muß, indem das Kupfer vom Kobalt durch Schwefelwasserstoff, oder durch Elektrolyse in saurer Lösung getrennt wird.

In den folgenden Versuchen war der Elektrolyt stets gleich zusammengesetzt und enthielt in 125 ccm Wasser 10 g Kupfersulfat<sup>1</sup> und 5 g Kobaltsulfat.

3. Zeit acht Stunden, Stromstärke = 0.28 Amp. Der Versuch wurde in der Kälte ausgeführt.

Zur Titration wurden verbraucht:

12.31 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.1520 g J  
oder 0.009585 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.0789 g	71.40 %
O disp.	0.00958 g	} 28.60 %
O berechnet	0.02004 g	
Angew. Substanz:	0.10852 g	

Co : O = 1 : 1.48.

4. Zeit sechs Stunden, Stromstärke = 0.25 Amp., Temperatur 60—70° C.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

33.9 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.41856 g J  
oder 0.02639 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1660 g	69.92 %
O disp.	0.02639 g	} 30.08 %
O berechnet	0.04502 g	
Angew. Substanz:	0.23741 g	

1 : 1.58.

b) Zur Titration wurden verbraucht:

27.5 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
entsprechend 0.33954 g J  
oder 0.02141 g O.

<sup>1</sup> 1 Ampèrestunde schlägt 1.184 g Cu nieder oder zersetzt ungefähr 4.6 g Kupfersulfat; für 2 Ampèrestunden daher rund 10 g erforderlich.

Es ergibt sich:

Co	0.1861 g	70.01 %
O disp.	0.02141 g	} 29.99 %
O berechnet	0.08691 g	
Angew. Substanz: 0.19442 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.58.$$

5. Zeit zwei Stunden, Stromstärke = 1 Amp., Temperatur 60 bis 70° C.

a) Zur Titration wurden verbraucht:

22.94 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend 0.28828 g J
oder 0.017861 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.1198 g	70.38 %
O disp.	0.01786 g	} 29.62 %
O berechnet	0.08235 g	
Angew. Substanz: 0.1695 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.55.$$

b) Zur Titration wurden verbraucht:

11.65 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
entsprechend 0.14384 g J
oder 0.00907 g O.

Es ergibt sich:

Co	0.0617 g	70.51 %
O disp.	0.00907 g	} 29.49 %
O berechnet	0.01678 g	
Angew. Substanz: 0.0875 g		

$$\text{Co : O} = 1 : 1.54.$$

Es wurde also gefunden:

Nr.	Amp.	Zeit	Co %	O %	Co : O Co = 10	Elektrolyt
1	1	3 Stdn.	70.78	29.22	15.20	} 2.5 g $\text{CoSO}_4$ 125 g $\text{H}_2\text{O}$
2	0.6	5 "	71.24	28.76	14.90	
3	0.25	8 "	71.40	28.60	14.80	} 5 g $\text{CoSO}_4$ 10 g $\text{CuSO}_4$ 125 g $\text{H}_2\text{O}$
	0.25	6 "	69.96	30.04	15.80	
	1	2 "	70.44	29.56	15.40	

Das sich an der Anode abscheidende Produkt ist also kein „Superoxyd“, sondern entspricht in seiner Zusammensetzung vielmehr sehr annähernd dem Oxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Im Mittel wurde

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_3$ :
Co 70.73 %	71.08 %
O 29.27 „	28.92 „

Das Durchschnittsverhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff ist 1 : 1.54.

### Reaktionen des Kobaltoxyds.

Das Verhalten aller erhaltenen Produkte gegen die verschiedenen Reagentien war im allgemeinen dasselbe.

In Salzsäure sind dieselben alle unter Chlorentwicklung löslich, meist schon in der Kälte, äußerst leicht beim Erwärmen; die mit Persulfat hergestellten Körper lösen sich am langsamsten, während bei den höher oxydierten, besonders wenn sie getrocknet waren, auch in der Kälte eine ziemlich heftige Reaktion eintrat. — Die erhaltene Lösung ist in der Wärme rot, kalt blau gefärbt. — Nicht eben so leicht, wie in Salzsäure, löst sich das Kobaltoxyd unter Sauerstoffentwicklung in Salpetersäure und in Schwefelsäure. — In Oxalsäure ist es unter Kohlensäureentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit löslich, die beim Kochen allmählich gelbbraun und schließlich rötlich wird. Es bleibt dabei ein weißer Rückstand von schwer löslichem, oxalsaurem Kobalt zurück. — In Essigsäure löst sich das Kobaltoxyd schwer zu einer gelbbraunen Lösung; von Alkalien und Ammoniak wird es nicht angegriffen.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule Charlottenburg in der Zeit von Pfingsten 1899 bis Ende Juli 1900 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. v. KNORRE, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mir bei ihrer Ausführung seine wertvolle Unterstützung angedeihen liefs, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren Dr. FRANZ PETERS und Dr. KUET ARNDT danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

*Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium d. kgl. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1901.

## Notiz über den Einfluss von Pyrit und anderen Sulfiden auf die Bestimmung von zweiwertigem Eisen.

Von

W. F. HILLEBRAND und H. N. STOKES.<sup>1</sup>

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift<sup>2</sup> machte Herr Professor L. L. DE KONINCK darauf aufmerksam, dass er bereits vor 17 Jahren darauf hingewiesen hatte, dass Pyrit und andere Sulfide bei der Bestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen nach der MITSCHERLICH'schen Methode einen gewissen Einfluss auf das Resultat ausüben. Diese Thatsache ist von uns erst neuerdings<sup>3</sup> erkannt worden.

Wie Prof. DE KONINCK selbst bemerkt, ist die Mitteilung,<sup>4</sup> in der sich die erwähnte Bemerkung befindet, dem Chemiker nur schwer zugänglich, und so weit wir wissen, ist auch nirgends ein Referat über jene Arbeit erschienen. Dies mag zur Erklärung unseres Versehens dienen. — Zum Beweise dafür, dass wir nicht mala fide gehandelt haben, möge erwähnt werden, dass der eine von uns vor Jahren bei Geologen und Chemikern im In- und Auslande wegen einer Erklärung für die Unterschiede Nachfrage hielt, die bei der Ausführung der Gesteinsanalyse nach der MITSCHERLICH'schen und der COOKE'schen Methode auftreten. Ferner erschien vor mehreren Jahren eine gewissermaßen ständige Nachfrage um Aufklärung dieses Punktes im „Bulletin 148 of the U. S. Geological Survey“, S. 52—53, die später auch übergang in die deutsche Über-

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 125.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 326 u. *Journ. Am. Chem. Soc.* 22 (1900), 825.

<sup>4</sup> *Ann. soc. geolog. Belg.* 10 (1882—83), 101.

setzung eines Teiles dieser Schrift von DR. E. ZSCHIMMER, welche unter dem Titel „Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine“ erschien. Eine Antwort erfolgte aber auch hier nicht.

Aus diesen Gründen mußte unsere Mitteilung sehr erwünscht erscheinen; es braucht aber kaum gesagt zu werden, daß wir es sehr bedauern, Herrn Prof. DE KONINCK nicht in der gebührenden Weise erwähnt zu haben.

*Washington, D. C., den 4. Februar 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1901.

---

## Zur Einheit der Atomgewichte.

Von

H. ERDMANN.

Entwickelt man Sauerstoffgas durch Erhitzen reinen geschmolzenen Kaliumchlorats in einer kleinen Glasretorte, die mit einem 5 bis 10 cm langen mit trockener Watte gefüllten Glasrohr luftdicht verbunden ist, und leitet das aus dem Wattefilter austretende Gas in die untere Öffnung eines Bunsenbrenners, so nimmt die bis dahin vollkommen nichtleuchtende Flamme sehr deutlich die violette Farbe des Kaliumspektrums an. Mag man die Erhitzung des Chlorats noch so vorsichtig leiten, immer ist Kalium in dem durch eine längere Wattesicht filtrierten Gase nachweisbar. Die äußerst feinen, sich in dem geschmolzenen Salz bildenden Sauerstoffbläschen wirken offenbar ähnlich, wie bei der BECKMANN'schen Spektrallampe<sup>1</sup> die durch poröses Porzellan hindurchtretende Prefsluft; nur noch viel intensiver. Sie bewirken, daß sich dem Gase Salzteilchen beimischen im Zustande äußerst feiner Verteilung, der sich von Lösung wenig mehr unterscheidet. Dieser Zustand ist derart, daß die Salzteilchen durch ein gewöhnliches Filter nicht zurückgehalten werden können. Nach den Messungen von KAISER und BUNGE<sup>2</sup> sind die Mengen von Kaliumsalz, die zur Färbung einer Flamme erforderlich sind, durchaus nicht so gering, wie bei einigen anderen Metallsalzen. Will man aber die Menge des verflüchtigten Salzes quantitativ durch eine Differenzwägung bestimmen, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß das Verhältnis  $KCl:O$  eben auch nur durch Zersetzung des Kaliumchlorats bestimmt worden ist.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 34, Heft 5; 35, 443—458.

<sup>2</sup> Über die Spektren der Elemente: III. Über die Linienspektren der Alkalien, Abhandlungen der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1890. Anhang. — Vergl. auch ERDMANN, Die Salze des Rubidiums, *Archiv der Pharmazie* 232 (1894), 9.

Wir dürften also die Genauigkeit, mit der dieses Verhältnis bekannt ist, nicht allzu hoch einschätzen. Trotz aller Kautelen fand STAS<sup>1</sup> die Gewichtsabnahme des Kaliumchlorats durch Calcination merklich größer als durch Zersetzung mit Salzsäure; aber auch bei letzterem Verfahren muß sich nach BAILEY<sup>2</sup> etwas Chlorkalium verflüchtigen. Ähnliches läßt sich von dem Verhältnis Ag:O sagen; das Silberoxyd hat bekanntlich Eigenschaften, die seine Verwendung zu Atomgewichtsbestimmungen gänzlich ausschließen, und von einer direkten Überführung des Silberjodats durch Glühen in Jodsilber hat STAS ebenfalls abgesehen,<sup>3</sup> wohl veranlaßt durch die schlechten Erfahrungen, welche LIEBIG und REDTENBACHER<sup>4</sup> beim Glühen organischer Silbersalze gemacht hatten: die Zahlen der Einzelversuche stimmten zwar vorzüglich überein, aber nur deshalb, weil sich konstante Mengen von Silber verflüchtigten, die das Ergebnis um mehr als ein halbes Prozent zu groß erscheinen ließen.

Jedenfalls sind die Beziehungen der Alkalimetalle, der Halogene und des Silbers zum Sauerstoff mit geringerer Genauigkeit bekannt, als ihre stöchiometrischen Beziehungen zu einander. Angesichts dieser Thatsache war es kaum verständlich, wie neuerdings die Annahme Platz greifen konnte, daß der Sauerstoff die natürliche Basis der Atomgewichte sei. Ich habe dem gegenüber nachgewiesen — und dieser Nachweis hat von keiner Seite irgend welchen Widerspruch erfahren —, daß diese Rolle vielmehr aus historischen und sachlichen Gründen dem Silber zukommt.<sup>5</sup> Die auf alle damals bekannten Metalle ausgedehnten Äquivalentbestimmungen von TORBERN BERGMANN<sup>6</sup> sind wirklich trotz mancher ungenauen oder gar ganz irrigen Zahl doch als ein beachtenswerter Anfang zur Stöchiometrie der metallischen Elemente zu bezeichnen. In ganz richtigem Gefühl hat hier BERGMANN das Silber als Einheit gewählt und festgestellt, durch welche Gewichtsmengen der anderen Metalle ein Gewichtsteil Silber zur Abscheidung gebracht wird. Dann ist durch die klassischen Arbeiten von STAS endgültig aufgeklärt und ausdrücklich ausgesprochen,<sup>7</sup> daß das leichtwägbare Silber mit seinen hervorragenden analytischen Eigenschaften als Grundpfeiler (pivot) aller

<sup>1</sup> Oeuvres complètes I, 395 u. 399 (Freiwerden von Chlorgas).

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 7, 275.

<sup>3</sup> Oeuvres complètes I, 490.

<sup>4</sup> Lieb. Ann. 38 (1841), 134.

<sup>5</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, 571 u. 651; vergl. BREDT, daselbst 980.

<sup>6</sup> Opuscula physica et chemica 3, 138 (Leipzig 1786).

<sup>7</sup> JEAN-SERVAIS STAS, Oeuvres complètes I, 325.



Atomgewichtsbestimmungen gelten müsse. Die Halogene, und zwar nicht nur das ebenfalls leicht wägbare Jod, sondern auch das Brom und Chlor lassen sich mit größter Sicherheit auf das Silber beziehen. Daher ist auch bei allen Elementen, welche wohlcharakterisierte Halogenverbindungen liefern — und das ist bei weitem die Mehrzahl sämtlicher Grundstoffe —, ihr Verhältnis zum Silber mit großer Genauigkeit bestimmt.

Verlassen wir einmal diese sichere Grundlage und beziehen wir die Atomgewichte auf ein schwerwägbares Gas, so büßen die Zahlen absolut genommen an Genauigkeit ein. Für den praktischen Gebrauch ist diese Einbuße an „absoluter Genauigkeit“ aber ganz gleichgültig, weil das Verhältnis der Zahlen, worauf es analytisch allein ankommt, das gleiche bleibt. Welches gasförmige Element man als Einheit wählt, ist von geringem Einfluss, wenn auch nicht unterschätzt werden darf, daß die meisten Elemente beim Behandeln mit geeigneten Agentien eine äquivalente Menge Wasserstoffgas entwickeln, welche durch Differenzwägung mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann; ein noch lange nicht genügend benutzter Weg zur direkten Bestimmung der Atomgewichte. Der alte BERZELIUS'sche Weg der Oxydanalyse weist dagegen auf den Sauerstoff hin. Jedenfalls besitzen gegenwärtig die auf Wasserstoff oder auf Sauerstoff bezogenen Atomgewichtstabellen ungefähr die gleiche „absolute Genauigkeit“, da das Verhältnis H:O jetzt sehr gut bekannt ist, und zwar mindestens mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{1800}$  seines Wertes. Diese Thatsache findet in den wertvollen Veröffentlichungen der amerikanischen Atomgewichtskommission seit Jahren ihren Ausdruck und auch die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft ist nunmehr auf dem gleichen Standpunkt angelangt; sie hat für das Jahr 1901 zwei Tabellen der Atomgewichte zur Wahl gestellt, von denen die eine den Wasserstoff, die andere den Sauerstoff zur Grundlage hat. Welche dieser beiden Tabellen den Vorzug verdient, darüber waren bis zur Mitte des Jahres 1900 noch verhältnismäßig sehr wenige Stimmen laut geworden, und diese vertraten so widersprechende Ansichten, daß die Möglichkeit einer internationalen Einigung immer ferner gerückt schien. Dadurch sah sich eine Anzahl von deutschen Mitgliedern der internationalen Atomgewichtskommission veranlaßt, eine diesbezügliche Umfrage zunächst bei den Hochschullehrern Deutschlands, Österreichs und der Schweiz zu veranstalten; ein Vorgehen, welches erfreulicher Weise auch in fremdsprachigen Ländern bereits Nachahmung geweckt hat und da-

her zweifellos zur allgemeinen Klärung der Sachlage beitragen muß. Unser Rundschreiben vom 6. Juli 1900 lautete folgendermaßen:

„Die unterzeichneten Mitglieder der internationalen Atomgewichtskommission haben zwar die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft ausgegangene Anregung zur einheitlichen Berechnung der Atomgewichte mit Freuden begrüßt, sind aber zu der Überzeugung gelangt, daß auf der von BOHUSLAV BRAUNER im Jahre 1888 vorgeschlagenen Grundlage  $O=16$  gegenwärtig eine Einigung nicht zustande kommen dürfte. Mehren sich doch von Tage zu Tage die Stimmen, welche schwere Bedenken gegen das Verlassen der Wasserstoffeinheit geltend machen (vgl. LASSAR-COHN, Über das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagener Grundzahl 16.000; Hamburg, LEOPOLD VOSS, 1900. — BOLM, Über die neue Atomgewichtstabelle, Chemiker-Zeitung 1900, Nr. 47, S. 495). Sollten zwingende Gründe zu einer Änderung der Grundlage unserer Atomgewichte nötigen, so würde man wohl besser von einem bequemen wägbaren Element ausgehen, welches, wie z. B. das Silber oder das Jod, durch die Schärfe seiner Reaktionen bei zahlreichen analytischen Operationen bereits als praktischer Ausgangspunkt dient.

„Unseres Erachtens liegen aber solche zwingenden Gründe für eine Änderung nicht vor (vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1899 S. 424, 570, 648, 980—990; daselbst 1900, S. 376, 463). Das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff ist durch die Bemühungen von KEISER, SCOTT, RAYLEIGH, COOKE, RICHARDS, NOYES, DITTMAR HENDERSON, LEDUC, MORLEY, THOMSEN, BERTHELOT mit einer Genauigkeit festgestellt worden, welche für alle praktischen Zwecke vollkommen genügt.

„Die Zeit für eine unveränderliche Atomgewichtstabelle ist noch nicht gekommen; jedes neue Jahr bringt jetzt Korrekturen in der Atomgewichten der seltneren Elemente, gleichviel auf welche Einheit oder Nichteinheit man die Werte bezieht.

„Für den Lehrer erscheint Einfachheit und Durchsichtigkeit der Grundlage besonders geboten; der Unterricht darf keine Schädigung erleiden, in den lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes, der Wertigkeitslehre soll kein Schatten von Unklarheit eindringen. Die Rücksicht auf das Verständnis der werdenden Chemiker wird uns daher unter allen Umständen nötigen, beim Unterricht und in unseren Lehrbüchern an den DALTON'schen Zahlen festzuhalten (vgl. SEUBERT Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1898, XXXI, 2776 LANDOLT, daselbst S. 2767; auch Herr Prof. F. W. CLARKE, de

verdienstvolle Bearbeiter der alljährlich von der Amerikanischen chemischen Gesellschaft herausgegebenen Atomgewichtstabellen, ermächtigt uns zu erklären, daß er die Beibehaltung der Wasserstoffeinheit empfiehlt). Wollte man nun in der Praxis mit Zahlen rechnen, die sich für den Unterricht nicht eignen, so würde Zwiespalt und Verwirrung die notwendige Folge sein, statt der von uns allen erstrebten Einigkeit.

„Die Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft beabsichtigt zwar bei Veröffentlichung der eingelaufenen Gutachten allen Mitgliedern der Gesellschaft Gelegenheit zu geben, sich zur Frage der Atomgewichtseinheit zu äußern. Allgemeine Anforderungen dieser Art finden jedoch meist nicht die wünschenswerte Beachtung; wir halten es aber für ganz besonders wichtig, daß die Lehrer der Chemie an den deutschen Universitäten und technischen Hochschulen in dieser Angelegenheit Stellung nehmen. Wir erlauben uns daher Ihnen folgende Fragen vorzulegen:

1. Soll die Wasserstoffeinheit als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte beibehalten werden?

2. Sollen die Atomgewichte gleichmäßig mit je 2 Dezimalen angegeben werden, wobei die unsicheren Stellen durch den Druck zu kennzeichnen sind?

3. Soll die internationale Atomgewichtskommission auf dieser Grundlage die fortlaufende Bearbeitung der Atomgewichtstabelle veranlassen?“

Aus dem soeben in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“<sup>1</sup> erschienenen offiziellen Bericht über das Ergebnis dieser Umfrage unter Berücksichtigung nachträglicher Mitteilungen von Herrn KILIANI-Freiburg (O = 16), DORN-Halle und WISLICENUS-Tharand (H = 1) geht hervor, daß von Dozenten der Chemie an den Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz zu diesen Fragen 129 Äußerungen eingegangen sind, davon

Unbestimmt . . . .	4	Stimmen;
Für Sauerstoff = 16 . .	20	„
Für Wasserstoff = 1 . .	105	„

Bestätigt sich weiter dieses Stimmenverhältnis, so ist die kürzlich geäußerte Ansicht von BRAUNER,<sup>2</sup> daß „eine überwiegende Mehrzahl von Chemikern die auf die Basis O = 16 bezogenen Atom-

<sup>1</sup> 8 (1901), 182.

<sup>2</sup> Die Basis der Atomgewichte, 4. Abhandlung; *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 186.

gewichte“ angenommen habe, auf das Schlagendste widerlegt. Wenn es sich, wie BRAUNER meint, thatsächlich um eine Angelegenheit handelte, welche durch Stimmenmehrheit entschieden werden kann, so könnten die Akten über den BRAUNER'schen Vorschlag, wenigstens soweit deutsches Gebiet in Frage kommt, damit geschlossen werden.

Ich möchte aber nicht unterlassen, auf das Bedenkliche hinzuweisen, was das Rechnen mit Majoritäten in allen den Fällen mit sich bringt, wo die Stimmen nicht gezählt, sondern gewogen werden sollten. Die internationale Atomgewichtskommission, der die Unterzeichner des oben wiedergegebenen Rundschreibens sämtlich angehören, ist gegenwärtig noch mit den ersten Vorarbeiten zur Schaffung einer allgemein anerkannten Grundlage für die Atomgewichte beschäftigt; sie hat sich nach keiner Seite hin gebunden und kann sich nach keiner Seite hin binden lassen.<sup>1</sup> Die Wahl einer engeren internationalen Kommission, von welcher wir erst neue Vorschläge über die Wahl der Atomgewichtseinheit zu erwarten haben, ist in die Wege geleitet. Unter diesen Umständen sei es mir gestattet, auch auf die BRAUNER'schen Vorschläge trotz der geringen Gegenliebe, welche sie bei den Fachgenossen gefunden haben, nochmals etwas näher einzugehen.

Die letzte Veröffentlichung BRAUNER's über „Die Basis der Atomgewichte“ beschäftigt sich fast ausschliesslich mit unserem Cirkular vom 6. Juli 1900, aus welchem einzelne Sätze herausgegriffen und einer abfälligen Besprechung unterworfen werden. Ja selbst die einzelnen Sätze sind zum Teil noch zerpfückt und zwar in Anführungsstrichen, aber nicht wörtlich citiert. Ein Teil der von BRAUNER gemachten Einwendungen wird sich daher von selbst erledigen, da nun die Leser der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ unser Rundschreiben im Zusammenhange vor Augen haben.

Vor allen Dingen dürfte klar werden, daß es uns ganz ferne gelegen hat, gegen Herrn BRAUNER irgend welchen „Vorwurf“ zu erheben. Wir haben lediglich die Thatsache zum Ausdruck gebracht, daß der BRAUNER'sche Vorschlag bei den zahlreichen gegen ihn erhobenen Bedenken keine grofse Aussicht auf Annahme hat. Nicht immer findet das Beste auch den Beifall der Mehrheit; darf sich ein Autor verletzt fühlen, wenn sich die Mehrzahl der Stimmen auf die Vorschläge eines anderen konzentrieren?

---

<sup>1</sup> Vergl. *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 425 (Schlußpassus).

Auch lag es weder in unseren Worten, noch in unserem Sinne, die Basis  $O = 100$  als eine „Nichteinheit“ (S. 189) zu bezeichnen. Wenn diese BERZELIUS'sche Einheit der internationalen Atomgewichtskommission vorgeschlagen worden wäre, hätten wir gerne auf die Anrufung weiterer Kreise zur Meinungsäußerung verzichtet. Was uns die Feder in die Hand drückte, war allein der Umstand, daß sich der zunächst zur Kenntnis der internationalen Kommission gelangte Vorschlag auf gar keine verständliche Einheit bezog.

Als verfehlt ist wohl der Vergleich mit der Meterkommission zu bezeichnen, den BRAUNER nach wie vor seinen Ausführungen zu Grunde legt. Jeder Physiker weiß, daß unedle oder unreine Metalle beim Aufbewahren Formveränderungen erleiden. Ein ganz unreines, dem damaligen niedrigen Stande der Edelmetalltechnik entsprechendes Platin war es aber, aus welchem das im Jahre 1799 niedergelegte „mètre des archives“ als Endmaß gefertigt war. Daß diese unvollkommene Maßeinheit im Laufe der Zeit ihre Länge etwas geändert hat, ist mehr als wahrscheinlich, und prinzipiell ist auch von den im Anschluß an den internationalen Kongreß von 1875 aus besserem Material hergestellten und 1889 an die Einzelstaaten verteilten Strichmassen das Gleiche anzunehmen. Eine absolute Unveränderlichkeit, wie sie für die stöchiometrischen Quantitäten und daher für die Gewichte der Atome gilt, kommt jedenfalls keinem konventionellen Längenmaße zu. Die Analogie des Meters mit dem unveränderlichen Atomgewicht des Sauerstoffs besteht also gar nicht! Und selbst angenommen, daß sie bestände, was würde dadurch bewiesen sein? Kommt nicht nach den Grundlehren unserer Wissenschaft jedem Atom die gleiche Unveränderlichkeit zu? Was hat das Atom des Sauerstoffs vor den Atomen der Metalle, der Halogene, des Wasserstoffs in dieser Hinsicht voraus?

Es ist richtig, daß „man nicht zu ein und demselben Liter gelangt, je nachdem man vom Meter oder vom Kilogramm ausgeht“. Warum hat aber auch der Kongreß von 1875 das uralte Platinkilogramm von LEFÈVRE-GINEAU „tel qu'il est“ angenommen? Jeder Fachmann ist heute der Ansicht, daß dies eine große Thorheit war. Von diesem Beispiel können wir nur lernen, ohne es nachzuahmen.

Wie groß war denn nun der Fehler, welcher mit der Annahme des im Jahre 1799 hergestellten Kilogewichtes begangen wurde? BROCH hat ihn entschieden überschätzt, als er ihn auf  $\frac{1}{100} \%$  angab, denn als Mittel der neuesten Bestimmungen von CHAPPUIS so-

wie von FABRY, MACÉ DE LÉPINAY und PÉROT ergibt sich das Gewicht eines Kubikdecimeters Wasser grösster Dichte zu 0.999975 kg.<sup>1</sup> Die Differenz gegenüber dem Platinkilogramm „tel qu'il est“ beträgt also nur 25 mg oder  $\frac{1}{400}$  ‰. Mit der Annahme des Atomgewichtes  $O = 16$  ist dagegen ein Fehler von  $\frac{3}{4}$  ‰ verbunden! Setzt man nun, um diesen Fehler auszugleichen,  $H = 1.01$ , so macht man wieder einen Fehler nach der anderen Seite im Betrage von  $\frac{1}{4}$  ‰! Die durch solche unzweckmäßige Wahl der Grundlage verursachte Ungenauigkeit ist also hundertmal grösser, als diejenige des alten Platinkilos, auf das sich BRAUNER beruft. Und diese durch unberechtigte Kürzung künstlich in die Atomgewichte hineingetragene Unsicherheit haben unsere Meister, STAS an ihrer Spitze, gewiss nicht um uns verdient. Denn das Atomgewicht des Sauerstoffs  $O = 15.88$  ist, wie BRAUNER selbst zugiebt, höchstens noch mit einer Unsicherheit von  $\frac{1}{16}$  ‰ behaftet. Das ist schon sehr hoch gegriffen, und auch dem Verhältnis  $H : Ag$  dürfte keine erheblichere Unsicherheit mehr anhaften, wenn es auch wünschenswert bleibt, immer mehr direkte Bestimmungen des Gewichtsverhältnisses der Metalle zum Wasserstoff anzustellen, wie solche THOMSEN<sup>2</sup> in so eleganter Weise beim Aluminium ausgeführt hat. Sind Herrn BRAUNER diese Bestimmungen unbekannt? Es ist doch sehr auffällig, daß er sie verschweigt und dafür den älteren Arbeiten von MALLET einen breiten Raum widmet, die vor der epochemachenden ersten Veröffentlichung von E. H. KEISER<sup>3</sup> über das Atomgewicht des Sauerstoffs liegen. Seit 1887 wissen wir eben, daß sich speziell der Wasserstoff in ganz außerordentlich einfacher Weise zur Wägung bringen läßt und daß man gerade bei diesem Gase die Schwierigkeiten vermeiden kann, welche die luftförmigen Körper im allgemeinen durch ihren Aggregatzustand der genauen Messung und Wägung entgegenstellen und welche gegen die Wahl des Sauerstoffatoms als Gewichtseinheit noch heute schwer ins Gewicht fallen.

Unter solchen Umständen an Stelle der Wasserstoffeinheit, welche die „formelle Einheit“ bleiben soll, die Zahl 1.01 setzen, das ist doch ein Vorgang, der in den Annalen der Meterkommission

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 129 (1900), 709; Procès verbaux du comité international des Poids et Mesures; Rapports présentés au congrès international de Physique 1900, Bd. I, S. 130.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 447.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887), 2324; vergl. *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 652 Anmerkung 21.

ein Analogon nicht besitzt. Das heißt den Meter in 101 cm einteilen und alle Größen mit hinkender Elle messen. Die Äquivalente des Silbers und des Jods sind bekanntlich rund und glatt 107 und 126. Jeder Techniker wie Theoretiker darf sich dieser Erkenntnis freuen, kein Chemiker braucht sich einer solchen Thatsache zu schämen. Die alten Werte 108 und 127 sind eben falsch, einfach falsch. Will man uns ein schiefes Maß in die Hand geben, damit das Falsche doch richtig erscheint? Nein, zwischen Wahrheit und Irrtum ist kein Kompromiß möglich.

Durch welche merkwürdigen Zufälle der BRAUNER'sche Vorschlag überhaupt in gewissen physikalisch-chemischen Kreisen Eingang finden konnte, habe ich bereits an anderer Stelle erörtert.<sup>1</sup> Im Jahre 1885 lagen folgende Atomgewichtsbestimmungen für Sauerstoff vor:

GAY-LUSSAC und A. v. HUMBOLDT 1805 . . . . .	15.96
BERZELIUS und DULONG 1819 . . . . .	16.00
DUMAS 1842 . . . . .	15.90—16.08
ERDMANN und MARCHAND 1842 . . . . .	15.90—16.00
STAS . . . . .	15.84
THOMSEN 1870 . . . . .	15.96
	Mittel: 15.95

OSTWALD nahm aber in seinem „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ nicht den Mittelwert aus diesen Zahlen, sondern huldigte der Ansicht PROUT's<sup>2</sup> und erklärte, noch vollkommen auf der Basis der Wasserstoffeinheit stehend,  $O = 16.00$  für den wahrscheinlichsten Wert.<sup>3</sup> Daß dies gegenüber den damals in Deutschland gebräuchlichen Atomgewichten einen Rückschritt bedeutete, daß die OSTWALD'schen Zahlen weniger genau waren, als die älteren von LOTHAR MEYER, konnte nach den Ausführungen von STAS<sup>4</sup> schon damals kaum zweifelhaft sein: die Grundlage war hypothetisch.<sup>5</sup> Dem Hinweis hierauf<sup>6</sup> folgte bald der Nachweis E. H. KEISER's, daß der von OSTWALD begangene Fehler erheblich größer war, als man bis dahin annahm, und sich auf  $\frac{3}{4}\%$  belief.<sup>7</sup> Nun nahm OSTWALD, statt den Fehler einzugestehen, für die zweite Auflage seines Buches die von BRAUNER vorgeschlagene „hinkende

<sup>1</sup> Zur Atomgewichtsbestimmung für praktische analytische Rechnungen, *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 571, Anmerkung 1.

<sup>2</sup> Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 1. Aufl., 1885, Bd. I, 117.

<sup>3</sup> Dasselbst I, 44.

<sup>4</sup> *Oeuvres complètes*, I, 418, III, 183.

<sup>5</sup> Vergl. OSTWALD, *Lehrb. d. allgemeinen Chemie*, 1. Aufl., Vorwort S. IX.

<sup>6</sup> LOTHAR MEYER u. KARL SEUBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18 (1885), 1089.

<sup>7</sup> E. H. KEISER, *dasselbst* 20 (1887), 2324.

Atomgewichtstabelle“<sup>1</sup> an und befürwortete sie in der Atomgewichts-kommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft.<sup>2</sup>

Herr BOHUSLAV BRAUNER wolle auch aus dieser historischen Darlegung keinen „Vorwurf“ herauslesen. Es handelt sich ja doch nur um eine Äußerlichkeit, um eine Rechnungsart, für die wir nach der einfachsten Form suchen. Jede klare Einheit ist uns recht. Und Herr BRAUNER kann doch nicht ernstlich die Absicht haben,<sup>3</sup> die unter den geschilderten Umständen durch seine Anregung entstandene und hoffentlich nicht lange mehr währende Diskussion in ihren Folgen mit den mächtigen Impulsen zu vergleichen, die unsere Wissenschaft vor hundert Jahren durch die auf dem Gebiete der Verbrennung entdeckten neuen Thatsachen erhielt? Die Formsache, die wir hier behandeln, hat ja gar nichts zu thun mit den äußerst wichtigen Konstitutionsfragen, die Herr BRAUNER uns auf Seite 198 stellt; Fragen, die in den letzten Jahren leider wenig gefördert worden sind, weil sie auf ganz anderem Wege gelöst werden müssen, als dem durch die moderne Ionentheorie vorgezeichneten.<sup>4</sup> Diese Ionentheorie ist ja auch nur ein einzelner, schnell gewachsener Zweig an dem großen Baume der Atomlehre, der mit ihm steht und fällt. Im Interesse aller müssen wir dafür sorgen, den Stamm gesund zu erhalten, daß kein Wurm sich darin einniste. Man hat uns neuerdings die Möglichkeit vor Augen geführt, daß Jünger der Physik, der Schwesterwissenschaft, welche in Bezug auf Klarstellung ihrer Grundlagen durch zweckmäßige Festsetzung von Einheiten so Hervorragendes geleistet hat, auf die Chemie als „eine Wissenschaft niedrigeren Ranges“ herabsehen könnten. Dieser wenn auch nur entfernt sich zeigenden Möglichkeit wollen wir mit allen unseren Kräften und mit aller Entschiedenheit von vornherein entgegentreten.

Die internationale Atomgewichtskommission hat bis jetzt keinerlei Abstimmungen inaugurirt, keinerlei Beschlüsse über die künftig zu wählende Grundlage gefaßt.<sup>5</sup> So lange sie uns keine neue Einheit bietet, bleiben wir daher folgerichtig der von dem Schöpfer der modernen Atomlehre eingeführten Wasserstoffeinheit treu.

<sup>1</sup> Vergl. Prof. Dr. LASSAR-COHN, Über das Ungeeignete der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 16.000 (LEOPOLD VOSS, Hamburg 1900.)

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 2761.

<sup>3</sup> l. c., S. 194.

<sup>4</sup> CL. WINKLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 1697; vergl. auch KOHLSCHÜTTER, *Lieb. Ann.* 314 (1900), 336.

<sup>5</sup> Vergl. *Deutsche Literaturzeitung* 1901, 369.



Überblicke ich die BRAUNER'schen Ausführungen, so bin ich zu meinem Bedauern nicht in der Lage, auch nur einem einzigen seiner Schlüsse (Seite 202) zuzustimmen, denn

1. benutzt die Mehrzahl der Chemiker aus historischen und sachlichen Gründen seit Jahrzehnten die DALTON'sche Einheit und nicht die BERZELIUS'sche Sauerstoffbasis, da die vorwiegende Wichtigkeit der Sauerstoffverbindungen für die Bestimmung der Atomgewichte einer vergangenen Zeit angehört;<sup>1</sup>

2. ist das Atomgewicht des Sauerstoffs  $O = 15.88$  seit 14 Jahren mit hoher Genauigkeit bekannt, die Gewichtsbeziehung von Sauerstoff zu vielen Metallen aber der direkten Messung unzugänglich und daher naturgemäfs mit einem gewissen Fehler behaftet, über dessen Gröfse wir heute noch kein abschließendes Urteil fällen können;

3. läfst sich durch wissenschaftliche Gründe eine Umrechnung der auf die DALTON'sche Einheit bezogenen Atomgewichte überhaupt nicht rechtfertigen. Bei einer solchen praktischen Frage sind nur Zweckmäfsigkeitsgründe maßgebend. Einer neuen Atomgewichtsbasis kann daher ohne Schädigung vitaler chemischer Interessen nur dann zugestimmt werden, wenn sie

- a) sich auf eine verständliche Einheit bezieht;
- b) von einem Grundstoffe ausgeht, der leichter wägbare ist als der gegenwärtig als faktische oder formelle Einheit allgemein anerkannte Wasserstoff;
- c) keine Kürzungen involviert, welche die genaue Berechnung der Analysenresultate beeinträchtigen.

---

<sup>1</sup> VOLHARD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 1861.

Halle a/S., Unterrichtslaboratorium für angew. Chemie, 2. März 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1901.

# Die Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren.

Von

JULIUS WAGNER.

Vor etwa 2 Jahren hat F. GLASER der „freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie“ ein Referat erstattet über die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie,<sup>1</sup> in der er eine Einteilung dieser Indikatoren gegeben hat. Diese liegt nunmehr in ausführlicherer Form vor.<sup>2</sup> So außerordentlich dankenswert dieser Versuch auch ist, so kann doch bezweifelt werden, ob er als gelungen zu betrachten ist. Von einer glücklich gewählten Einteilung lassen sich verschiedene Vorteile erwarten. Einmal die bessere Übersicht in die Wirkungsweise und die Verwendbarkeit des Indikators, dann aber die Möglichkeit, für die Praxis neue Indikatoren nach Analogie der bereits vorhandenen systematisch aufzusuchen und neu herzustellen. Sollen diese Vorteile erreicht werden, so muß in erster Linie der chemische Charakter des Indikators als Einteilungsgrund genommen werden, aus diesen Eigenschaften ergibt sich die praktische Brauchbarkeit ohne weiteres.

GLASER hat aber seine Einteilung nach dem praktischen Gesichtspunkte der Empfindlichkeit aufgestellt und kommt so zu drei ziemlich willkürlich von einander unterschiedenen Gruppen, die, wie er selbst zugiebt, nicht scharf von einander getrennt sind.

Er unterscheidet als erste Gruppe die Indikatoren von schwach basischer oder ausgeprägt saurer Natur. Erstere bilden nur mit starken Säuren beständige Indikatorsalze, die andere Farbe zeigen als der Indikator selbst, und schon durch schwache Basen zersetzt werden. Stark saure Indikatoren — sehr starke sind natürlich aus-

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 38, 273.

<sup>2</sup> GLASER, Indikatoren der Acidimetrie u. Alkalimetrie. Wiesbaden 1901.

geschlossen<sup>1</sup> — bilden selbst mit schwachen Basen Salze, die nur durch starke Säuren gespalten werden. So sind die Indikatoren von GLASER's erster Gruppe empfindlich gegen Alkali, unempfindlich gegen Säuren. Die Gruppe enthält: Methylviolett, Jodeosin, Tropäolin 00, Methyl- und Äthylorange, Helianthin, Dimethylamidoazobenzol, Kongorot, Benzopurpurin, Cochenille, Lackmoid.

Die zweite Gruppe enthält Verbindungen von Säurecharakter, zumeist oder wohl ausschliesslich Phenole. Sie sind schwache Säuren, deshalb empfindlicher gegen Säuren, weniger empfindlich gegen Basen, d. h. ihre Salze werden auch schon durch schwächere Säuren zerlegt, bilden sich aber nur durch stärkere Basen. Es gehören hierher Fluorescein, Phenacetolin, Alizarinsulfosaures Natrium, Hämatoxylin, Gallen, Alizarin, Orseille, Lackmus, p-Nitrophenol. Endlich die Indikatoren der dritten Gruppe sind noch schwächere Säuren, also sind ihre Salze noch leichter, mithin auch durch sehr schwache Säuren zerlegbar, sie bilden sich nur durch die stärksten Basen. Die Gruppe umfasst Rosolsäure, Tropäolin 000, Curcuma, Curcumin W, Flavescin, Phenolphthalein,  $\alpha$ -Naphtholbenzen und Poirriersblau C<sub>4</sub>B.

Diese Einteilung gewährt zweifellos einen gewissen praktischen Nutzen. Man wird, um mit starken Säuren zu titrieren Indikatoren aller drei Gruppen wählen können; je schwächer die Säure ist, mit der man titriert, einen umso säureempfindlicheren Indikator muss man verwenden, also einen der dritten Gruppe sich annähernden oder angehörenden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Titrieren mit Basen; je schwächer die Base ist, mit der man titriert, umso stärker muss der Indikator gewählt werden. Die Natur der Base oder Säure, die man titriert, kommt bei der Wahl des Indikators nur mittelbar zur Geltung, insofern sie die Wahl der Säure oder Base, mit der man titriert, beschränken. Denn je schwächer die Base oder Säure, desto stärker muss die Säure oder Base sein, mit der die Neutralisation vollzogen wird, da sonst die Hydrolyse störend auftritt.

Bei dieser Einteilung ist aber, wie gesagt, lediglich die Empfindlichkeit berücksichtigt, in keiner Weise der chemische Charakter; die erste Gruppe enthält z. B. Säuren und Basen. Der chemische Charakter lässt aber verschiedene Eigentümlichkeiten der Indikatoren leicht verständlich werden.

---

<sup>1</sup> Siehe die Begründung der Theorie der Indikatoren bei OSTWALD. Wissenschaftl. Grundlagen. Leipzig 1897, S. 116, bezw. 1901.

Als erster Einteilungsgrund der Indikatoren scheint mir die Art der Ionenbildung verwendet werden zu müssen, dem sich innerhalb der einzelnen Gruppen die Empfindlichkeit, soweit sie auf der Quantität der Ionenbildung beruht,<sup>1</sup> erst als zweiter Einheitsgrund anschließt.

Die Qualität der Ionenspaltung gestattet auch wieder zwei Einteilungen. Wir haben zu unterscheiden zwischen Anionen und Kationen und zwischen einwertigen und mehrwertigen Ionen. Letztere Unterscheidung scheint mir als erster Einteilungsgrund am zweckmäßigsten.

Ich unterscheide also:

- A) Indikatoren mit einwertigem charakteristischem Ion.
  - 1. mit einwertigem charakteristischem Anion,
  - 2. mit einwertigem charakteristischem Kation.
- B) Indikatoren mit mehrwertigem Ion.
  - 1. mit positivem und negativem Ion (amphotere Elektrolyte).<sup>2</sup>
  - 2. mit ein- und zweiwertigem Anion oder Kation.

In praktischer Beziehung unterscheiden sich die Hauptgruppen, wie ich vorläufig betonen will, hauptsächlich durch das Fehlen bzw. das Auftreten einer Zwischenfarbe, die unter Umständen die Bestimmung verschiedener Anionen bzw. Kationen mit Hilfe desselben Indikators gestattet.

Gerade diese praktisch bedeutsamen Körper kommen in der GLASER'schen Einteilung gar nicht zur Geltung.

Betrachten wir nun die einzelnen Gruppen meiner Einteilung, so kommt für die Hauptgruppe A zunächst das von GLASER nach OSTWALD's Vorgang Ausgeführte zur Geltung.

- 1. Indikatoren mit einwertigem charakteristischem Anion.

In sauren Lösungen ist der Indikator wenig dissociiert, umso weniger, je schwächer er selbst als Säure ist. In dem Maße als die Wasserstoffionen verschwinden, wächst seine Dissoziation und zwar umso langsamer je schwächer seine Säurenatur ist, im idealen Grenzfalle, wie er beim Phenolphthalein etwa erreicht ist, erst, wenn durch einen Überschuss von Hydroxylion eine praktisch erkennbare Dissoziation erreicht wird. Der Indikator wird also umso empfind-

<sup>1</sup> Die Empfindlichkeit hängt außerdem noch von dem Farbenkontrast der in Betracht kommenden Moleküle bzw. Ionen ab.

<sup>2</sup> BRÉDIG, *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 33.

reicher, je schwächer er als Säure ist. Da aber bei schwachen Säuren die Hydrolyse hohe Grade erreicht, d. h. ein verhältnismäßig großer Überschuss von Hydroxylionen notwendig ist, um das charakteristische Anion auftreten zu lassen, so sind starke Basen zur Titration zu verwenden; mit schwachen Basen kann erst mit verhältnismäßig starken Indikatorsäuren titriert werden, z. B. Ammon mit p-Nitrophenol.

Ganz gleiche Verhältnisse finden wir, aber in umgekehrter Richtung, wenn wir eine Base mit einem Indikator der ersten Gruppe durch eine Säure messen wollen.

Hier findet sich in der Lösung das charakteristische Ion zunächst vor, auf Zusatz einer Säure folgt im wesentlichen Wasserbildung, aus ihren Wasserstoffionen und den Hydroxylionen der Basis. Erst wenn letztere sich mindern, können die zutretenden Wasserstoffionen mit dem charakteristischen Anion zur nichtdissoziierten Säure zusammentreten und den Farbenwechsel hervorrufen. Dies wird umso früher, im idealen Grenzfall schon durch den geringsten Überschuss von Wasserstoffionen erfolgen, je schwächer die Indikatorsäure ist. Handelt es sich um eine starke Indikatorsäure, so bringt erst ein größerer Überschuss an Säure den Farbenwechsel hervor. Grundsätzlich sind also die schwachen Indikatorsäuren vorzuziehen, soweit dies die Rücksicht auf die notwendige Stärke des Farbenunterschiedes zulässt.

Die Hydrolyse muß natürlich auch hier berücksichtigt werden. Starke Basen können deshalb mit starken und schwachen Säuren und beliebigem Indikator titriert werden, schwache Basen aber nur mit starken Säuren.

Die Verwendung der stärksten Indikatorsäuren ist, weil die Bildung des charakteristischen Ions schon in ziemlich sauren Lösungen erfolgt, oder weil es erst durch einen Säureüberschuss verschwindet, nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen möglich. So z. B. beim Jodeosin, wo durch Schütteln der Lösung mit Äther ihr das nichtdissoziierte Jodeosin entzogen wird, so daß selbst in der noch eben sauren Lösung nur eine äußerst geringe Menge Jodeosin zurückbleibt, deren Farbe noch in Betracht kommt.

In diese Gruppe A 1 gehören von dem bei GLASER genannten Indikatoren:<sup>1</sup> Jodeosin, Cochenille, Fluorescin, Alizarin, Orseille, p-Nitrophenol, Rosolsäure, Tropäolin 000, Curcuma, Curcumin W.

<sup>1</sup> GLASER, Indikatoren, S. 5.

Flavescin, Lackmoid, Lackmus, Phenolphthalein und Poirriersblau, also weitaus die meisten Indikatoren. Die Reihenfolge entspricht der Stärke als Säure. Jedoch ist zu bemerken, daß diese von GLASER aufgestellte Folge zumeist auf Schätzung beruht und wirkliche Messungen nur für wenige der genannten Stoffe vorliegen, und es kann deshalb die Anwendung gegenüber anderen Säuren oder gegenüber Basen jeweils nur durch den Versuch entschieden werden. Wünschenswert wäre die Ausarbeitung einer Tabelle, aus der sich die Brauchbarkeit der Indikatoren gegenüber Basen bzw. Säuren von bestimmter und bekannter Stärke ergäbe.

## 2. Indikatoren mit einwertigem Kation.

Für diese Indikatoren gilt mit den notwendigen Änderungen alles vorher Gesagte.

Erwünscht sind auch hier schwache Elektrolyte, es kommen aber auch nur solche in Betracht. Denn diese Untergruppe enthält nur zwei bekanntere Indikatoren, das Methylviolett und das Dimethylamidoazobenzol, die Muttersubstanz des Methylorange. Diese Verbindung färbt an sich gelb, saure Lösungen sind rot.

In die zweite Hauptgruppe B gehören die Indikatoren mit mehrwertigen Ionen.

1. Indikatoren mit verschiedenen charakteristischen Ionen. Die Indikatoren zeigen die Eigentümlichkeiten, daß sie in sauren und in alkalischen Lösungen verschieden gefärbte Ionen bilden, in ersteren Kationen und in letzteren Anionen, sie verhalten sich also etwa wie das Aluminiumhydroxyd oder Zinkhydroxyd. Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit einer Zwischenfarbe,<sup>1</sup> die dem neutralen Körper angehört. Thatsächlich ist eine solche Zwischenfarbe bei einzelnen Gliedern dieser Gruppe zu beobachten, so z. B. bei dem bekanntesten der hierher gehörigen Indikatoren, dem Methylorange. In der sauren Lösung findet es sich als rotes Kation  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , also eines Ions vom Ammoniumtypus, in der alkalischen Lösung als gelbes Anion  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3^-$ , also eines Ions vom Ammoniumtypus. Dies ist jetzt wohl allseitig anerkannt.<sup>2</sup> Zwischen den beiden Farben macht sich eine Zwischenfarbe geltend, wenn schwache Basen oder Säuren zugegen sind. Diese Zwischenfarbe muß in irgend einer Weise durch den Neutralkörper hervorgerufen werden, gleichgültig ist, wie man sie aus dem Verhalten des Neutralkörpers er—

<sup>1</sup> Nicht Übergangsfarbe, wie sie bei unscharfem Umschlag infolge geringe Empfindlichkeit in Gruppe A auftreten kann.

<sup>2</sup> BREDIG und WINKELBLECH, *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 35.

klärt. Ich will aber beiläufig auf diesen besonders von KÜSTER<sup>1</sup> behandelten Punkt eingehen. Nach KÜSTER kann die Übergangsfarbe nicht dem undissoziierten Farbstoff — also dem Neutralkörper — zugeschrieben werden, da es wenig wahrscheinlich ist, daß bei der großen Verdünnung, in der sich der Farbstoff bei der Titration befindet und bei der verhältnismäßigen Stärke der Säure, solcher vorfindet. Er macht deshalb die Annahme eines Zwitterions  $\text{H.N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}'_3$ , das er aus dem Farbstoff selbst entstehen läßt, indem sich die von der Sulfogruppe abdissoziierenden Wasserstoffionen an das Stickstoffatom unter Bildung des Ammoniumions anlagern. Die Farbe des Zwitterions soll schwach rot sein und erst hervortreten, wenn durch überschüssige Wasserstoffionen alles Ion  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}'_3$  in das Zwitterion übergeführt ist. Ist Kohlensäure in erheblicher Menge zugegen, so bekommt man thatsächlich eine Mischfarbe zwischen gelb und rot, die KÜSTER durch die allmähliche Entwicklung der Wasserstoffionen der Kohlensäure erklärt, die sich in dem Maße entwickeln, als Karbonat bzw. Bikarbonat zersetzt wird. Er schlägt deshalb vor, nicht das entschiedene Rot als Endpunkt zu betrachten, sondern die Mischfarbe, die eine MethylorangeLösung beim Sättigen mit Kohlensäure annimmt. Praktisch ist hiergegen nichts einzuwenden, wohl aber gegen die Deutung des zu Grunde liegenden Versuchs. Es scheint mir nämlich übersehen, daß nicht das Methylorange eigentlich der Indikator ist, sondern die Säure, die dem Farbstoff zu Grunde liegt und daß deren Eigenschaften berücksichtigt werden müßten. Diese Säure selbst, die in Wasser sehr schwer löslich ist, hat eine deutliche rötliche Eigenfarbe, wie sie auch in den konzentrierteren MethylorangeLösungen hervortritt. Wahrscheinlich ist hier ziemlich merkbare Hydrolyse vorhanden, denn erst beim vorsichtigen Zusatze von Kalilauge tritt reine Gelbfärbung ein, Zusatz weiterer Kalilauge fällt gelbes Salz. Leitet man deshalb in eine gelbe Lösung von Methylorange Kohlensäure bis zur Sättigung, so wird etwas der nichtdissoziierten freien Säure gebildet<sup>2</sup> und deren Farbe mischt sich dem Gelb des Anions

<sup>1</sup> KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 13, 195, Ann.

<sup>2</sup> Bei dem KÜSTER'schen Versuch, Verfärbung einer durch einen Tropfen Methylorange gefärbten Wassermenge von 50 ccm durch Sättigen mit Kohlensäure, haben wir das Mol Indikatorsäure in 300 000 Litern, während die Kohlensäure  $\frac{1}{8}$  normal ist. Bei Annahme von rund 1.5 ‰ Dissoziation (nach WALKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 137 berechnet) ergibt das eine  $\frac{1}{6000}$  normale Wasserstoffionenlösung, so daß eine Verfärbung schon eintreten kann, selbst wenn die Säure des Methylorange ziemlich stark ist.

zur Übergangsfarbe bei, es kann aber die Kohlensäure das gelbe Salz nicht vollständig zersetzen und es bleibt bei der Mischfarbe. Stärkere Wasserstoffionenkonzentration läßt alles gelbe Anion verschwinden und führt dann in das rote Kation über. Zu letzterer Annahme wird man notwendig geführt durch das Verhalten des Dimethylamidoabenzols, bei dem die Rotfärbung durch Säuren nicht anders erklärt werden kann, wie schon GLASER bemerkt. Anscheinend hat die Farbstoffsäure selbst und das Kation einen ähnlichen Farbton, wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit läßt sich dies nicht genau prüfen. Für meine Auffassung der Wirkung des Methylorange scheinen mir nun die Verhältnisse bei einem ganz analog gebauten Farbstoff, dem Kongorot, zu sprechen. Hier haben wir noch mehr im einzelnen unterscheidbare Farbenverhältnisse.

Der Farbstoff selbst ist wiederum ein Natriumsalz, die Lösung ist rotbraun gefärbt, Mineralsäure färbt blau und fällt im Überschufs einen blauen Farbstoff, der das salzsaure Salz der Säure des Kongorots darstellt, diese Säure selbst ist rotbraun und löst sich so in Wasser.

Bei der Titration findet ein Unterschied zwischen der Titration mit Alkali oder Säure statt. In saurer Lösung verschwindet die blaue Farbe allmählich mit dem Zusatz des Alkali, durch Violett geht sie in Rot über. Letzteres ist die Farbe des neutralen Salzes, das Violett ist als Mischfarbe zwischen Blau und der Eigenfarbe der Säure zu betrachten. Diese kommt frühzeitig zum Vorschein, weil das Salz des Kongorotkations nur bei Überschufs von Säure besteht und sonst Hydrolyse eintritt. Dafs dem so ist, folgt u. a. aus dem Verhalten des gefällten blauen Salzes beim Behandeln mit Wasser.<sup>1</sup>

Dementsprechend ist bei der Titration aus alkalischer Lösung der Übergang nicht scharf, so dafs es sich empfiehlt, überzutitrieren und mit Alkali zurückzugehen. Der Indikator wirkt also als Säure, für den Umschlag ist entscheidend der Übergang aus Violett bezw. Rotbraun in brennendes Rot, die basischen Eigenschaften des Indikators spielen nur eine nebensächliche Rolle. Ich komme also hier zu dem umgekehrten Schlusse wie GLASER, der beim Kongorot, um seine wenig rationelle Systematik zu retten, die Thatsachen sehr einseitig würdigt.

Wenn wir nun diese recht klaren Verhältnisse vom Kongorot auf das Methylorange übertragen, so können wir sagen: Die sauren

<sup>1</sup> GLASER, Indikatoren, S. 56.



Lösungen enthalten das rote Kation vom Ammoniumtypus; beim allmählichen Zusatz von Alkali tritt schliesslich Hydrolyse ein; neben dem roten Kation erscheint die gelbe Farbe des Anions vom Ammoniaktypus. Erst bei vollständigem Übergang tritt die rein gelbe Farbe auf. Der Umschlag in Gelb ist aber bei geringer Konzentration des Indikators und völlig kohlenstofffreien Lösungen scharf, weil die Zwischenfarbe durch den Tropfen Normalalkali, der sie hervorruft, auch schon wieder verschwindet,<sup>1</sup> und entspricht der vollständigen Überführung der vorhandenen Säure in ein Neutral-salz. Dagegen ist der Umschlag in Rot zwar scharf in kohlenstofffreien Lösungen, nicht aber in mit Kohlensäure gesättigten Lösungen. Diese scheidet die Farbstoffsäure wegen der Massenwirkung vorzeitig ab, ihre Farbe läßt dann die Mischfarbe entstehen, und wenn nur bis zu diesem Punkte titriert wird, sie wird — wie ich glaube — die Titration zu früh abgebrochen, denn nach den Messungen von WINKELBLECH<sup>2</sup> können wir der Kohlensäure wohl nicht die Bildung von roten Kationen zuschreiben.

Die von KÜSTER beobachtete Verfärbung der Methylorange-lösung hat dieselbe Ursache, wie die gleiche Verfärbung beim Phenolphthalein, nur dafs sie hier entsprechend der geringeren Stärke dieses Indikators vollständig ist, so tritt, wie ich mich überzeugt habe, nicht nur bei dem Methylorange und Äthylorange, sondern auch bei den Indikatorsäuren selbst auf. Es tritt aber nur Verfärbung ein, das gelbe Anion verschwindet durch Kohlensäure nicht, wohl aber durch sehr geringe Mengen Salzsäure.

Ob übrigens die Zwischenfarbe, die man bei der Kongorotsäure nur gemischt mit dem Rot, beim Methylorange nur gemischt mit

<sup>1</sup> Bei Lösungen, die mit einem Tropfen Methylorange (1 : 1000) gefärbt, haben wir zwischen Methylorange und der Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionenmenge, die durch den umschlaggebenden Tropfen eingeführt wird, das Konzentrationsverhältnis 1 : 300 bei Normallösung, also 1 : 30 bei  $\frac{1}{10}$  Normallösungen. Da die Wasserstoffionenkonzentration der gesättigten Kohlensäurelösung  $\frac{1}{10000}$  normal ist (S. 143) und durch diese kein reines Rot erzeugt wird, so folgt, dafs die Wasserstoffionenkonzentration für den Umschlag gröfser sein mufs. In 50 ccm kann also ein Tropfen  $\frac{1}{10}$  Säure, der eine Wasserstoffionenkonzentration von  $\frac{1}{1000}$  normal entspricht, den Umschlag bewirken, nicht aber ein Tropfen  $\frac{2}{10}$  Säure, der die Wasserstoffionenkonzentration nur auf  $\frac{1}{10000}$  normal bringt. Beides entspricht der Erfahrung, verdünnt man genau eingestellte  $\frac{1}{10}$  Lösungen auf  $\frac{1}{10}$ , so ändert sich der Wirkungswert um den Wert von ein bis zwei Tropfen.

<sup>2</sup> Nach mündlicher Mitteilung sind basische Eigenschaften beim Methylorange bzw. dessen Säure kaum mefsbar.

dem Gelb sieht, als die Farbe der nichtdissoziierten Indikator-säure betrachten muß, bleibt zweifelhaft. Es ist ja möglich, daß diese Säuren sich als Zwitterionen nach der KÜSTER'schen Annahme lösen, sie könnten auch, was ziemlich auf dasselbe herauskäme, als lactonartige Verbindung in Lösung gehen, also als Anhydrid der Dimethylammoniumazobenzolsulfonsäure. Hierzu bildet die Diazo-benzolsulfosäure eine Analogie, und ich möchte glauben, daß bei den kaum löslichen „Säuren“ des Methyl- und Äthylorange der Fall so liegt. Die Säure des Kongorots ist leichter löslich und hat ausgesprochen saure Eigenschaften, wie schon die Möglichkeit, Ammon zu titrieren, beweist.

Für die Wirksamkeit der amphoterer Elektrolyte als Indikator kann folgendes gesagt werden. Für die Titration von sauer und alkalisch kommt die Säurequalität des Indikators in Betracht. Starke Säureindikatoren, wie Kongorot, Methyl- und Äthylorange, lassen sich auch bei der Titration mit schwachen Basen wie Ammoniak verwenden, schwache Säureindikatoren, versagen bei Ammoniak, doch sind solche nicht bekannt.

Die Schärfe des Umschlags hängt im übrigen wesentlich ab von der Verschiedenheit der Farbe des reinen Indikatoranions von der des Säureions, wie sie neben dem nichtdissoziierten Säuremolekül erscheint.

Bei der Titration aus alkalischer Lösung zu sauer kommt die Stärke der basischen Eigenschaften in Betracht. Hinreichend starke Basen können einen starken Umschlag geben, bei weniger starken mischt sich die Farbe des basischen Ions mit der des Indikators selbst und der Umschlag leidet. Dies ist der Fall bei Kongorot, weniger bei Methylorange sowie anscheinend bei allen als Indikatoren vorgeschlagenen amphoterer Indikatoren.

Eine Zwischenfarbe tritt immer ein, wenn der Indikator eine Eigenfarbe hat; die Zwischenfarbe ergibt sich aus der Mischung des basischen oder sauren Ions und der Eigenfarbe des Indikators, ob die Zwischenfarbe bemerkbar wird, hängt von dem Unterschied in der Stärke der beiden Indikatorionen ab.

Es sind deshalb amphotere Elektrolyte als Indikatoren ganz allgemein brauchbar für die Titration von sauer zu neutral; ob mit allen (Kongorot) oder nur mit starken Basen titriert werden kann, hängt ganz von der Stärke der Säureeigenschaften des Indikators ab. Das Kongorot entspricht allen Ansprüchen, die wir

an einen Indikator für die Titration von sauer zu neutral stellen können, insbesondere wegen der verhältnismäßig großen Unempfindlichkeit gegen Kohlensäure; es lassen sich aber, weil die Indikatorsäure selbst ziemlich stark ist, nur relativ stärkere Säuren damit titrieren. Die Grenzen sind bis jetzt nicht festgestellt.

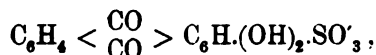
Für die Titration von alkalisch auf neutral können nur solche amphotere Elektrolyte ohne Störung durch die Mischfarbe verwendet werden, die noch so starke Basen sind, wie Methylorange.

In die Gruppe amphoterer Elektrolyte sind folgende Indikatoren zu rechnen: Tropäolin 00 (phenylamidoazobenzolsulfosaures Natrium), Methyl- und Äthylorange bzw. ihre Säuren (Helianthin), Kongorot, Benzopurpurin, also verhältnismäßig wenige Stoffe. Die Reihenfolge hat keine Bedeutung, da naturgemäß diese Indikatoren in zwei Reihen geordnet werden müßten; die eine für den Gebrauch zur Neutralisation alkalischer, die andere für den Gebrauch zur Neutralisation saurer Lösungen. Hierfür sind aber genügende Unterlagen nicht vorhanden.

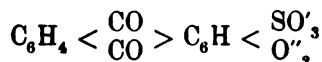
Ich komme zur letzten Gruppe der Indikatoren, die von mir auf S. 140 als B 2 bezeichnet ist. Sie enthält die Stoffe, die verschiedene charakteristisch gefärbte Ionen gleicher Art, also nur Anionen oder Kationen liefert und bisher auf Säuren, also anionogene Stoffe, beschränkt ist.

Sie finden ihr anorganisches Analogon in Stoffen wie die Phosphorsäure, wo die Konzentration der Wasserstoffionen bei der Säure selbst und beim primären Salze in so weiten Grenzen verschieden ist, daß mit Hilfe verschiedener Indikatoren, Methylorange und Phenolphthalein, eine Bestimmung von Phosphorsäure neben Phosphat möglich ist. Bei den Indikatoren der Gruppe B, 2 sind nun die charakteristischen Ionen der Säuren verschieden gefärbt, so daß sie nacheinander auftreten. Zunächst bildet sich das eine, noch saure Ion, dann das zweite. Ihre Verwendung geschieht so, daß beim Titrieren aus saurer Lösung zunächst die Farbe des nichtdissoziierten Indikators vorliegt, die bei einer gewissen Wasserstoffionenkonzentration verschwindet, um der Farbe des ersten, noch sauren, charakteristischen Ions Platz zu machen. Durch weiteren Alkalizusatz kann nun eine weitere anwesende — aber natürlich sehr viel schwächere — Säure bestimmt werden, die Beendigung der Titration giebt sich durch die Bildung des zweiten charakteristischen Indikatorions kund. Ein gutes Beispiel giebt die Alizarinsulfosäure,

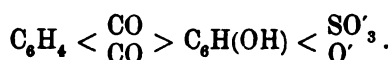
deren Natriumsalz als Indikator verwendet wird. In saurer, gelber Lösung ist die nichtdissoziierte Säure vorhanden, beim Neutralisieren erscheint zunächst Rotfärbung durch Bildung des Ions:



durch mehr Alkali erscheint das violette Ion:



oder wahrscheinlicher:



Dieses zweite Ion verschwindet schon bei sehr geringer Wasserstoffionenkonzentration und ist deshalb versuchsweise bei der Titration von Phosphorsäure verwendet worden. Hier tritt nach Bildung von primärem Salz, also z. B.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  Umschlag von gelb zu rot ein, mithin wie auf gleicher Stufe bei Anwendung von Methylorange der Umschlag von rot zu gelb. Während aber hier Anwendung eines zweiten Indikators — Phenolphthalein — erforderlich ist, um die Überführung in Mononatriumphosphat anzuzeigen, tritt bei Verwendung von Alizarinsulfosäure auf dieser Reaktionsstufe der zweite Umschlag, nämlich von rot in violett ein. Der Umschlag entspricht aber ebensowenig und sogar noch weniger wie beim Phenolphthalein genau der Bildung des Dinatriumphosphates, weil dieses merklich hydrolytisch gespalten ist; der Umschlag erfolgt vorzeitig.

Eine Übergangsfarbe, in dem Sinne wie bei amphoteren Elektrolyten, also als Zwischenfarbe tritt nicht auf. Eine solche könnte aber eintreten, wenn beim Titrieren einzelner Säuren die zweite charakteristische Farbe als Endpunkt betrachtet wird; ein solcher Fall ist nicht sicher bekannt. Man könnte an die Erscheinungen beim Lackmoid und dem wahrscheinlich diesem Stoffe anzuschließenden Lackmus denken. Denn diese Stoffe sind mehrwertige Säuren, sodafs die Bedingungen gegeben wären.

In saurer Lösung ist die Farbe des nichtdissoziierten Molekuls, beim Lackmoid also Rot, vorhanden, bei der Neutralisation erfolgt scharfer Umschlag zu Blau. Bei Gegenwart von Kohlensäure tritt ein violetter Farbton auf, aber nicht nach dem blauen, sondern vor ihm. Es handelt sich also nicht um dieselben Erscheinungen wie

bei der Alizarinsulfosäure, sondern der violette Farbton muß als Mischfarbe betrachtet werden. In der Nähe des Neutralisationspunktes ist nur noch freie Kohlensäure vorhanden, d. h. sehr geringe Wasserstoffkonzentration, die schon eine teilweise Dissoziation des Lackmoids erlaubt. Umgekehrt wird eine alkaliblaue Lackmoidlösung durch eingeleitete Kohlensäure violett. Es walten also ähnliche Verhältnisse ob, wie beim Phenolphthalein, nur ist dieses eine schwächere Säure und die Kohlensäure kann bei genügender Konzentration völlige Entfärbung bewirken.

Nach allem gehört das Lackmoid und wahrscheinlich auch Lackmus in Gruppe A 1 und ist vor dem Phenolphthalein einzuordnen.

In die Gruppe A 1 gehört unzweifelhaft auch das Curcumin W, da es zwar verschiedene Anionen liefert, deren erstes aber mit dem nichtdissoziierten Molekül gleich, also nicht charakteristisch gefärbt ist. Gleiches gilt für das Tropäolin 000 (Azobenzol- $\alpha$ -naphtolsulfosäure), wo auch ein Umschlag erst bei Bildung des Phenolions eintritt. Ihrer Stärke nach sind Curcumin W und Tropäolin 000 wahrscheinlich auch vor Phenolphthalein einzuordnen.

Von den durch GLASER geordneten Indikatoren sind in meine Einteilung noch fünf Indikatoren einzureihen, das Naphtobenzeln, Curcuma, Hämatoxylin und das Phenacetolin, diese von unbekannter Konstitution, und schliesslich das Gallein. Von dem ziemlich bedeutungslosen Naphtobenzeln sehe ich ganz ab, vielleicht handelt es sich um eine Säure vom Charakter des Lackmoids; ebenso bieten Curcuma und Hämatoxylin kein Interesse und sind zu wenig untersucht.

Von den beiden anderen gehört zunächst das Gallein zweifellos in die Gruppe B 2, es hat verschiedene charakteristische Anionen; der Indikator scheint sogar drei derselben zu bilden. Das erste Ion gehört einer ziemlich starken Säure an und wird durch Phosphorsäure nicht verändert, starke Säuren bilden den nichtdissoziierten roten Stoff. Das zweite Ion ist rot, das dritte violett. Es ist deshalb ähnlich der Alizarinsulfosäure zur Titration von Phosphorsäure vorgeschlagen. Der Umschlag von gelb zu rot entspricht nämlich der Bildung des Dinatriumphosphats, der weitere soll der des Trinatriumphosphates entsprechen. Da das Gallein als das erste Anhydrid eines Tetroxykörpers erscheint, also ähnlich wie Fluorescein, so ist die Bildung dreier verschiedener Anionen nicht ausgeschlossen. Vielleicht ist der Curcumafarbstoff und das Hämatoxylin hier anzureihen.

Auch bei dem Phenacetolin liegt mit großer Wahrscheinlichkeit ein Indikator der Gruppe B 2 vor. Der Indikator ist in saurer Lösung goldgelb, in stark alkalischer Lösung schwachgelb. Dazwischen liegt eine rote Farbe, die durch kohlen-saures Alkali oder durch wenig starkes Alkali hervorgerufen wird. Wahrscheinlich entspricht das rote Anion einer ziemlich starken Säure, so daß mit Ammoniak titriert werden kann, bei Gegenwart von viel Ammonsalz macht sich aber doch, wie wohl bei allen Indikatoren, die Hydrolyse geltend. Durch starkes Alkali kann auch das zweite Ion hervorgerufen werden, wie es scheint aber wird das hier gebildete Indikatrorsalz nicht unbeträchtlich hydrolytisch gespalten. Deshalb ist die Verwendung zur Titration von Alkali neben Karbonat nur annähernd richtig. Die alkalische Lösung ist zunächst gelb, wird rot nach Neutralisation des Alkalis und gelb nach Neutralisation des Karbonats. Wegen der Hydrolyse des zweiten Indikatrorsalzes tritt aber der Umschlag von gelb zu rot zu früh ein, und man findet zu wenig Alkali, zu viel Karbonat. Eigentlich müßte dieser Umschlag von gelb zu rot zu spät eintreten, weil das hydrolysierte Alkali des Karbonats mit als freies Alkali gemessen wird.

Nachdem ich so die einzelnen Indikatoren in die Gruppen meiner Einteilung eingeordnet habe, möchte ich noch zum Schlusse die Frage erörtern, in welchen Gruppen neue Indikatoren noch erwünscht wären und welche Eigenschaften sie haben müßten, wobei das vorstehend Ausgeführte die Unterlage abgeben wird.

In Gruppe A 1 scheinen mir weitere Indikatoren überflüssig.

Wir haben in dem Jodeosin eine genügend starke Säure, um selbst sehr schwache Basen zu messen, das p-Nitrophenol genügt für Ammon; das Phenolphthalein ist ein idealer Indikator für starke Basen. Umgekehrt gestattet er die Messung selbst sehr schwacher Säuren mittels starkem Alkali, z. B. der Essigsäure mit  $K = 0.00180$ , ja selbst o- und p-Nitrophenol mit  $K = 0.000043$  und  $K = 0.000012$ .<sup>1</sup> Dagegen versagt nach OSTWALD der Indikator bei m-Nitrophenol mit  $K = 0.0000089$ , so daß die Grenze etwa bei  $K = 0.00001$  liegen wird. Noch schwächere Säuren maßanalytisch zu bestimmen, wird selten ein Bedürfnis vorliegen; es muß die Hydrolyse auch dann sich jeder scharfen Bestimmung entgegenstellen. Dem Übelstand, der durch die Anwesenheit von Kohlensäure verursacht wird, läßt sich durch Wegkochen begegnen.

---

<sup>1</sup> OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* **32**, 353.

In der zweiten Gruppe, A 2, haben wir nur sehr wenige Indikatoren, die vermehrt werden durch gewisse Indikatoren der Gruppe B 1, soweit bei ihnen vorzugsweise das basische Ion in Frage kommt. In dieser Gruppe ist noch ein Indikator erwünscht, der möglichst schwach basisch die Titration eines Karbonats mit starker Säure ermöglicht, während der Umschlag schärfer ist, wie beim Dimethylamidobenzol.

Zu suchen wäre dieser Indikator unter den Amidoazonaphtolen, jedenfalls unter Amidoazokörpern.

Für Indikatoren aus Gruppe B 1 kann eine Verbesserung des Methylorange erstrebt werden, damit die Empfindlichkeit dieses Indikators gegen Kohlensäure wegfällt.

Es scheint mir aber sehr wahrscheinlich, daß mit einer dazu nötigen Verstärkung der Säurequalität ein verstärktes Vortreten der Zwischenfarbe beim Titrieren von alkalisch zu neutral verbunden ist wie beim Kongorot und daß wir auch hier das Mögliche im Methylorange erreicht haben.

Ein Bedürfnis liegt sicher vor bei Gruppe B 2 und die Erfüllung scheint insofern nicht aussichtslos, als wohl leicht — wahrscheinlich auch unter Amidooxyazokörpern oder auch unter polyvalenten Oxyazokörpern und den Phtaleinen — Stoffe auffindbar sein werden, die zwei charakteristische Anionen von solchen Verschiedenheiten im Dissoziationsgrad der zugehörigen Säuren aufweisen, daß wir mit ihrer Hilfe Säuren verschiedener Stärke neben einander titrieren können. Ein praktisches Bedürfnis könnte bei der Titration von Essigsäure und dergleichen neben Mineralsäuren vorliegen. Da wo ein Bedürfnis zweifellos vorliegt, bei der Bestimmung von Phosphat neben Phosphorsäure, andererseits bei der Bestimmung von Karbonat neben freiem Alkali, genügen die vorhandenen Indikatoren, wie wir oben sahen, nicht. Eine Verbesserung ist möglich. Leider müssen wir aber hier von vornherein damit rechnen, daß das Ziel nie vollkommen zu erreichen ist. Denn die hydrolytische Spaltung des Karbonats und des Dialkaliphosphats muß eine genaue Bestimmung des Neutralisationspunktes bei jedem Indikator unmöglich machen.

*Leipzig, Phys.-chem. Institut, am 17. Februar 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1901.

# Über pyrochemische Daniellketten.

Von

R. SUCHY.

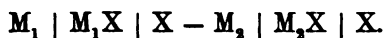
Mit 11 Figuren im Text.

## Einleitung.

Nach den ersten Messungen einiger nach dem Danielltypus aus geschmolzenen Metallen und ihren Halogenverbindungen zusammengesetzten Ketten, welche von V. CZEPINSKI<sup>1</sup> und O. H. WEBER<sup>2</sup> im Anhang zu ihren Polarisationsmessungen ausgeführt worden sind, hatte sich eine ziemlich gute Übereinstimmung der E.K. dieser Ketten mit der Differenz der Polarisationswerte der beiden Metallhalogenide ergeben. Daraus hatte LORENZ<sup>3</sup> den verallgemeinernden Schluß gezogen, es wäre die E.K. einer Kette vom Schema:



gleichzusetzen der Differenz:



Trifft diese Beziehung zu, so lassen sich unter Zugrundelegung der NERNST'schen Formel folgende theoretische Betrachtungen anstellen:

Die E.K. einer Kette  $M_1 | M_1X | X$  berechnet sich zu:

$$E_1 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_{m1}}{p_{m1}} + RT \ln \frac{P_x}{p_{x1}};$$

die einer anderen Kette  $M_2 | M_2X | X$  ebenso zu

$$E_2 = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_{m2}}{p_{m2}} + RT \ln \frac{P_x}{p_{x2}};$$

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

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 21, 305.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 22, 241.



die Differenz beider Ketten ist daher:

$$e_1 = E_1 - E_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_{m1}}{p_{m1}} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_{m2}}{p_{m2}} + RT \ln \frac{p_{z2}}{p_{z1}}.$$

Für eine Daniellkette  $M_1 | M_1X | M_2X | M_2$  ist:

$$e_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_{m1}}{p_{m1}} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_{m2}}{p_{m2}} \pm \pi.$$

In diesen Ausdrücken bedeutet:

$P_{m1}$ ,  $P_{m2}$  und  $P_x$  die Lösungsdrucke der Metalle  $M_1$ ,  $M_2$  und des Halogens  $X$ ;

$p_{m1}$ ,  $p_{m2}$  die osmotischen Drucke der Metallionen;

$p_{z1}$ ,  $p_{z2}$  die osmotischen Drucke der Halogenionen;

$n_1$ ,  $n_2$  die Wertigkeiten der Metalle;

$T$  die Temperatur in absoluter Zählung;

$R$  die Gaskonstante;

$\pi$  die zwischen den beiden geschmolzenen Salzen herrschende Flüssigkeitskette.

Die Differenz beider Ausdrücke ist:

$$\varepsilon = e_1 - e_2 = RT \ln \frac{p_{z2}}{p_{z1}} \mp \pi.$$

Nun ist aber:

$$p_{z1} = n_1 p_{m1}$$

$$\text{und } p_{z2} = n_2 p_{m2},$$

$$\text{daher } \varepsilon = RT \ln \frac{n_2 p_{m2}}{n_1 p_{m1}} \mp \pi = \iota T \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} \mp \pi,$$

wenn  $C_{m1}$  und  $C_{m2}$  die Konzentrationen der Metallionen bedeuten.

Es können nun zwei Hauptmöglichkeiten eintreten, die hier aufgestellte Grundformel für die Beziehung der Ketten vom Danielltypus zu den entsprechenden Einzelkombinationen<sup>1</sup> theoretisch zu verwerten:

A) Man vernachlässigt die Flüssigkeitsketten unter der Annahme, daß solche bei geschmolzenen Salzen nicht möglich sind, dann bietet

<sup>1</sup> Im folgenden werden Ketten vom Typus  $M | MX | X$  als „Einzelkombinationen“ solche vom Typus  $M_1 | M_1X | M_2X | M_2$  als „Daniellketten“ bezeichnet.

uns die Formel die Möglichkeit, das Verhältnis der Ionenkonzentrationen bei geschmolzenen Salzen dadurch zu finden, daß einerseits die einfachen Ketten der einzelnen Salze, andererseits die Daniellketten gemessen werden, und diese Messungen miteinander verglichen werden.

B) Es werden bei der Vergleichung der Differenzen der Einzelkombinationen mit den entsprechenden Daniellketten die Differenzen  $\epsilon$  empirisch vollkommen gleich Null gefunden, oder so klein, daß man sie nach Abwägung der Beobachtungsfehler gleich Null setzen kann. In diesem Falle ist dann die Flüssigkeitskette zwischen geschmolzenen Salzen definierbar und gegeben durch obige Gleichung; sie würde dann den Wert einer Konzentrationskette besitzen.

Es sei zunächst der Fall A) besprochen.

A) Vernachlässigt man die Flüssigkeitskette  $\pi$ , so können wir vereinfacht schreiben:

$$\epsilon = RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}}.$$

Es werden nun 3 Fälle möglich sein:

1)  $\epsilon = 0$ ; dann ist  $RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} = 0$ ,

woraus folgt:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Die Ionenkonzentrationen der Metalle müssen sich also umgekehrt wie die Wertigkeiten verhalten.

2)  $\epsilon > 0$ ; also  $RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} = \epsilon_1$  (positiv),

woraus folgt:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} < \frac{n_2}{n_1}.$$

Das Verhältnis der Ionenkonzentration jenes Metalles, welches Anode ist, zu der desjenigen, welches Kathode ist, muß kleiner sein, als das umgekehrte Verhältnis der Wertigkeiten. — In diesem Falle

läßt sich  $\frac{C_{m1}}{C_{m2}}$  berechnen; es ist:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = \frac{n_2}{n_1} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{RT}}}.$$

$$3) \quad \varepsilon < 0, \text{ also } RT \ln \frac{n_2}{n_1} \frac{C_{m2}}{C_{m1}} = \varepsilon' \text{ (negativ).}$$

woraus folgt:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} > \frac{n_2}{n_1}.$$

Das Verhältnis der Ionenkonzentration jenes Metalles, welches Anode ist, zu der des als Kathode fungierenden Metalls muß größer sein, als das umgekehrte Verhältnis der Wertigkeiten. Es läßt sich wieder  $\frac{C_{m1}}{C_{m2}}$  berechnen:

$$\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = \frac{n_2}{n_1} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon'}{RT}}}.$$

Für jene Ketten, welche aus zwei gleichwertigen Metallen und ihren Halogenverbindungen bestehen, lassen sich obige 3 Fälle weiter diskutieren.

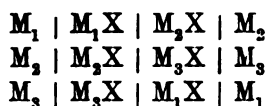
Im Falle 1 müßten beide Metallsalze gleich stark dissoziiert sein, was jedenfalls als nicht wahrscheinlich anzunehmen ist, besonders wenn zwei- oder mehrwertige Metalle vorliegen.

Fall 2 und 3 ergeben, daß die beiden Metallsalze verschieden stark dissoziiert sein müssen. Letzteres ist um so wahrscheinlicher, als die Leitfähigkeiten geschmolzener Salze mit gleichwertigen Metallen sehr verschieden sind.

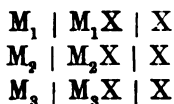
Auch unter der Annahme verschiedenwertiger Metalle ist der Fall 1 der von vornherein unbegründetste, da sich eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auch bei wässrigen Lösungen nicht ergeben hat. Dem Verhalten der Salze in wässrigen Lösungen, nämlich daß das Salz eines zweiwertigen Metalles weniger als halb so stark gespalten ist, wie das eines einwertigen, entspricht der Fall 2. Er scheint hiernach sowohl für gleichwertige als auch für ungleichwertige Metalle als am wahrscheinlichsten.

Zum Falle B) ist weiter nichts hinzuzufügen, hingegen sei theoretisch noch folgendes bemerkt:

Etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten zwischen den Einzelkombinationen der einfachen Salze und den Ketten vom Danielltypus müßten zu Tage treten, wenn man sämtliche Kombinationen von Ketten untersucht, welche sozusagen einen in sich geschlossenen Kreis bilden; also nach dem Schema:



und hierzu die Einzelkombinationen



bestimmt.

Es sind nun 3 Fälle möglich:

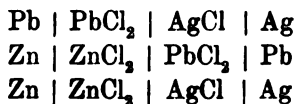
1. Würde in einem solchen Kreis z. B. der Fall eintreten, daß die oben definierten Differenzen  $\varepsilon$  stets gleich Null gesetzt werden dürfen, dann würden bei den geschmolzenen Salzen Flüssigkeitsketten auftreten, welche mit Konzentrationsketten identisch wären, und es würden also sehr einfache Verhältnisse bei den geschmolzenen Salzen im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen vorliegen.

2. Wenn sich hiergegen in einem solchen Kreise die Differenzen  $\varepsilon$  nicht gleich Null ergeben, so läßt sich eine Untersuchung, ob einfache Verhältnisse vorliegen, auf Grund oben angeführter Vernachlässigung der Flüssigkeitsketten durchführen; die dann berechenbaren Ionenkonzentrations-Verhältnisse müßten bei den 3 Ketten untereinander übereinstimmen.

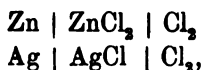
3. Trifft weder 1 noch 2 zu, dann liegen die Verhältnisse bei den geschmolzenen Salzen genau so kompliziert wie bei wässerigen Lösungen.

Von Prof. LORENZ wurde ich aufgefordert, das Material für eine derartige Betrachtung durch eine genaue Revision der vorhandenen Daten und durch ergänzende neue Messungen herbeizuschaffen, und so die Frage, ob eine der theoretisch vorausgesehenen Gesetzmäßigkeiten bei geschmolzenen Salzen vorhanden ist oder nicht, zu beantworten. Diese Untersuchung bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Die Messungen erstreckten sich auf folgende Daniellketten:



und auf die Einzelkombinationen



während zum Vergleich für die Kette  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{Cl}_2$  die Messungen von O. H. WEBER<sup>1</sup> herangezogen wurden.

Im Voraus sei bemerkt, daß sich bei den drei experimentell untersuchten Ketten der vorausgesehene Fall A 2 tatsächlich bewahrheitet hat. Um nun die Arbeit in der angedeuteten Richtung der Abschätzung der Ionenkonzentrationen zu vervollständigen, wurden Versuche zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von geschmolzenem Chlorsilber unternommen. Dies geschah durch Messung von Ketten vom Typus



in welchen verschieden konzentrierte Lösungen von Chlorsilber in einer Alkalichloridschmelze zur Anwendung kamen. — Hingegen hat sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit wie 1 oder 2 nicht auffinden lassen.

Die obigen theoretischen Schlußfolgerungen beruhen auf der Annahme, daß die Formel von NERNST auf diese Ketten anwendbar sei, d. h. daß für die Ionen in den Schmelzen die Gasgesetze gelten, worüber sich bis jetzt nichts Bestimmtes aussagen läßt. Da die Untersuchung, wie oben bemerkt, teilweise widersprechende Resultate ergab, so ist es auch möglich, daß diese Voraussetzung überhaupt unlässig ist.

## Erster Teil:

### Geschmolzene Daniellketten.

#### I. Beobachtungsmethode.

##### 1. Die Zelle.

Die Einrichtung der Zelle war ursprünglich dieselbe, wie sie schon von O. H. WEBER<sup>2</sup> bei seinen Messungen von pyrochemischen Daniellketten angewendet worden war, doch erfuhr sie vielfache Modifikationen, welche hauptsächlich darauf abzielten, die Diffusion der beiden geschmolzenen Salze möglichst einzuschränken. Da ich nicht

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

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

bis zu der Temperatur, bei welcher das Glas weich wird, die Messungen verfolgen sollte, wandte ich meist Glasgefäße aus schwerschmelzbarem Jenaglas an.

Zur Aufnahme der einen Schmelze, gewöhnlich der spezifisch leichteren, diente ein einerseits geschlossenes Porzellanrohr von 45 mm Weite und 250 mm Länge. Die beiden Metalle mit ihren geschmolzenen Halogenverbindungen konnten nun in zwei prinzipiell verschiedenen Weisen in das Hauptrohr eingeführt werden: entweder in sogenannten U-Röhrchen oder in Lochröhrchen. Erstere sind die nächstliegende Ausbildung der WEBER'schen Anordnung und wurden von P. RIEDEB<sup>1</sup> bei seinen Messungen von Konzentrationsketten zuerst verwendet. Es wurde der kurze Schenkel zu einer nicht zu engen Kapillare ausgezogen, wodurch natürlich die Diffusion vermindert werden mußte. In ein solches Röhrchen wurde zunächst der Metallregulus gebracht, welcher die Biegung abspernte, und hierauf das Ganze in das die eine geschmolzene Metallhalogenverbindung enthaltende Hauptrohr gebracht. Das zweite Röhrchen enthielt das andere Metallhalogenid und das entsprechende Metall. Als Verbindung zwischen Metallregulus und den Galvanometerdrähten dienten dünne Kohlenstäbe von C. CONRADTY in Nürnberg. Die folgende Fig. (1) zeigt diese Anordnung.

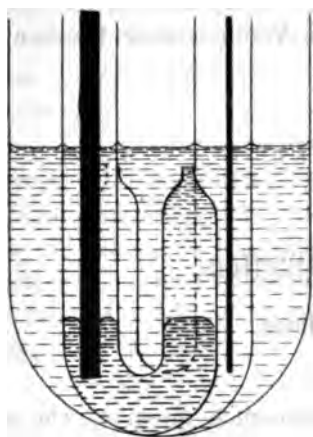


Fig. 1.

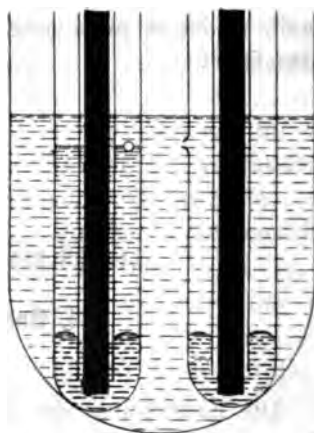


Fig. 2.

Das Lochröhrchensystem ist die Anwendung der von A. HELFENSTEIN<sup>2</sup> bei Stromausbeutebestimmungen aufgefundenen Einkapselungs-

<sup>1</sup> Diese Untersuchung wird demnächst publiziert.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 255.

methode. Das Metall wurde (siehe Fig. 2) in einem ca. 15 mm weiten, unten geschlossenem Rohr, welches in einer Entfernung von 3.5 cm vom unteren Ende eine feine, höchstens 1 mm weite Öffnung trug, eingeschmolzen. Der Raum über dem Metallregulus bis zur Höhe der Öffnung wurde mit dem geschmolzenen Chlormetall gefüllt und hierauf eine bis fast ans Ende durch ein enganliegendes Glasrohr isolierte Kohle eingeführt. Ebenso wurde die zweite Röhre mit dem anderen Metall und seinem Chlorid gefüllt und beide nun in das Porzellanrohr, welches das spezifisch leichtere der beiden Chloride enthielt, eingetaucht. Diese Anordnung veranschaulicht die Abbildung (Fig. 2).

Abänderungen, welche in einzelnen Fällen von den beschriebenen zwei Haupttypen getroffen wurden, werde ich bei Beschreibung der betreffenden Ketten im speziellen Teil erwähnen.

## 2. Die Heizvorrichtung.

Es mußte eine Vorrichtung ersonnen werden, welche gestattete, das oben beschriebene Porzellanrohr auf Temperaturen bis ca. 750° C. leicht zu erhitzen, dieselben leicht regulieren und konstant halten zu können. Ich verwendete einen Fletcherofen von kleinem Format, fügte zu der schon vorhandenen Öffnung zum Eintritt der Flamme noch zwei in gleicher Höhe und gleichem Abstand und setzte auf denselben einen zweiten, gleich vorbereiteten Ofen. Der Boden des letzteren bekam eine kreisrunde Öffnung von 7 cm Weite, in welche ein Eisencylinder gut einpaßte. Durch die drei unteren Öffnungen traten drei Gebläseflammen ein, umspülten den Cylinder und fanden durch die oberen Öffnungen ihren Abzug. Das Porzellanrohr wurde mit mehreren Lagen Asbestpapier umwickelt in den Eisencylinder gesteckt; es vertrug so eine ziemlich rasche Erhitzung und hielt zahlreiche Versuche aus. Die folgende Figur 3 zeigt einen Vertikalschnitt durch den Ofen.

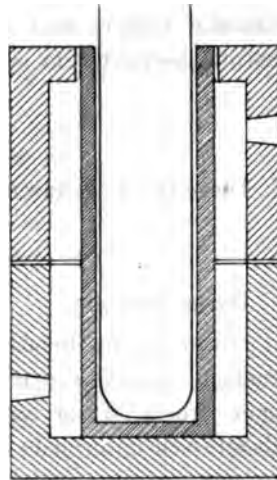


Fig. 3.

Als Hauptvorteile dieser Ofeneinrichtung gegenüber der bisher bei den Arbeiten mit geschmolzenen Salzen angewandten (1 Brenner,

Tiegel mit Sandbad) ist anzuführen, daß die Erhitzung auf 700 höchstens  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde in Anspruch nimmt, und die Erwärmung durch drei Flammen in gleichem Abstand wohl eine gleichmäßige sein mußte, als mit einer Flamme. Ferner war es möglich, durch Einstellung der Brenner auf gleiche Flammengröße eine konstante Temperatur zu erhalten und dieselbe leicht und in kurzer Zeit zu variieren.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden viele Ketten auch in einem elektrisch geheizten Ofen gemessen. Derselbe findet sich beschrieben im VII. Band der „Zeitschrift für Elektrochemie“ S. 27 (siehe auch S. 185).

### 3. Messung der Temperatur.

Als Thermometer wurde ein Platin-Platinrhodiumelement von KEISER & SCHMIDT nach LE CHATELIER benutzt, welches mit einem Thermoskop von KEISER & SCHMIDT verbunden war. Die Skala gestattet, die Temperatur bis auf 1° genau abzulesen. Der eine der beiden Drähte wurde durch ein enganliegendes Glasrohr bis zur Lötstelle isoliert und das so vorbereitete Thermolement in ein Glasrohr gesteckt, um es vor dem Angriff der Schmelze zu schützen.

### 4. Schaltung.

Dieselbe wird durch nachstehendes Schema dargestellt (Fig. 4).

(S. Fig. 4, S. 161.)

Darin bedeutet:

$G$  ein empfindliches D'Arsonvalgalvanometer von EDELMANN in München. Dasselbe war auf einer Konsole an einer vor Erschütterungen freien Wand aufgestellt und erhielt zur Vermeidung von Erdschlüssen unter jede Fußschraube eine Porzellanisolation, welche ihrerseits auf einem dicken Filzplättchen auflag.

$c_1$  bis  $c_4$  sind Kommutatoren,

$Z$  die Zelle,

$A$  ein Akkumulator,

$Cl$  ein Gebrauchsclark, welches öfters mit einem in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Normalclark verglichen wurde.

$w_1$  und  $w_2$  sind zwei verschiedene Graphitwiderstände.



Durch diese Schaltung war ermöglicht:

1. Die Messung der E.K. der Zelle durch Umlegen der Wippen  $c_2$  und  $c_3$  nach links.
2. Die Aichung des Galvanometers, indem durch Umlegen von  $c_2$  nach rechts und  $c_3$  nach links der elfte Teil der Spannung des Akkumulators gemessen werden konnte.

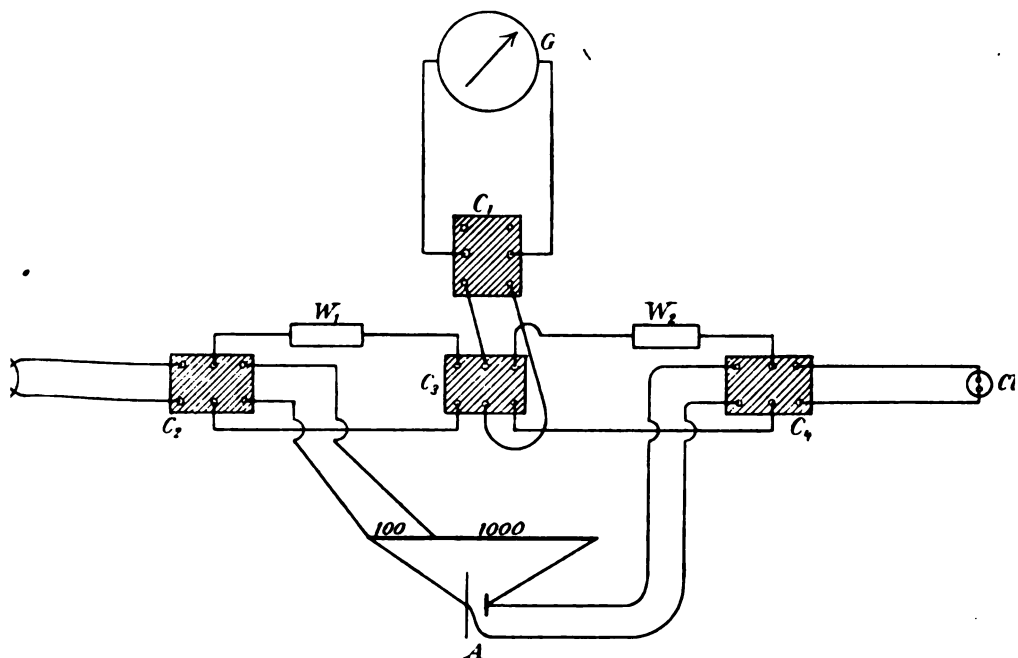


Fig. 4.

3. Die Messung der Spannung des Akkumulators durch Vergleichung mit dem Gebrauchsklarck durch Umlegen von  $c_2$  nach rechts und  $c_4$  nach links bzw. rechts. —  $W_1$  wurde je nach der GröÙe der zu messenden elektromotorischen Kraft so gewählt, dafs nicht zu groÙe Ausschläge auf der Skala entstanden, andererseits die Empfindlichkeit eine möglichst groÙe war. Meist entsprach 1 mm 0.0008 Volt,  $W_2$  betrug ca. 1.15 Millionen Ohm.

Der Akkumulator war über 1100 Ohm so geschaltet, dafs über 100 Ohm abgezweigt werden konnte, wodurch es ermöglicht war, die Potentialdifferenz der Ketten mit einer ziemlich gleichen bekannten Spannung zu messen.

### 5. Ausführung der Versuche und Gang der Messung.

Zunächst wurde in das Porzellanrohr eines der beiden Salze gefüllt und in dem Ofen langsam zum Schmelzen erhitzt. Inzwischen wurden die U-Röhrchen oder Lochröhrchen wie früher beschrieben mit den Metallen und den entsprechenden Salzen beschickt und ihr Inhalt außerhalb des Ofens über freier Flamme geschmolzen. Nach Einführung der Kohlenstäbe steckte ich dann beide Röhrchen wozüglich gleichzeitig in das Porzellanrohr, damit der Niveausgleich sich ungestört d. h. nur einmal zu vollziehen brauchte, wodurch von vornherein eine Vermischung der Salze vermieden wurde. Nun wurde das System bis zur höchsten Temperatur, bei welcher ich noch eine Messung ausführen konnte, erhitzt. Dieselbe war einerseits durch die Anwendung von Glasgefäßen auf ein Maximum von  $750^{\circ}$  C. beschränkt, andererseits war der Siedepunkt der verwendeten Salze und Metalle für sie maßgebend. In der Nähe des Siedepunktes eines der beiden Salze traten stets Störungen durch die Dampfentwicklung auf, was sich im Galvanometer durch unkonstante Ausschläge zeigte. War diese Temperatur erreicht und einige Minuten konstant geblieben, so wurde der Strom geschlossen. Temperaturkonstanz vorausgesetzt, waren die Ausschläge sehr konstant. Ich las dieselben alle 30 Sekunden ab und notierte dazu jedesmal die Temperatur, auch wurde öfters kommutiert. Ich zog es vor, bei weniger Temperaturpunkten die elektromotorische Kraft möglichst oft zu messen, als wie die Ablesungen mit sinkender Temperatur zu machen, wobei ich für jeden Temperaturpunkt nur eine bis zwei Ablesungen erhalten hätte, während ich so deren 20—50 erhielt. Auf diese Weise wurde das ganze Temperaturintervall von ungefähr  $30$  zu  $30^{\circ}$  durchgemessen, bis der Erstarrungspunkt eines der Salze erreicht war. Wohl erhielt ich noch gute Ausschläge, wenn auch die Temperatur schon ziemlich weit noch unter den Erstarrungspunkt gesunken war, doch vermied ich eine zu starke Abkühlung, um die Röhrchen entleeren zu können. Es war dazu öfters notwendig, noch einmal auf höhere Temperatur zu erhitzen, wobei sich die Möglichkeit ergab, die Potentialdifferenz abermals bei einer Temperatur, bei welcher schon früher eine Messung ausgeführt worden war, oder wenigstens in der Nähe einer solchen, zu bestimmen. Fügte sich der so bestimmte Wert in die Reihe der früheren ein, so konnte daraus geschlossen werden, daß die Dauer des Versuches keinen störenden Einfluß auf die Messung ausgeübt hatte.

Ich glaube mit dieser Kontrolle einen wertvollen Beweis für die Richtigkeit meiner Messungen zu besitzen.

Bevor der Inhalt der Röhrcchen in einen Tiegel ausgegossen wurde, beobachtete ich stets das Aussehen derselben, ob die Trennungsfäche, an der sich die beiden feuerflüssigen Salze berührten, auch scharf geblieben war. In vielen Fällen war sie deutlich erhalten geblieben, besonders zwischen Chlorblei und Chlorzink, während beim Chlorsilber sie einer einige Millimeter breiten Diffusionszone Platz machte.

### 6. Berechnung der Resultate.

Nach der Berechnung der Potentialdifferenzen aus den Galvanometerausschlägen, wobei der Mittelwert der bei konstanter Temperatur gemachten Ablesungen in Rechnung gebracht wurde, trug ich dieselben als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit den zugehörigen Temperaturen als Abscissen ein. Es ergab sich bei Verbindung der so gewonnenen Punkte meist eine mehrfach gebrochene Linie, welche keine Tendenz zu einer stetigen Krümmung zeigte, sondern um eine Gerade schwankte. So wurde mit jeder Messreihe verfahren, und für jede Kette ergab sich ein Strang mehr oder weniger parallel verlaufender Linien, die sich teilweise deckten, teilweise ziemlich weit auseinander lagen. Bei allen Ketten, bis auf die Kombination  $Zn | ZnCl_2 | PbCl_2 | Pb$  und  $Ag | AgCl | Cl_2$ , bei denen die Übereinstimmung eine vorzügliche war, zeigten sich Abweichungen der einzelnen unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführten Messreihen, welche im Maximum 0.06 Volt erreichten. Es war daher notwendig, eine größere Anzahl von Messungen auszuführen, und aus denselben den Mittelwert zu berechnen. Zu diesem Zwecke rechnete ich aus den direkt beobachteten Punkten und den zwischen je zwei aufeinander folgenden Temperaturen herrschenden Temperaturkoeffizienten die Werte der elektromotorischen Kräfte von 10 zu 10 Grad für jede Messreihe aus. Der Mittelwert aus den für dieselbe Temperatur geltenden Zahlen wurde dann als der richtige angesehen. Diese Mittelwerte trug ich wieder in ein Koordinatensystem ein und erhielt so abermals eine Kurve, von deren Aussehen die weitere Berechnung abhing. Die Linie war meist sehr wenig gekrümmt, viel schwächer wie die Einzelbeobachtungen, und näherte sich sehr einer Geraden. War keine einseitige Krümmung sondern nur ein Schwanken um eine Gerade zu bemerken, so wurde sie durch eine solche ersetzt, welche in der Weise gelegt wurde, daß gleich

viel Punkte der Mittelwertskurve ober- wie unterhalb zu liegen kamen. Aus dem End- und Anfangspunkt dieser Geraden wurde der Temperaturkoeffizient berechnet. In einzelnen Fällen zeigte aber die Kurve der auf obige Weise berechneten Mittelwerte eine stetige Krümmung; dann wurde von der Ersetzung durch eine Gerade Abstand genommen.

## II. Die Kette, $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ .

Ich verwendete bei dieser Kette fast ausschließlich die U-Röhrchen mit ausgezogenem kürzeren Schenkel, deren eines den Bleiregulus und darüber geschmolzenes Chlorblei enthielt, während das andere mit Chlorsilber gefüllt war. Beide tauchten in ein Bad von geschmolzenem Chlorblei. Als Elektroden dienten einerseits ein Silberdraht, andererseits eine Kohle, welche in den Bleiregulus tauchte. Mit dieser Versuchsanordnung führte ich elf Messreihen aus, welche mehr oder weniger gut übereinstimmten. Verschiedene Beobachtungen, die ich bei Bewegung der Röhrchen in der Schmelze oder beim Herausziehen des Silberdrahtes machen konnte, führten mich auf Abänderungen der Versuchsanordnung. Um die störende Wirkung der Diffusion aufzuheben, wurde versucht, das Einkapselungssystem anzuwenden, aber es zeigte sich, daß zur gänzlichen Vermeidung der Vermischung beider Salze zu viel Hüll- und Kapselrohre notwendig gewesen wären, was wieder andere Störungen bedingt hätte. Denn ich beobachtete, daß das Glas bei den hohen Temperaturen stets vom Chlorsilber gelb bis braun gefärbt wurde.<sup>1</sup>

Auch Thermoströme wurden als Ursachen der Störungen gesucht, können aber nicht vorhanden gewesen sein, denn ich bewegte das Röhrchen mit dem Chlorblei, sowie das Thermoelement öfters in der Schmelze, um eventuelle Temperaturdifferenzen auszugleichen. Es sei schließlic noch bemerkt, daß stets reines Chlorblei von E. MERCK und aus diesem elektrolytisch abgeschiedenes Blei verwendet wurde.

Die Berechnung des Mittelwertes erfolgte nach der im all-

---

<sup>1</sup> Später bei der Messung der Kette  $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$  wurde diese Erscheinung nicht mehr beobachtet. Ich verwendete dabei selbst dargestelltes Chlorsilber, welches im Dunkeln aufbewahrt wurde. Das bei obiger Kette verwendete Präparat war also silberhaltig, und dadurch war die Färbung des Glases bedingt. Jedenfalls konnte der Vorgang der Glasfärbung nicht störenden Einfluß auf die chemische Reaktion, welche stromliefernd ist, nehmen.

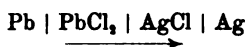
gemeinen Teil beschriebenen Methode aus acht Versuchsreihen, welche im Maximum um 0.05 Volt voneinander abweichen. Die folgende Tabelle I gibt unter  $E_{\text{beob.}}$  diese Mittelwerte, während  $E_{\text{ber.}}$  die Gröfsen der E.K. sind, wie sie sich ergeben, wenn man die Mittelwertskurve durch eine Gerade ersetzt. Die unter  $\Delta$  verzeichneten Differenzen sind fast zu gleichen Teilen positiv wie negativ, d. h. die Gerade ist richtig gelegt. Aus den Endpunkten dieser Geraden ergibt sich der Temperaturkoeffizient

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.349 - 0.273}{-210} = -0.000361.$$

Die E.K. dieser Kette ist also darzustellen durch die Gleichung:

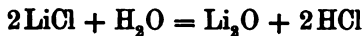
$$E_{t > 520^\circ} = 0.349 - 0.000361 (t - 520^\circ).$$

Tabelle I.



Temp.	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$\Delta$
520°	0.345	0.349	-0.004
530°	0.339	0.345	-0.006
540°	0.338	0.341	-0.003
550°	0.337	0.338	-0.001
560°	0.334	0.334	0.000
570°	0.330	0.330	0.000
580°	0.327	0.327	0.000
590°	0.323	0.323	0.000
600°	0.319	0.320	-0.001
610°	0.316	0.316	0.000
620°	0.313	0.312	+0.001
630°	0.311	0.309	+0.002
640°	0.308	0.305	+0.003
650°	0.305	0.302	+0.003
660°	0.300	0.298	+0.002
670°	0.295	0.294	+0.001
680°	0.291	0.291	0.000
690°	0.287	0.287	0.000
700°	0.286	0.284	+0.002
710°	0.275	0.280	-0.005
720°	0.274	0.276	-0.002
730°	0.269	0.273	-0.004
		Mittlerer Fehler	
		±0.005	

Nachdem ich bei der Messung der Kette  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{AgCl} | \text{Ag}$  sehr gute Resultate in Bezug auf Vermeidung von Diffusion und Konstanz der Galvanometerausschläge erhalten hatte, kehrte ich nochmals zu der eben beschriebenen Kombination zurück, um die gemachten Erfahrungen auf sie anzuwenden. Ich hatte die Absicht, die Diffusion dadurch unschädlich zu machen, daß ich einen Zwischen-elektrolyten an Stelle des Bleichlorids in das Porzellanrohr füllte. Dazu eignete sich am besten ein äquimolekulares Gemisch von Chlor-kalium und Chlorlithium, welches bei  $450^\circ$  schmilzt. Da das Lithium-chlorid sehr hygroskopisch ist und beim Entwässern durch Erhitzen infolge Eintretens der Reaktion



basisch und trüb wird, so wurde das Gemisch in einer Retorte aus schwerschmelzbarem Glas erhitzt und gleichzeitig ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs durchgeleitet. War die Mischung geschmolzen, so

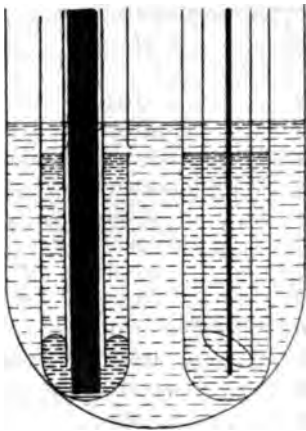


Fig. 5.

enthielt sie immer noch feste Teilchen von  $\text{Li}_2\text{O}$ , welche sich aber bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff vollkommen lösten. Ich beschreibe dieses Verfahren hier so ausführlich, weil es mit bestem Erfolg zur Entwässerung von Karnallit verwendet werden kann, welcher noch leichter basisch wird als wie Chlorlithium; es wurde auch bei den Versuchen zur Herstellung eines klar schmelzenden Elektrolyten zur Abscheidung von Magnesium ausfindig gemacht.

Die Kette  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{KCl} + \text{LiCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$  wurde nun folgendermaßen zusammengesetzt. Das Porzellanrohr enthielt den Zwischen-elektrolyten, in den zwei Lochrohre, das eine mit Blei und Bleichlorid, das andere mit Chlorsilber beschickt, eintauchten. Sowohl die Kohle, als auch der Silberdraht waren bis unten durch ein Glasrohr isoliert; und zwar wurde für die Silberelektrode ein weiteres Rohr gewählt, so daß diese nirgends die Glaswand berührte und frei in das Chlorsilber tauchte. Es hatte sich bei der früher beschriebenen Kombination die sonderbare Erscheinung gezeigt, daß zu enge Glas-

röhren bei der Einhüllung der Silberelektrode störend wirken. Die vorstehende Figur 5 zeigt die Anordnung dieser Kette.

In den Lochröhrchen war nach Beendigung der Messungen die Trennungsfläche zwischen dem geschmolzenen Schwermetallchlorid und dem Zwischenelektrolyten stets deutlich erhalten geblieben. Die Ausschläge des Galvanometers zeichneten sich durch große Konstanz aus, bei jeder der drei ausgeführten Messreihen wurde ein „Kontrollpunkt“ (siehe allgemeiner Teil 5) bestimmt, der sich immer gut in die Reihe der vorher gemessenen einfügte; z. B.:

532°	0.328	
589°	0.307	
629°	0.294	→ Kontrollpunkt.
640°	0.290	
685°	0.273	

Trotz dieser guten Versuchsbedingungen stimmen die drei Messreihen nicht vollkommen überein, sondern zeigen eine maximale Abweichung von 0.02 Volt. Sie stellen in Koordinatenpapier eingezeichnet wieder drei fast parallele Linien dar ohne Tendenz zu irgend einer Krümmung. Die Mittelwertskurve zeigt wohl eine schwache Krümmung, doch ist dieselbe so undeutlich ausgeprägt, daß man sie sehr annähernd durch eine Gerade ersetzen kann. (Siehe Kurventafel I).

(Siehe Tabelle II, S. 168).

Aus den Werten  $E_{530}$  und  $E_{730}$  berechnet sich der Temperaturkoeffizient

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.339 - 0.264}{-210} = -0.000357.$$

Die E.K. dieser Kette läßt sich darstellen durch die Formel:

$$E_{t > 520^\circ} = 0.339 - 0.000357 (t - 520^\circ).$$

Eine Vergleichung dieser Werte mit jenen, welche bei der Messung derselben Kette ohne Zwischenelektrolyt gefunden wurden, zeigt, daß beide den gleichen Temperaturkoeffizienten haben, sich aber um einen Betrag von 0.009 Volt unterscheiden. Die nächstliegende Erklärung für diese Differenzen ergibt sich aus der An-

Tabelle II.

Pb | PbCl<sub>2</sub> | KCl + LiCl | AgCl | Ag.

Temp.	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$\Delta$
520°	0.337	0.339	-0.002
580°	0.335	0.336	-0.001
540°	0.331	0.332	-0.001
550°	0.328	0.329	-0.001
560°	0.325	0.325	0.000
570°	0.321	0.321	0.000
580°	0.318	0.318	0.000
590°	0.315	0.314	+0.001
600°	0.312	0.311	+0.001
610°	0.309	0.307	+0.002
620°	0.306	0.303	+0.003
630°	0.302	0.300	+0.002
640°	0.299	0.296	+0.003
650°	0.295	0.293	+0.002
660°	0.291	0.289	+0.002
670°	0.287	0.285	+0.002
680°	0.283	0.282	+0.001
690°	0.279	0.278	+0.001
700°	0.275	0.275	0.000
710°	0.270	0.271	-0.001
720°	0.266	0.268	-0.002
730°	0.263	0.264	+0.001
		Mittlerer Fehler ±0.0056	

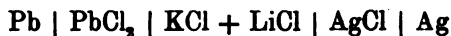
nahme einer Verdünnung des Chlorsilbers durch den Zwischenelektrolyten. Denn wird in der Gleichung

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}} - RT \ln \frac{P_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}}$$

$p_{\text{Ag}}$  kleiner, dann wächst das zweite Glied und  $E$  muß abnehmen. Ich stellte mir zum experimentellen Beweis dieser Vermutung Mischungen von Chlorsilber mit dem Zwischenelektrolyten her und verwendete dieselben anstatt unverdünnten Chlorsilbers in der obigen Daniellkette. Diese Messungen führten im Verlauf der Untersuchungen auf die Bestimmung von Silberkonzentrationsketten und sind im 3. Kapitel ausführlich beschrieben. Hier sei nur bemerkt, daß



aus ihnen die Bestätigung obiger Vermutung ergab; nämlich daß die Erniedrigung der E.K. der Kette



einer Verdünnung des Chlorsilbers durch diffundierten Zwischen-  
elektrolyt zuzuschreiben ist.

Vergleich dieser Daniellkette mit den Einzelkombinationen.

Aus der für die Daniellkette  $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$  gefundenen Formel

$$E_t = 0.349 - 0.000361(t - 520)$$

und der Formel für die Einzelkombination  $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Cl}_2$

$$E_{1t} = 1.282 - 0.000584(t - 506)^1,$$

sowie aus den Werten  $E_2$  der Einzelkombination  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}_2$  (siehe 3. Teil, S. 187) ergibt sich folgende Tabelle III.

Tabelle III.

Temp.	$E_1 - E_2$	$E$	$\Delta = (E_1 - E_2) - E$
520°	0.379	0.349	0.030
530°	0.375	0.345	0.031
540°	0.372	0.341	0.031
550°	0.369	0.338	0.031
560°	0.366	0.334	0.032
570°	0.363	0.330	0.033
580°	0.360	0.327	0.033
590°	0.357	0.323	0.034
600°	0.355	0.320	0.035
610°	0.352	0.316	0.036
620°	0.350	0.312	0.038
630°	0.349	0.309	0.040
640°	0.348	0.305	0.043
650°	0.346	0.302	0.044
660°	0.345	0.298	0.047
670°	0.344	0.294	0.050

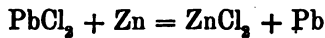
Die in der letzten Spalte verzeichneten Unterschiede zwischen den Differenzen der Einzelkombinationen und der Daniellkette sind größer als wie die Versuchsfehler und durchweg positiv.

<sup>1</sup> O. H. WEBER, l. c.

### III. Die Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Pb}$ .

Der Umstand, daß alle vier in dieser Kette vorkommenden Substanzen leicht schmelzbar sind, ermöglichte eine symmetrische Anordnung der Zelle. Das Porzellanrohr enthielt das geschmolzene Chlorzink, die beiden Metallreguli wurden in Lochröhrchen eingeführt, wie dies im allgemeinen Teile beschrieben worden ist. Vermöge der verschiedenen spezifischen Gewichte der beiden geschmolzenen Chloride blieb in dem mit Blei und Chlorblei gefüllten Lochrohr die Trennungsfläche zwischen Chlorblei und Chlorzink sehr scharf, auch wenn der Versuch sehr lange Zeit gedauert hatte. Die Eigenschaft des flüssigen Chlorbleis, sich mit flüssigem Chlorzink nur sehr schwer zu mischen, und wenn im gemischten trockenen Zustand geschmolzen, sich zu Boden zu setzen, kam mir hier sehr gelegen.

Der Strom geht in diesem Element vom Zn zum Pb, es spielt sich also die Reaktion



ab. — Die Ausschläge waren bei konstanter Temperatur ebenfalls sehr konstant und von fünf ausgeführten Messreihen stimmten vier vorzüglich überein, die letzte war wegen eines Sprunges in einem der Röhrchen unbrauchbar. Die folgende Tabelle IV giebt unter  $E_1$  bis  $E_4$  die aus den vier Beobachtungsreihen sich ergebenden Werte der E.K., deren Mittelwerte unter  $[E]_{\text{beob.}}$  verzeichnet sind, während  $E_{\text{ber.}}$  die nach dem graphischen Verfahren bestimmten Potentialdifferenzen sind. Die kleinen in der letzten Spalte angeführten Differenzen beweisen, daß die Abhängigkeit der E.K. dieser Kette von der Temperatur durch eine lineare Funktion dargestellt werden kann, und zwar berechnet sich der Temperaturkoeffizient zu

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.2763 - 0.2657}{-110} = -0.000096,$$

und daher

$$E_{t > 520} = 0.276 - 0.000096(t - 520^\circ).$$

(Siehe Tabelle IV, S. 171.)

Vergleicht man diese Daniellkette mit den Einzelkombinationen, so ergibt sich folgende Rechnung:

Für die Kette  $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}_2$  ist nach Seite 178

$$E'_t = 1.595 - 0.00075(t - 520^\circ),$$

Tabelle IV.

Temp.	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$[E]$ beob.	$E$ ber.	$\Delta$
520°	0.277	0.279	0.275	0.274	0.276	0.276	0.000
530°	0.276	0.279	0.274	0.274	0.275	0.275	0.000
540°	0.275	0.277	0.273	0.273	0.274	0.274	0.000
550°	0.274	0.276	0.271	0.272	0.273	0.273	0.000
560°	0.273	0.275	0.270	0.272	0.272	0.272	0.000
570°	0.272	0.274	0.269	0.271	0.272	0.272	0.000
580°	0.271	0.273	0.268	0.270	0.271	0.271	0.000
590°	0.270	0.272	0.267	0.269	0.270	0.270	0.000
600°	0.269	0.271	0.266	0.268	0.269	0.269	0.000
610°	0.269	0.271	0.265	0.267	0.268	0.268	0.000
620°	0.269	0.269	0.264	0.266	0.267	0.267	0.000
630°	0.267	0.267	0.263	0.264	0.266	0.266	0.000
640°	0.267	0.266	0.262	0.263	0.264	0.265	-0.001
650°	0.267	0.266	0.262	0.260	0.263	0.264	-0.001
660°	0.264	0.265	0.262	0.260	0.263	0.263	0.000
670°	0.263	0.265	0.262	0.260	0.262	0.262	0.000
680°	0.262	0.265	0.262	0.260	0.262	0.261	+0.001
						Mittlerer Fehler	
						$\pm 0.001$	

Für die Kette  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{Cl}_2$  nach O. H. WEBER

$$E_i'' = 1.274 - 0.000584(t - 520^\circ),$$

Die Differenz beider demnach

$$(E' - E'')_t = 0.321 - 0.000167(t - 520^\circ),$$

Während für die Daniellkette gefunden wurde

$$E_t = 0.2763 - 0.000096(t - 520^\circ).$$

Der Unterschied beträgt

$$\Delta = 0.045 - 0.000073(t - 520^\circ);$$

Derselbe nimmt also mit steigender Temperatur ab und beträgt

bei 520°	0.045 Volt,
„ 550°	0.043 „
„ 600°	0.041 „
„ 650°	0.038 „
„ 700°	0.034 „

#### IV. Die Kette $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$ .

Die Versuchsanordnung bei der Messung dieser Kette war folgende: Ich verwendete als Behälter für das Chlorzink ein dem Porzellanrohr gleichgeformtes, aber um 1 cm engeres Rohr aus schwerschmelzbarem Glas. Der Zinkregulus wurde in einem Lochröhrchen mit enger Öffnung eingetaucht, das Chlorsilber in einem U-Röhrchen mit fein ausgezogenem kurzen Schenkel. Um die Temperatur an allen Stellen der Schmelze gleich zu erhalten, erhitze ich das Glasrohr nicht direkt im Ofen, sondern steckte es in das Porzellanrohr, welches als Badflüssigkeit das früher beschriebene Gemisch von Chlorkalium und Chlorlithium sowie einen Rührer enthielt. Als eine Elektrode diente ein Silberdraht, als die andere

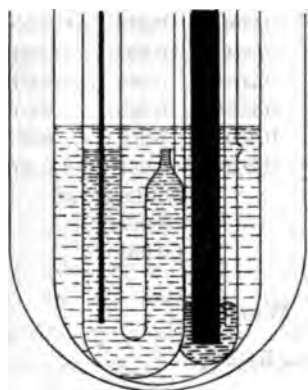


Fig. 6.

eine bis fast ans Ende durch ein übergeschobenes Glasrohr isolierte Kohle. Die folgende Fig. 6 zeigt diese Anordnung.

Ich bezweckte mit derselben vor allem eine Verkleinerung des Hauptrohres, um die nötige Menge des Chlorzinks zu vermindern. Durch diese Verengung des gesamten Gefäßes war die Wahl und Größe der Elektroden aufnehmenden Röhrchen bedingt. Ich kehrte daher beim Chlorsilber zum U-Röhrchen zurück, welches einem gleichweiten Lochrohr gegenüber mehr Substanz aufnehmen

kann und eine Einhüllung des Silberdrahtes nicht erheischt.

Bei diesen Versuchen wurde stets Chlorzink, welches nach dem Verfahren von H. SCHULTZE<sup>1</sup> behandelt worden war, verwendet; es schmolz vollkommen klar und ohne Blasenbildung, reagierte aber, weil es anstatt Wasser Salzsäure enthielt, mit dem Zink. Deshalb zeigten sich zu Beginn der Messungen stets starke Schwankungen der Galvanometerausschläge, welche nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde aufhörten. Ich setzte daher das den Zinkregulus enthaltende Röhrchen bei den späteren Messungen um diese Zeit früher in das geschmolzene Chlorzink als wie das Chlorsilberröhrchen und erhielt dann sofort konstante Ausschläge. Bei einigen Messungen wurde auch elektro-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 20, 323.

lytisch von Salzsäure befreites Chlorzink verwendet, das natürlich mit dem Zinkregulus nicht mehr reagierte. Die Messungen wurden in gewohnter Weise ausgeführt, und wenn möglich, jedesmal ein „Kontrollpunkt“ bestimmt, welcher meist gute Übereinstimmung mit früher gemessenen Werten bei ähnlicher Temperatur zeigte. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß ich manchmal eine Messung auf vier bis sechs Stunden ausdehnte und zu Ende jener Zeit noch einen guten Kontrollpunkt erhielt, was beweisend war dafür, daß die Dauer des Versuches nicht störend gewirkt hatte. Die folgende Tabelle V zeigt einen solchen nachträglich gemessenen Wert, der, wie aus dem Temperaturkoeffizienten ersichtlich ist, sehr gut stimmt.

Tabelle V.

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
498°	0.506	0.00057
512°	0.498	0.00076
569°	0.455	0.00076
644°	0.398 <sup>1</sup>	0.00099
674°	0.368	

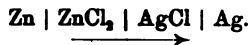
Wenn nach Beendigung der Messung das U-Röhrchen mit dem Chlorsilber aus der Schmelze gehoben wurde, war das Niveau des Chlorsilbers im kurzen Schenkel etwas gesunken, doch war die Berührungsfäche mit dem Chlorzink stets sehr scharf. Das Chlorzink im weiten Glasrohr wurde immer durch Lösen in angesäuertem Wasser untersucht und zeigte vollkommene Löslichkeit oder nur einen geringen Rückstand von Chlorsilber.

Wenn mir so das Stimmen des Kontrollpunktes und die scharfe Trennungsfäche zwischen beiden Salzen die Vermeidung der Diffusion bewiesen hatte, und Thermostrome durch wiederholtes Rühren der Badschmelze sicher ausgeschlossen waren, wenn endlich durch Verwendung von selbst dargestellten Präparaten, deren Reinheit und Gleichmäßigkeit für jeden Versuch gewährleistet war, auch die letzte Möglichkeit einer Störung ausgeschlossen war, so schien es gerechtfertigt, vollkommen übereinstimmende Resultate zu erwarten. Dennoch zeigten sich Abweichungen bis 0.06 Volt Maximum. Es wurde

<sup>1</sup> Kontrollpunkt.

daher aus fünf Messreihen nach der gewöhnlichen Methode Mittel berechnet. Die Mittelwertskurve zeigt in diesem Fall 600° einen geraden Verlauf, krümmt sich dann aber etwas unten. Da hier eine einseitige Krümmung vorliegt, so wurde dem Ersatz der Kurve durch eine Gerade Abstand genommen. nachfolgende Tabelle VI giebt die Werte der E.K. und ihre Temperaturkoeffizienten (siehe auch Kurventafel I).

Tabelle VI.



Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
520°	0.496	
530°	0.489	0.00075
540°	0.481	0.00075
550°	0.473	0.00084
560°	0.464	0.00085
570°	0.455	0.0009
580°	0.446	0.0009
590°	0.437	0.0011
600°	0.427	0.0011
610°	0.416	0.0011
620°	0.405	0.0012
630°	0.393	0.0011
640°	0.382	0.0011
650°	0.371	0.0011
660°	0.360	0.0011
670°	0.349	0.0010
680°	0.339	

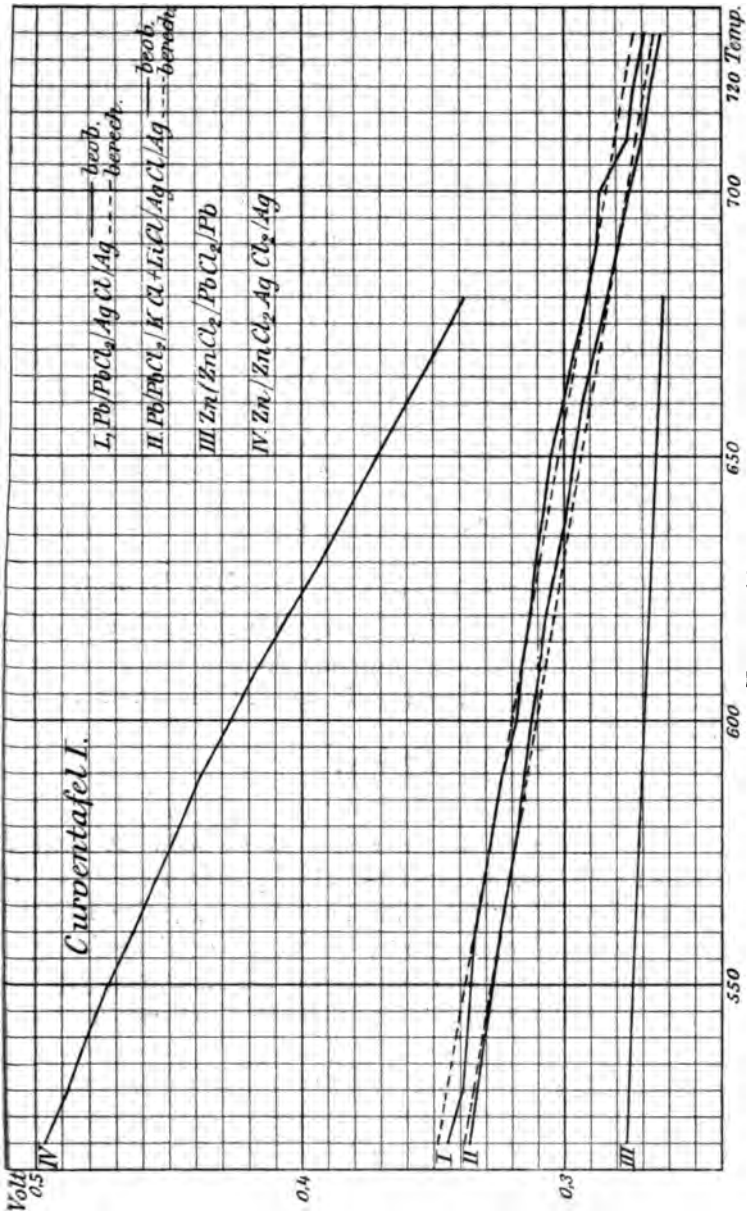
(S. Kurventafel I, S. 175.)

Vergleich dieser Daniellkette mit den Einzelkombinationen

Aus der Formel für die Einzelkombination Zn | ZnCl<sub>2</sub> | C

$$E_1 = 1.662 - 0.00075(t - 430^\circ) \text{ (siehe Seite 182),}$$

und den Werten der Kette Ag | AgCl | Cl<sub>2</sub> (siehe Seite 187) ergibt sich die in der folgenden Tabelle VII unter E<sub>1</sub> — E<sub>2</sub> verzeichneten elektromotorischen Kräfte, welchen die E.K. der Daniellkette Zn | ZnCl<sub>2</sub> | AgCl | Ag gegenübergestellt sind.



**Curventafel I.**

Tabelle VII.

Temp.	$E_1 - E_2$	$E$ (Kette)	$s$
520°	0.700	0.496	0.204
530°	0.695	0.489	0.206
540°	0.690	0.481	0.209
550°	0.685	0.473	0.212
560°	0.681	0.464	0.217
570°	0.676	0.455	0.229
580°	0.673	0.446	0.227
590°	0.668	0.437	0.231
600°	0.663	0.427	0.236
610°	0.660	0.418	0.244
620°	0.656	0.405	0.251
630°	0.652	0.393	0.259
640°	0.648	0.382	0.266
650°	0.642	0.371	0.271
660°	0.637	0.360	0.277

Resultate der Untersuchung über die drei Daniellketten.

Wie nun aus den bei Vergleichung der Daniellketten mit den Differenzen der entsprechenden Einzelkombinationen sich ergebenden Zahlen ersichtlich ist, wird die in der Einleitung definierte Differenz

$$s = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_1}{p_2} + \pi$$

bei keiner der drei untersuchten Ketten gleich Null. Es tritt also der Fall 2 ein; und wir könnten nun die Hypothese einführen, daß bei geschmolzenen Salzen die Flüssigkeitskette  $\pi$  gleich Null wird. Dann lassen sich die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen berechnen. Führt man diese Berechnung nach der in der Einleitung gegebenen Formel aus, so erhält man für eine mittlere Temperatur:

$$\frac{C_{Ag}}{C_{Pb}} = 3.2,$$

$$\frac{C_{Pb}}{C_{Zn}} = 2.2,$$

$$\frac{C_{Ag}}{C_{Zn}} = 60.2;$$

das letzte Verhältnis würde sich aber aus den beiden ersten zu 7.0 berechnen. Der große Unterschied der beiden Werte zeigt, daß

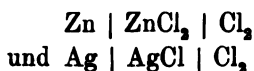


wir zur Vernachlässigung der Flüssigkeitskette nicht berechtigt sind, und es geht aus dieser Untersuchung hervor, daß bei geschmolzenen Salzen keine einfacheren Beziehungen herrschen, ebenso wie bei wässerigen Lösungen; hiermit und ferner durch die im 3. Teil beschriebenen Verdünnungsketten ist die Analogie zwischen Daniellketten aus geschmolzenen Salzen und jenen aus wässerigen Lösungen dargethan.

### Zweiter Teil.

## Elektromotorische Kraft der Einzelkombinationen von Chlorzink und Chlorsilber.

Zur Vervollständigung der vorliegenden Untersuchungen war es notwendig, die Einzelkombinationen



zu bestimmen. Diese beiden Ketten sind zwar im hiesigen Laboratorium schon mehrmals gemessen worden, allein verschiedene Umstände nötigten, eine Revision und Ergänzung dieser Messungen vorzunehmen.

Die Chlorsilberpolarisation wurde bereits von O. H. WEBER<sup>1</sup> zwischen Temperaturen von 650° bis 1100° gemessen. Da jedoch die oben beschriebenen Daniellketten, welche Chlorsilber enthalten, bei tieferen Temperaturen gemessen wurden, so mußte diese Einzelkombination neu bestimmt werden. Zwar hat CZEPINSKI<sup>2</sup> diese Messung bereits innerhalb des gewünschten Temperaturintervalls vorgenommen, allein es standen damals, wie bekannt, bei seiner Arbeit die neuen verfeinerten Methoden, welche auf der sorgfältigen Trennung des Anoden- und Kathodenraumes beruhen, noch nicht zur Verfügung. LORENZ hat bereits darauf hingewiesen, daß die Messungen von CZEPINSKI an der Chlorsilberkette sicherlich von den Fehlern der damaligen Methode am wenigsten beeinflusst sind, weil das Silber bei den Temperaturen von 450° bis ca. 700° sehr wenig in der Schmelze löslich ist, und demgemäß hier am wenigsten De-

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

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

polarisation zu befürchten ist. Immerhin erschien es wünschenswert, auch auf diese Kette die verfeinerten Methoden anzuwenden.

Bezüglich der Polarisation von geschmolzenem Chlorzink gilt ähnliches. Dieselbe ist seit CZEPINSKI nicht wieder gemessen worden, und es war daher geboten, auch auf sie die neuen Erfahrungen und Methoden anzuwenden, umsomehr als inzwischen von H. S. SCHULTZE<sup>1</sup> die Herstellung von gut elektrolysierbarem Chlorzink bekannt geworden ist.

### I. Die Polarisation des geschmolzenen Chlorzinks.

Nachdem O. H. WEBER mit einer Versuchsanordnung bei der Messung der Polarisation von Chlorblei und anderer Schwermetallhalogenide sehr gute Resultate erhalten hatte, war es das Nächstliegende, auch die Chlorzinkpolarisation nach seinem Verfahren zu messen. Verschiedene Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, verliefen resultatlos. Einerseits war der Widerstand zu groß, um einen kräftigen polarisierenden Strom zu erhalten, andererseits bildete sich die Polarisation nicht gut aus, so daß der Galvanometerausschlag nicht definiert war. Ich wendete daher das V-Rohr an und hüllte die Kathode zur Vermeidung von Depolarisation in ein Glasrohr ein, welches einerseits zugeschmolzen war, und in einer Entfernung von ca. 4 cm vom geschlossenen Ende eine 1 bis 2 mm weite Öffnung hatte.

Es war so möglich, mit 24 Volt eine Stromstärke von 0,5 bis 1 Amp. zu erhalten, je nachdem die Temperatur niedrig oder hoch war. Das V-Rohr wurde in dem von A. HELFENSTEIN<sup>2</sup> beschriebenen Ofen mit einem Dreibrenner erhitzt. Um einen möglichst guten Temperatenausgleich zu erzielen, brachte ich an dem Ofen folgende Verbesserung an. Es wurde aus starkem Eisenblech eine Rinne gefertigt, welche so gebogen wurde, das das V-Rohr bequem hineingelegt werden konnte. Innen war sie mit Asbestpapier ausgekleidet. Diese Rinne hing in dem trapezförmigen Ofen und bewirkte nicht nur einen besseren Temperatenausgleich, indem die drei Flammen das Glasrohr nicht mehr direkt berührten, sondern schützte auch dasselbe gegen Deformation, die bei etwas höherer Temperatur sehr leicht eintritt. War die vordere Thüre des Ofens geschlossen und der Deckel aufgelegt, so gelang es sehr leicht, durch längere Zeit hindurch die Temperatur auf konstanter Höhe zu halten.

---

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

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

Als Elektroden dienten Kohlenstäbe und zwar hatte die Anode einen grösseren Durchmesser (0.6 mm) als die Kathode, um ihre Kapazität zu erhöhen.

Die Temperatur wurde mit demselben Thermoelement, das bei den Daniellketten in Verwendung kam, gemessen.

Die Schaltung bestand aus zwei Stromkreisen, dem Galvanometerstromkreis samt Aichung und dem primären Stromkreis. Sie ist schematisch in folgender Figur 7 dargestellt. In derselben besteht:

*G* das Galvanometer,  
*W* Graphitwiderstand,  
*Cl* Gebrauchsklarke,  
*Z* Polarisationszelle,  
*c*<sub>3</sub> und *c*<sub>4</sub> Kommutatoren,

*A* Ampèremeter,  
*R* Regulierwiderstand,  
*B* Batterie,  
*c*<sub>1</sub> und *c*<sub>2</sub> Ausschalter zur doppelpoligen Unterbrechung des primären Stromes.

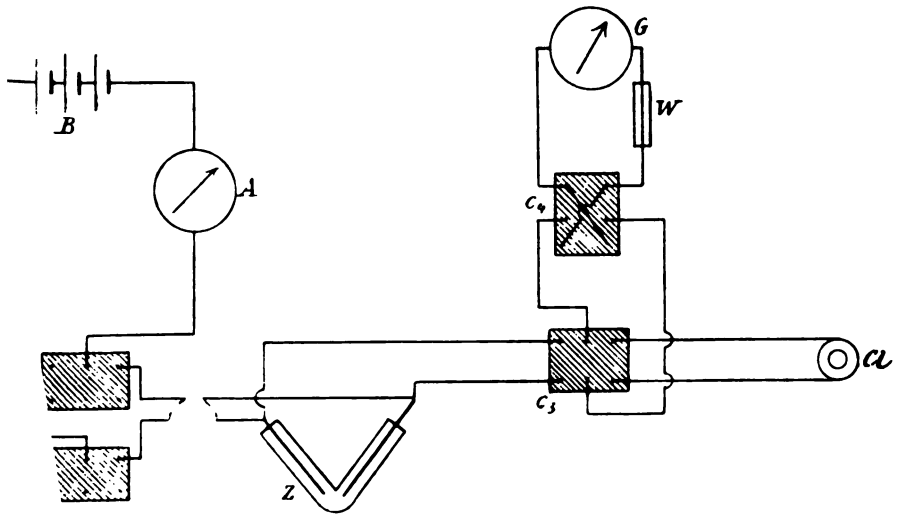


Fig. 7.

und *c*<sub>2</sub> waren auf einer Schieferplatte montiert, alle Drähte in der Decke befestigter Porzellanringe durch die Luft gehen waren Erdschlüsse vollständig vermieden.

Ausführung der Versuche und der Gang der Messungen sich folgendermassen. Das V-Rohr wurde mit Chlorzink und dasselbe ausserhalb des Ofens über freier Flamme zum Erhitzen. Ich verwendete stets ein Präparat von Th. GOLD-

SCHMIDT in Essen, welches vollkommen klar und unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff schmolz. Das gefüllte Rohr setzte ich hierauf in den Ofen und elektrolysierte zunächst mit nicht eingekapselter Kathode solange, bis an derselben keine Wasserstoffabscheidung erkennbar war. Es wurde nun die Kathode in das oben beschriebene Lochrohr gesteckt und weiter elektrolysiert. Die Messung begann bei der höchsten Temperatur, in diesem Falle gegen  $700^{\circ}$ . War die Temperaturkonstanz eingetreten, so wurde der Hauptstromkreis geschlossen. Die Ausschläge waren vollkommen scharf definiert das Fadenkreuz bewegte sich nach dem ersten Ausschlag langsam zurück, erreichte nach ca. 20 mm ein Ruhepunkt, indem es um ungefähr 2 mm in der ersten Richtung sich zurückbewegte, blieb zwei Sekunden lang in Ruhe, um sich schliesslich gegen Null zu bewegen. Nur wenn das Fadenkreuz diese eben geschilderte Bewegung machte wurde der Ruhepunkt notiert. Es war dies immer der Fall, wenn nur die Anode schon mit Chlor gesättigt war. Die Ablesung und Unterbrechung des Hauptstromes wurde in Intervallen von 1 Minute vorgenommen, und zwar wurden gleichviel Ausschläge nach jeder Seite der Skala gemessen. Zwischen je 2 Ablesungen wurde die Temperatur notiert. Meistens blieb die Temperatur so lange konstant daß ich nach jeder Seite mindestens 5 Ausschläge messen konnte. Dieselben waren dann immer sehr konstant, wie folgendes Beispiel das einem der Protokolle entnommen ist, zeigt:

190.8 mm bei $540^{\circ}$		
190.0 „ „ $540^{\circ}$		811.8 mm bei $539^{\circ}$
190.0 „ „ $539^{\circ}$	kommutiert	811.5 „ „ $539^{\circ}$
189.5 „ „ $539^{\circ}$		811.2 „ „ $539^{\circ}$
188.5 „ „ $538^{\circ}$		811.5 „ „ $539^{\circ}$

So wurde für Temperaturen von ungefähr  $50$  zu  $50^{\circ}$  die Polarisation gemessen. Meist bestimmte ich, nachdem die tiefste Temperatur erreicht worden war, noch einen „Kontrollpunkt“.

Die Berechnung erfolgte wieder nach dem früher beschriebene Verfahren. Die Mittelwerte aus acht Messreihen, deren Maximalabweichung ungefähr 0,05 Volt beträgt, stellen die Ordinaten zu den zugehörigen Temperaturen als Abscissen in ein Koordinatensystem eingezeichnet, eine gekrümmte Linie dar, welche um eine Gerade schwankt und durch eine solche ersetzt werden kann. (Siehe Kurventafel II.) Die nachfolgende Tabelle VIII gibt unter  $E_{\text{beob.}}$  die Mittelwerte aus den 8 Messreihen, unter  $E_{\text{ber.}}$  die nach dem graphische:

Verfahren ermittelten, eine Gerade bildenden Werte der E.K., unter  $\Delta$  die Differenzen zwischen beiden.

Tabelle VIII.  
Zn | ZnCl<sub>2</sub> | Cl<sub>2</sub> (Kohle).

Temp.	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$\Delta$
430°	1.661	1.662	+0.001
440°	1.652	1.655	+0.003
450°	1.643	1.647	+0.004
460°	1.638	1.640	+0.007
470°	1.628	1.632	+0.004
480°	1.622	1.625	+0.003
490°	1.617	1.617	0.000
500°	1.611	1.610	-0.001
510°	1.603	1.602	-0.001
520°	1.596	1.595	-0.001
530°	1.588	1.587	-0.001
540°	1.583	1.580	-0.003
550°	1.576	1.572	-0.004
560°	1.570	1.565	-0.005
570°	1.561	1.557	-0.004
580°	1.552	1.550	-0.002
590°	1.544	1.542	-0.002
600°	1.535	1.535	0.000
610°	1.528	1.527	-0.001
620°	1.521	1.520	-0.001
630°	1.513	1.512	-0.001
640°	1.504	1.505	+0.001
650°	1.494	1.497	+0.003
660°	1.483	1.490	+0.007
		Mittlerer Fehler	
		± 0.0065	

Von den Differenzen  $\Delta$  sind ungefähr ebensoviel positiv wie negativ, die Lage der Geraden entspricht also der geforderten Bedingung, daß ungefähr gleich viele Punkte der Mittelwertskurve oberhalb wie unterhalb ihr liegen.

Aus den Werten der E.K. der Polarisation für 430° und 660° ergibt sich der Temperaturkoeffizient zu

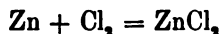
$$\frac{dE}{dT} = \frac{1.6623 - 1.4895}{-230} = -0.000751.$$

Die E.K. der Polarisation von geschmolzenem Chlorzink läßt sich demnach darstellen durch die Formel:

$$E_{t > 430^\circ} = 1.662 - 0.000751 (t - 430^\circ).$$

Vergleicht man meine Werte der Polarisation mit den von CZEPINSKI gefundenen, so zeigt sich, daß letztere um ca. 0,1 Volt niedriger liegen als erstere, während der Temperaturkoeffizient der gleiche ist. Durch die Schärfe meiner Ausschläge und die Tatsache, daß keine der acht Messreihen, welche ich ausführte mit CZEPINSKI's Werten, übereinstimmt (meine niedrigsten Werte liegen noch immer um 0.08 Volt höher), kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß CZEPINSKI's Versuchsanordnung ungünstig war, seine Werte also depolarisiert sein müssen. Dasselbe hat bekanntlich O. H. WEBER nachgewiesen. GARRARD<sup>1</sup> fand den Zersetzungspunkt von geschmolzenem Chlorzink bei 467° zu 1,505 Volt, entsprechend dem später noch zu besprechenden Umstand, daß sein Trog noch viel stärker der Depolarisation ausgesetzt gewesen sein muß, als dies bei CZEPINSKI's Versuchen der Fall war.

Um die dem chemischen Prozefs



entsprechende Wärmetönung zu berechnen, bedienen wir uns der v. HELMHOLTZ'schen Formel:

$$Q = n \cdot 23041 \left[ E - T \frac{dE}{dT} \right]$$

Darin bedeutet  $n$  die Wertigkeit der Reaktion,  $E$  die elektromotorische Kraft,  $\frac{dE}{dT}$  ihren Temperaturkoeffizienten. Da letzterer über das ganze Temperaturintervall, innerhalb welchem gemessen wurde, konstant ist, so wird

$$\begin{aligned} Q &= 2 \times 23041 [1.662 + (273 + 430)0.000751] \\ &= 100.93 \text{ Cal. für alle Temperaturen.} \end{aligned}$$

Um diese Zahl mit der aus den thermochemischen Daten berechenbaren Wärmetönung vergleichen zu können, müssen wir von ihr das Wärmeäquivalent der von der Atmosphäre bei der Vereinigung von 1 Grammatom Zink mit 1 Mol Chlor geleisteten Arbeit

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25, 273.

abziehen. Diese Arbeit beträgt  $mRT$  cal, wenn  $m$  die Anzahl der bei der Reaktion verschwindenden Gasmoleküle bedeutet. In der folgenden Tabelle IX sind unter  $A$  diese Arbeitsbeträge und unter  $U - A = U_{el.}$  die auf elektrischem Wege gewonnenen Wärmetönungen verzeichnet.

Die molekulare Bildungswärme des Chlorzinks beträgt nach THOMSEN 97.2 Cal. bei 18°; um diesen Wert für die entsprechenden Temperaturen umzurechnen, benützen wir die allgemeine Formel:

$$Q_t = Q_0 + m_1 \int_0^t c_1 dt + m_2 \int_0^t c_2 dt + S_1 + S_2 - \left( m \int_0^t c dt + S \right).$$

Die daraus sich ergebenden Zahlen sind unter  $U_{1 \text{ therm.}}$  verzeichnet.<sup>1</sup>

Da sich nun aus der Messung der Polarisation die Thatsache ergeben hat, daß  $\frac{dE}{dT}$  konstant ist, so wird auch  $U_{el.}$  konstant und

$$\frac{dU}{dT} = 0.$$

Daraus ergibt sich, wie dies bereits LORENZ<sup>2</sup> gezeigt hat, daß innerhalb des gemessenen Temperaturintervalles bei jeder Temperatur die Molekularwärme des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile, und daher

$$U_t = U_0 + S_{Zn} - S_{ZnCl_2},$$

worin  $S_{Zn}$  die latente Schmelzwärme des Zinks und  $S_{ZnCl_2}$  die des Chlorzinks ist, welche nicht bekannt ist. In der letzten Reihe der folgenden Tabelle befindet sich die so berechnete Wärmetönung  $U_{2 \text{ therm.}}$  verzeichnet.

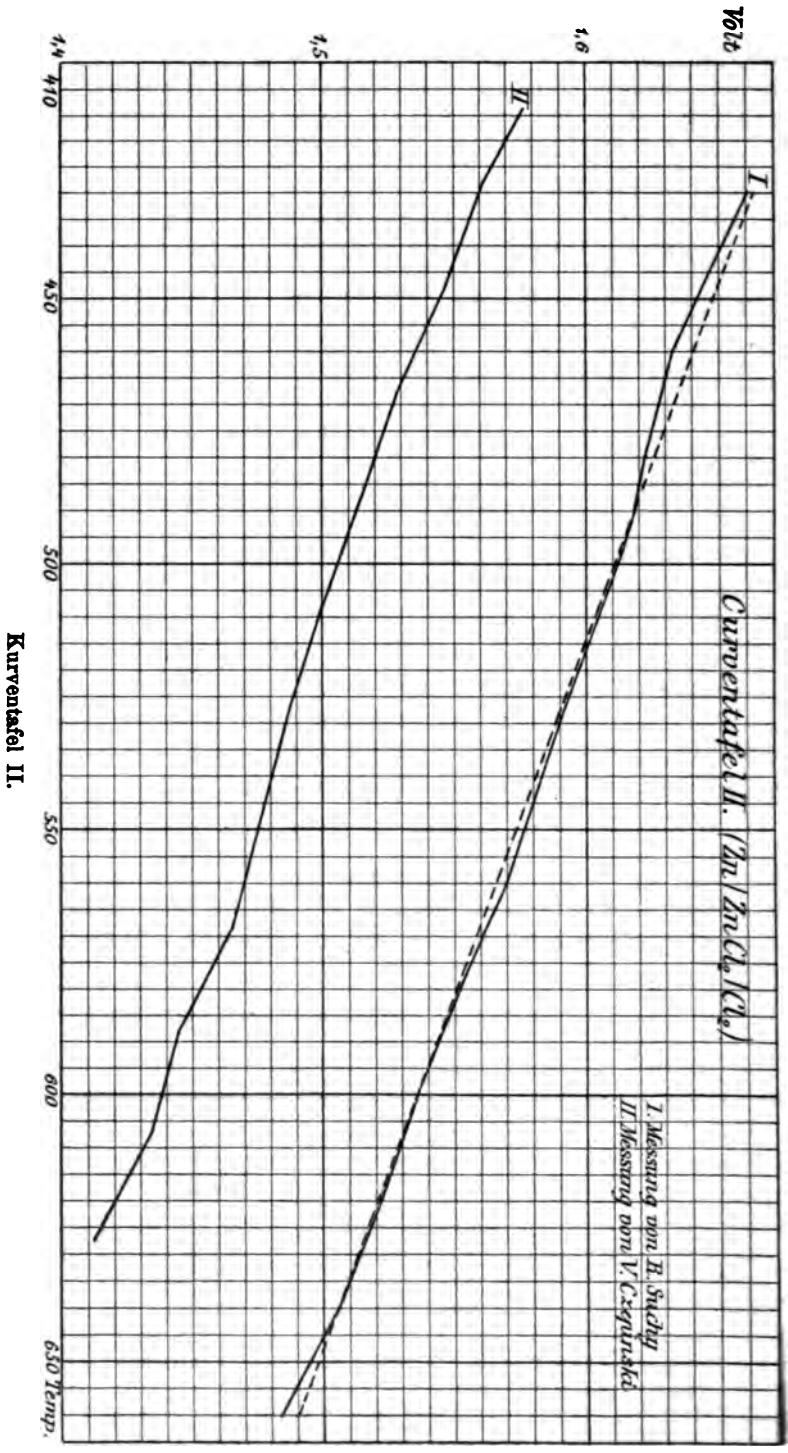
$$U = \text{konst.} = 97.2 + 1.829 - S = 99.03 - S \text{ Cal.}$$

Tabelle IX.

Temp.	$U$	$A$	$U - A - U_{el.}$	$U_{1 \text{ therm.}}$	$U_{2 \text{ therm.}}$
450°	} 100.93 Cal.	1.45	99.48 Cal.	97.59 - S	} 99.03 - S
500°		1.55	99.38 „	97.46 - S	
550°		1.65	99.28 „	97.39 - S	
600°		1.75	99.18 „	97.27 - S	
650°		1.85	99.08 „	97.16 - S	

<sup>1</sup> Die ausführliche Berechnung findet man in V. CZEPINSKI'S Abhandlung.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 22, 249.



Kurventafel II.



## II. Die Polarisation des geschmolzenen Chlorsilbers.

Da die E.K. der Polarisation des geschmolzenen Chlorsilbers in einer Temperatur gemessen werden sollte, bei welcher das Silber nicht schmilzt und sich daher bei der Elektrolyse in Dendriten scheidet, wurde, anstatt zu polarisieren, eine Anode aus gasmigem Chlor angewendet.

Die Einrichtung der Zelle war folgende: In ein Porzellanrohr, wie ich es bei den Daniellketten stets verwendet habe, kam die schon früher erwähnte Badschmelze aus Chlorkaliumchlorlithium. Das Chlorsilber befand sich in einem Glasrohr von 13 mm Durchmesser und 25 cm Länge, welches einerseits rund zugeschmolzen war und in der Badschmelze erhitzt wurde. Die Elektroden, ein Silberdraht und eine Dochkohle ohne Füllung wurden in 10 mm Höhe, unten zugeschmolzene Glasröhrchen gesteckt, welche 35 mm vom oberen Ende entfernt ein Loch von 1 mm Weite hatten. Der Silberdraht war außerdem durch ein engeres Glasröhrchen, welches nicht bis ans obere Ende reichte, sondern nur den Silberdraht in der Höhe der Öffnung gegen diffundiertes Chlor schützen sollte, gesteckt. Es hatte sich bei einem Vorversuch gezeigt, daß die Silberelektrode in der Höhe des Loches durchgefressen war. Durch die Dochkohle wurde elektrolytisch entwickeltes und sorgfältig getrocknetes Chlor geleitet. Die folgende Figur 8 zeigt die Versuchsanordnung.

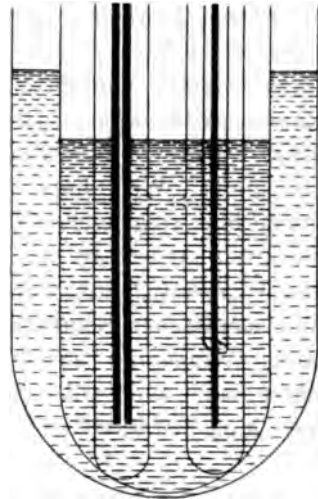


Fig. 8.

Die Heizung wurde in einem inzwischen im hiesigen Institut gefertigten elektrischen Ofen mit dem von der städtischen Centrale gelieferten Wechselstrom bewerkstelligt. Da die Konstruktion dieses Ofens bereits Gegenstand einer Publikation war, will ich hier nicht näher darauf eingehen, sondern nur das Prinzip erwähnen: Ein Kohlecylinder, der das mit Asbestpapier umwickelte Porzellanrohr umnimmt, wird beim Durchgang eines Stromes von hoher Intensität infolge seines Widerstandes sich erhitzen, und zwar wenn die Wandstärke überall die gleiche und das Material homogen ist, sehr gleichmäßig. Die Stromzuführung erfolgt mittels zweier das obere und

untere Ende des Cylinders umfassender Polschuhe, welche hohl sind und eine Wasserkühlung ermöglichen. Es ist klar, daß mittels eines Regulierwiderstandes die Stromstärke und damit die Temperatur sehr gleichmäßig variiert werden kann. Ferner will ich noch ausdrücklich darauf hinweisen, daß elektrolytische Thermostrome bei dieser Art von Heizung, bei der das Porzellanrohr am ganzen Umfang und auf einer Höhe von ca. 15 cm erhitzt wird, wohl ganz sicher ausgeschlossen sind.

Der Gang der Messungen war derselbe, wie er bei den Daniellketten eingehalten worden war. Nachdem ich die Zelle zusammengesetzt hatte, untersuchte ich jedesmal, ob auch ohne Einleiten von Chlor sich thatsächlich keine elektromotorische Kraft zeige. Bei einem Versuch blieb das Galvanometer von Anfang an auf Null, bei den zwei folgenden erhielt ich zu Beginn der Messung einen Ausschlag von 10 mm Maximum, und zwar ging der Strom in der Kette vom Silber zur Kohle. Diese E.K., deren Entstehung ich nicht zu erklären vermag, umso mehr, als der Silberdraht keine Ansätze von Silberdendriten zeigte, nahm mit der Zeit ab und wurde nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde fast Null, indem der Ausschlag auf 0.5—1 mm zurückging. War dieser Zustand erreicht, so wurde durch die Kohle Chlor eingeleitet. Nach wenigen Minuten stellte sich nun ein konstanter Ausschlag ein, den ich alle 30 Sekunden ablas. Für einen Temperaturpunkt wurden wieder zahlreiche Ablesungen gemacht unter mehrfacher Kommutierung des Ausschlages, welcher bei konstanter Temperatur ebenfalls sehr konstant war. Drei Messreihen zeigten daher auch vollkommene Übereinstimmung, d. h. die Maximalabweichung beträgt 0.008 Volt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle X.  
Ag | AgCl | Cl<sub>2</sub> (Kohle).

Messreihe I.			Messreihe II.			Messreihe III.		
Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
480°	0.900	0.00008	465°	0.908	0.00008	475°	0.903	0.00026
528°	0.896	0.00027	470°	0.907	0.00921	527°	0.889	0.00025
575°	0.883	0.00036	502°	0.901	0.00025	576°	0.877	0.00029
615°	0.869	0.00049	524°	0.895	0.00030	606°	0.868	0.00033
701°	0.827		565°	0.883	0.00029	627°	0.861	0.00055
			594°	0.874	0.00038	696°	0.823	
			674°	0.844				

Zur Berechnung des Mittelwertes schlug ich wieder das allgemein bei diesen Messungen angewandte Verfahren ein. Diesmal zeigte die Mittelwertskurve eine deutliche Krümmung, wie dies die Temperaturkoeffizienten der folgenden Tabelle ausdrücken. Es wurde daher keine Gerade an Stelle der Mittelwertskurve als endgültiges Resultat angenommen. Die Tabelle XI giebt unter E.K. die elektromotorische Kraft der Kette, unter  $\frac{dE}{dT}$  ihre Temperaturkoeffizienten,  $U$  sind die Änderungen der Gesamtenergie,  $A$  die äußere Arbeit,  $U - A$  die mit den aus thermochemischen Daten berechneten Wärmetönungen vergleichbaren Änderungen der freien Energie, welche in der vorletzten Spalte angeführt sind. Die letzte Reihe enthält die Differenzen  $U_{el.} - U_{therm.}$

Tabelle XI.

Ag | AgCl | Cl<sub>2</sub> (Kohle).

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	$U$ (Cal.)	$A = \frac{RT}{2}$	$U - A$	$U_{therm.}$	$\Delta$
480°	0.902		24.00	0.75	23.25	28.14 - S	-(4.90 - S)
490°	0.900	0.0002	23.98	0.76	23.22		
500°	0.898	0.0002	24.21	0.77	23.44	28.11 - S	-(4.67 - S)
510°	0.896	0.0002	24.23	0.78	23.45		
520°	0.894	0.0002	24.64	0.79	23.85		
530°	0.892	0.0002	25.61	0.80	24.81		
540°	0.890	0.0002	25.61	0.81	24.80		
550°	0.887	0.0003	25.61	0.82	24.78	28.00 - S	-(3.22 - S)
560°	0.884	0.0003	25.55	0.83	24.72		
570°	0.881	0.0003	25.90	0.84	25.06		
580°	0.879	0.0002	26.33	0.85	25.48		
590°	0.875	0.0004	26.69	0.86	25.83		
600°	0.872	0.0003	27.10	0.87	26.23	27.93 - S	-(1.70 - S)
610°	0.869	0.0003	27.72	0.88	26.84		
620°	0.865	0.0004	28.61	0.89	27.72		
630°	0.861	0.0004	29.70	0.90	28.80		
640°	0.856	0.0005	28.70	0.91	27.79		
650°	0.852	0.0004	29.72	0.92	28.80	27.84 - S	-(0.96 - S)
660°	0.846	0.0006	29.70	0.93	28.77		
670°	0.842	0.0004					
	Mittlerer Fehler						
	± 0.001						

$U_{\text{therm.}}$  ist unter Zugrundelegung der allgemeinen Gleichung:

$$U_t = U_0 + m_1 \int c_1 dt + m_2 \int c_2 dt + S_1 + S_2 - (m \int c dt + S)$$

aus folgenden thermochemischen Daten berechnet worden.

Es ist  $U_0 = 29.4$  Cal. bei  $18^\circ$  nach THOMSEN und BERTHELLOT

die spez. Wärme des Chlors nach STRECKER

zwischen  $18-350^\circ$  0.1155,

die spez. Wärme des Silbers nach Le VERRIER

zwischen  $0-260^\circ$  0.0565,

zwischen  $260-660^\circ$  0.0750,

die spez. Wärme des Chlorsilbers nach EHRHARDT

zwischen  $16-100^\circ$  0.0911,

zwischen  $100-360^\circ$  0.0978.

Für höhere Temperaturen als  $360^\circ$  ist die spezifische Wärme des Chlorsilbers nicht bekannt; sie wurde bei obiger Berechnung gleich 0.0978 angenommen. Ebenso ist die latente Schmelzwärme des Chlorsilbers ( $S$ ) nicht bekannt. Aus der Differenz  $U_{\text{el.}} - U_{\text{therm.}}$  ergibt sich diese Schmelzwärme zu 4.9 Cal. bei  $500^\circ$  übereinstimmend mit WEBER's Messungen. Der Gang des Temperaturkoeffizienten der freien Energie mit der Temperatur beweist, daß hier der Satz: Summe der Atomwärmen der reagierenden Bestandteile gleich Molekularwärme des Reaktionsproduktes, nicht gültig ist. Die spez. Wärme des Chlorsilbers wird jedenfalls mit der Temperatur stark zunehmen.

#### Revision der vorhandenen Messungen.

In der folgenden Tabelle XII sind die verschiedenen Messungen der Chlorsilberkette zusammengestellt. Kolonne I enthält meine Resultate, II diejenigen CZEPINSKI's, III die nach der von O. H. WEBER gefundenen Formel extrapolierten Werte der E.K., und unter IV sind noch die wenigen Werte eingetragen, welche GARRARD<sup>1</sup> aus der Bestimmung der Zersetzungsspannung gefunden hat.

An diese Tabelle läßt sich folgende Diskussion knüpfen. Die von mir erhaltenen Werte stimmen in überraschender Weise mit den Messungen von CZEPINSKI überein, hingegen liegen die Werte von O. H. WEBER durchwegs höher, diejenigen von GARRARD nie-

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

Tabelle XII.

Temp.	I	II	III	IV
480°	0.902	0.903	0.990	
500°	0.898	0.897	0.925	
520°	0.894	0.891	0.920	
536°				0.760
540°	0.890	0.886	0.915	
560°	0.884	0.882	0.909	0.752
580°	0.879	0.878	0.904	
600°	0.872	0.871	0.898	
614°				0.713
620°	0.865	0.865	0.893	
630°				0.701
640°	0.856	0.860	0.888	
660°	0.842	0.854	0.882	

driger. Der Temperaturkoeffizient von GARRARD ist dementsprechend gröfser in völliger Übereinstimmung mit den Regeln, welche LORENZ<sup>1</sup> über das Verhältnis von Temperaturkoeffizient zur Polarisierung entwickelt hat. Um nun eine Entscheidung zu treffen, welche von diesen Messungsreihen als die wahrscheinlichste anzusehen ist, müssen wir nach LORENZ<sup>1</sup> die Stromausbeuteverhältnisse berücksichtigen.

Leider besitzen wir keine direkte Bestimmungen der Stromausbeutekurve für Chlorsilber. Unter der Annahme der Richtigkeit der Kolonne III hat jedoch LORENZ die Stromausbeute im V-Rohr zwischen 460—600° zu ca. 97 % berechnet und damit gezeigt, dafs jedenfalls die Stromausbeute eine sehr hohe ist. Nun ist aber zu bemerken, dafs meine Versuche in einem Kapselapparat vorgenommen worden sind und sich ausserdem auf die synthetische Kette Ag | AgCl | Cl<sub>2</sub> beziehen, sodafs also die Stromausbeute 100 % betragen dürfte. Demgemäfs mufs die Stromausbeute bei Chlorsilber-elektrolyse im V-Rohr bei den Versuchen CZEPINSKI's ebenfalls eine so gut wie quantitative gewesen sein, und es wird dadurch die Annahme gerechtfertigt, dafs die Werte der Kolonne III zu hoch liegen müssen. O. H. WEBER hat selbst bereits diese Vermutung in seiner Abhandlung ausgesprochen und betont, dafs sein Silber wegen der hohen Temperatur alkalihaltig gewesen sein dürfte. GARRARD erhielt seine Werte aber durch Messung in einem Troge, bei welchem

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 23, 97.

enorm große Depolarisationen stattfinden, dementsprechend sind seine Werte zu niedrig und sein Temperaturkoeffizient zu groß.

Alle vier Autoren berechnen aus ihren Polarisationen und den zugehörigen Temperaturkoeffizienten nahezu die gleiche Wärmetönung, nämlich:

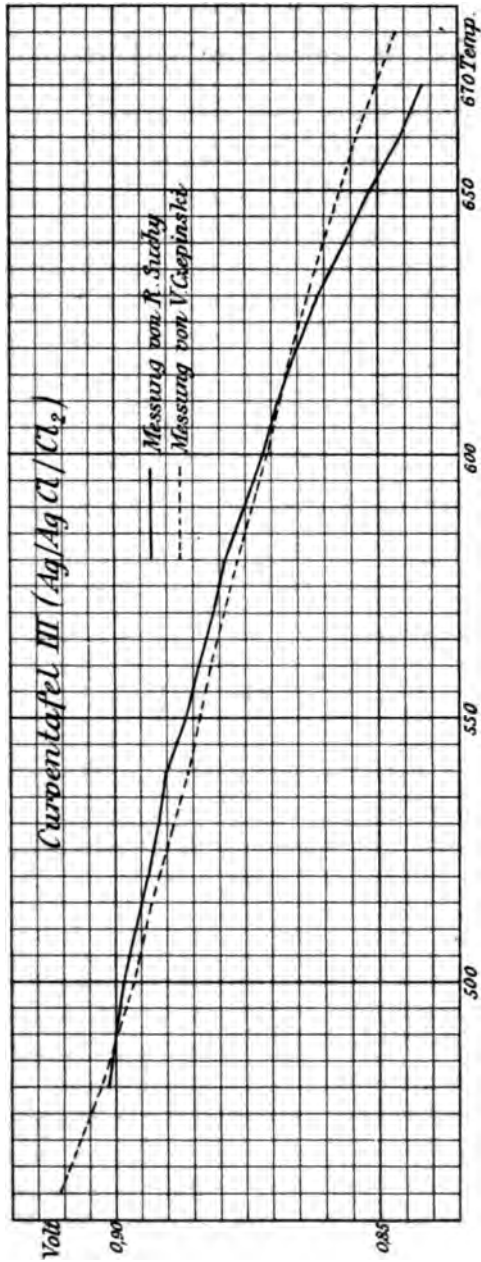
- O. H. WEBER bei  $650^{\circ}$  25.21 Cal.,
- V. CZEPINSKI zwischen  $460^{\circ}$  u.  $640^{\circ}$  25.73 Cal. im Mittel,
- R. SUCHY zwischen  $480^{\circ}$  u.  $660^{\circ}$  23.24—28.8 Cal.,
- CH. GARRARD zwischen  $536^{\circ}$  u.  $630^{\circ}$  29.8 Cal.

Es bildet dies einen frappanten Beleg für die von LORENZ hervorgehobene Thatsache, daß die ungefähre Übereinstimmung einer elektromotorisch gemessenen Wärmetönung mit der thermochemisch berechneten (in diesem Falle 28.1—27.9 Cal. ohne Abzug der Schmelzwärme des Chlorsilbers) keinen Beweis für die Richtigkeit irgend einer Polarisationsbestimmung bietet, weil diese Art der Vergleichung eine viel zu unempfindliche ist. Ich erwähne dies hier ausdrücklich, weil GARRARD aus dieser Übereinstimmung auf die Richtigkeit seiner Messungen schließen zu müssen glaubt.

Man muß daher zur Entscheidung, welche der vier Messungen für die richtige zu halten ist, ausschließlic die Kritik der Methoden gelten lassen. Bei der großen Übereinstimmung meiner Messungsergebnisse mit denen von CZEPINSKI ist nun zu bedenken, daß wir in sehr verschiedenen Apparaten gearbeitet haben und meine Messungen sich ausschließlic auf die Kette  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}_2$  beziehen, während CZEPINSKI wohl auch diese Kette, aber hauptsächlich die Polarisation gemessen hat. Wenn nun zwei im Wesen verschiedene Methoden (Polarisation und Kette) unter Anwendung vollständig verschiedener Apparate so nahe Übereinstimmung der Resultate ergeben, so können letztere (I und II) wohl als die richtigen bezeichnet werden.

Auch sei bemerkt, daß bei genauer Betrachtung die unter I und II verzeichneten Werte mit ihren Temperaturkoeffizienten der thermochemisch berechneten Wärmetönung in der That am nächsten kommen.

---

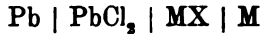


Kurventafel III.

Dritter Teil.

Chlorsilberkonzentrationsketten.

Mißt man Ketten, welche nach dem Typus



zusammengesetzt sind und sich nur durch die Konzentration d  
Metallhalogenides MX voneinander unterscheiden, so kommt  
Differenz je zweier solcher Kombinationen einer Konzentrationske  
des Salzes MX gleich, wie folgende unter der Voraussetzung  
Gültigkeit der NERNST'schen Formel gegebene Anleitung zeigt.  
E.K. obiger Kette ist:

$$E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P_{\text{m}}}{p_{\text{m1}}},$$

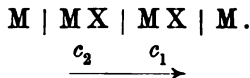
die einer anderen mit der Konzentration  $c_2$  des Salzes MX:

$$E_2 = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{Pb}}}{p_{\text{Pb}}} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P_{\text{m}}}{p_{\text{m2}}}.$$

Ihre Differenz beträgt:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_{\text{m1}}}{p_{\text{m2}}} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wenn  $c_1$  und  $c_2$  die Ionenkonzentrationen des Metalles M in  $\neq$  wei  
verschiedenen Lösungen bezeichnen; dieser Ausdruck ist aber ni  
anderes als die Formel der E.K. einer Konzentrationskette:



Man kann daher aus solchen Messungen einen Einblick in die  
Ionenkonzentrationsverhältnisse geschmolzener Salze gewinnen.

Ich habe solche Ketten mit Lösungen von Chlorsilber in Ch  
lithium-Chlorkalium gemessen. Die Konzentrationen wurden du  
Bestimmung der spezifischen Gewichte dieser Mischungen im  
geschmolzenen Zustande nach einer von P. RIEDER<sup>1</sup> ausgearbeite  
Methode ermittelt. Die Messungen erfolgten in derselben Weise  
bei den von mir beschriebenen Daniellketten, das Blei mit  
Chlorblei wurde in einem Lochrohr in die geschmolzene Ch  
silberlösung getaucht, der Silberstab befand sich ebenfalls

<sup>1</sup> Diese Untersuchung wird demnächst publiziert werden.



einem Lochrohr, um ihn vor etwa herausdiffundiertem Chlorblei zu schützen. Dafs zu diesen Ketten als konstanter Bestandteil Blei und Chlorblei verwendet wurden, ist in der Eigenschaft letzteren Salzes, im geschmolzenen Zustand sich nur schwierig mit anderen geschmolzenen Salzen zu vermischen, begründet. Dank dieses Verhaltens waren denn auch die Ausschläge im Galvanometer sehr konstant, und die Übereinstimmung verschiedener Messreihen eine sehr befriedigende. In folgender Tabelle sind die Werte der E.K. einer Kette mit 1.858-normal Chlorsilberlösung verzeichnet.

Tabelle XIII.

Pb | PbCl<sub>2</sub> | 1.858-n AgCl | Ag.

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
525°	0.182		610°	0.118	
530°	0.179	0.00074	620°	0.108	0.00010
540°	0.171	0.00008	630°	0.098	0.00010
550°	0.164	0.00007	640°	0.089	0.00009
560°	0.156	0.00008	650°	0.079	0.00010
570°	0.149	0.00007	660°	0.069	0.00010
580°	0.142	0.00007	670°	0.059	0.00010
590°	0.135	0.00007	680°	0.052	0.00007
600°	0.127	0.00008			

In ganz derselben Weise wurde eine Kette mit einer 0,035-normalen Chlorsilberlösung gemessen; die Werte ihrer E.K. giebt die nächste Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

Pb | PbCl<sub>2</sub> | 0.035-n AgCl | Ag.

Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$	Temp.	E.K.	$\frac{dE}{dT}$
460°	+0.051		560°	-0.048	+0.0011
470°	+0.042	-0.0009	570°	-0.059	+0.0011
480°	+0.033	-0.0009	580°	-0.070	+0.0007
490°	+0.024	-0.0009	590°	-0.077	+0.0010
500°	+0.016	-0.0008	600°	-0.087	+0.0010
510°	+0.008	-0.0008	610°	-0.097	+0.0014
520°	-0.004	±0.0012	620°	-0.111	+0.0014
530°	-0.014	+0.0010	630°	-0.125	+0.0014
540°	-0.025	+0.0011	640°	-0.139	+0.0014
550°	-0.036	+0.0011			

Das positive Zeichen bedeutet, daß der positive Strom in der Kette vom Blei zum Silber geht, das negative die umgekehrte Stromrichtung.

Wie man aus den Tabellen ersieht, sind die E.K. dieser Ketten gegenüber der E.K. der Kette mit unverdünntem Chlorsilber bedeutend erniedrigt, wie sich dies aus der Formel ergibt und auch dem Verhalten von Daniellketten mit wässrigen Lösungen entspricht. Interessant ist die Thatsache, daß sich auch die „Umkehrung“ des Daniellelementes bei geschmolzenen Salzen hat verwirklichen lassen. Daß es hierbei nicht nötig war, bis zu analytisch nicht mehr nachweisbaren Konzentrationen herabzugehen, wie dies bei wässrigen Lösungen der Fall ist, ergibt sich aus dem mathematischen Ausdruck für die Erniedrigung der E.K. pro Abnahme des Konzentrations-Verhältnisses um eine Zehnerpotenz, welcher lautet

$$0.0002 \times T \text{ Volt.}$$

Nun wird in dem vorliegenden Falle das  $T$  viel größer als bei wässrigen Lösungen, und der Einfluß der Temperatur muß sich daher in stärkerem Maße geltend machen. Der Umkehrpunkt liegt bei der verwendeten Konzentration bei  $517^{\circ}$ .

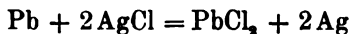
Wir wollen nun diese Ketten mit der Daniellkombination  $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 | \text{AgCl} | \text{Ag}$  vergleichen. Zunächst sei die v. HELMHOLTZ'sche Formel auf sie angewendet; dieselbe lautet

$$E = q + T \frac{dE}{dT},$$

worin  $q$  die Wärmeströmung des stromliefernden chemischen Prozesses bedeutet. Setzt man darin für  $E$  und  $\frac{dE}{dT}$  die experimentell ermittelten Werte der elektromotorischen Kraft und ihres Temperatur-Koeffizienten, so läßt sich  $q$  berechnen. Man erhält so für die Kette mit unverdünntem Chlorsilber

	$q_1 = 14.6 \text{ Cal.}$
für die mit 1.858 — $n \text{ AgCl}$	$q_2 = 17.9 \text{ „}$
für die mit 0.035 — $n \text{ AgCl}$	$q_3 = 20.5 \text{ „}$

Es zeigt sich also, daß die Wärmetönung der Reaktion



mit der Verdünnung des Chlorsilbers wächst, d. h. die Lösungswärme von Chlorblei hat einen positiven Wert.

Aus der obigen Ableitung ergab sich für die Differenz der beiden Ketten mit verschiedener Chlorsilber-Konzentration

$$E_2 - E_3 = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_{m2}}{p_{m3}},$$

welche Gleichung für den vorliegenden Fall die Form

$$E_2 - E_3 = 0.0002 T \log \frac{c_2}{c_3}$$

annimmt.

Setzt man für  $c_2$  und  $c_3$  die Werte ein unter der Voraussetzung, daß das Chlorsilber in den angewandten Konzentrationen ( $c_2 = 1.858$  und  $c_3 = 0.035$ ) vollständig dissoziiert ist, so müßte sich die Differenz

$$\varepsilon = E_2 - E_3$$

aus Rechnung und Experiment übereinstimmend ergeben. Die folgende Zusammenstellung gibt  $\varepsilon$  (berechnet) und  $\varepsilon$  (beobachtet) für verschiedene Temperaturen.

Temp.	$\varepsilon$ (berechn.)	$\varepsilon$ (beob.)	$\Delta$
530°	0.276	0.192	0.083
600°	0.300	0.214	0.086
640°	0.314	0.227	0.087

Die Differenzen  $\Delta$  sind zu groß, um Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden zu können, betragen sie doch beinahe ein Drittel der berechneten Werte. Man könnte sich als ihre Ursache Flüssigkeitsketten zwischen Chlorblei und Chlorsilberlösung vorstellen, doch kann die Differenz zweier solcher annähernd gleicher Ketten (und nur diese käme hier in Betracht) keine so hohen Werte annehmen. Als einzige Erklärung ergibt sich der Schluss, daß die Voraussetzung, auf welcher diese Rechnung fußt, falsch ist, daß das Chlorsilber in den Lösungen nicht vollständig dissoziiert ist.

Berechnet man umgekehrt aus den  $\varepsilon$  beob. mit Hilfe der Formel

$$\varepsilon = 0.0002 T \log \frac{c_2}{c_3}$$

das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_2}{c_3}$ , so ergibt sich

für 530°	15.7	} anstatt 52.6 wie es bei vollständiger Dissoziation sein müßte.
„ 600°	16.9	
„ 640°	17.5	

Der Gang dieser Werte mit der Temperatur läßt erkennen, daß die Dissoziation der konzentrierteren Lösung bei steigender Temperatur stärker zunimmt als die der verdünnteren.

Nimmt man in der 0.035-normalen Lösung das Chlorsilber als vollständig ionisiert an, was im Vergleich mit wässerigen Lösungen einigermaßen gerechtfertigt erscheint, so lassen sich einige Berechnungen anstellen, welche Aufschlüsse qualitativer Natur über die Dissoziationsverhältnisse bei geschmolzenen Elektrolyten geben.

Für die Ionenkonzentration der 1.858-n. Lösung folgt aus obigen Verhältnismerten, wenn  $c_3 = 0.035$  gesetzt wird

$$\begin{aligned} c_3 &= 0.55 \text{ bei } 530^\circ \\ &0.59 \text{ „ } 600^\circ \\ &0.62 \text{ „ } 640^\circ \end{aligned}$$

woraus sich der Dissoziationsgrad zu

$$\alpha = \frac{0.59}{1.858} = 33\%$$

im Mittel ergibt.

Dieselben Rechnungen lassen sich nun ausführen durch Vergleichung der Kette mit reinem Chlorsilber mit jener, welche die 0.035-n. Lösung enthält.

Es ist für 520°

$$\begin{aligned} E_1 &= 0.349 \\ E_3 &= -0.004 \\ E_1 - E_3 &= \frac{0.353}{0.035} = 0.0002(520 + 273) \log \frac{x}{0.035} \end{aligned}$$

und daraus  $x = 5.76$ .  
Ebenso berechnet sich  $x = 7.47$  für 580°  
und  $x = 9.5$  „ 640°.

Das geschmolzene Chlorsilber hat das spez. Gew. 4.835, seine Konzentration beträgt daher 33.6; der Dissoziationsgrad von geschmolzenem Chlorsilber ist daher

$$\alpha = \frac{5.76}{33.6} \text{ bis } \alpha = \frac{9.5}{33.6} \text{ oder } 17\text{--}28\%$$

Es zeigt sich, daß der Dissoziationsgrad von reinem Chlorsilber also beinahe denselben Wert annehmen kann, wie der des Chlorsilbers in einer 1.858-n. Lösung in Chlorkalium-Chlorlithium. Er wird sogar größer werden bei noch höherer Temperatur, wie dieselbe Rechnung, bei der die Werte für die Kette mit verdünntem Chlorsilber bis 730° extrapoliert wurden, angiebt. Man erhält so

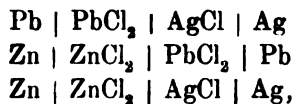
$$\begin{array}{ll} \text{für reines AgCl bei } 730^\circ & \alpha \doteq 60\% \\ \text{und für 1.858-n. AgCl „ } 730^\circ & \alpha \doteq 40\% \end{array}$$

Diese scheinbar widersprechenden Zahlen lassen sich jedoch vollkommen ungezwungen erklären, wenn man bedenkt, daß das Lösungsmittel Chlorkalium-Chlorlithium die Dissoziation des Chlorsilbers stark zurückdrängen muß, wie dies aus dem Massenwirkungsgesetz folgt. Auch erscheint es gerechtfertigt anzunehmen, daß der Einfluß der Temperatur hier ein bedeutend stärkerer ist als bei wässrigen Lösungen. Die Spaltung von reinem Chlorsilber wird sich bei steigender Temperatur rascher vollziehen, als wenn das Chlorsilber einer bedeutend überwiegenden Menge von selbst dissoziiertem Lösungsmittel beigemengt ist; in letzterem Falle wirkt die Erhöhung der Temperatur auch auf das Lösungsmittel dissoziierend, und ihr Einfluß auf den Dissoziationsgrad des gelösten Stoffes wird ein viel schwächerer sein, als wenn das Lösungsmittel gar nicht vorhanden ist.

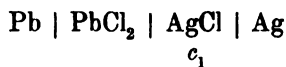
### Resultate.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Zur Messung kamen folgende Ketten vom Danielltypus aus geschmolzenen Salzen:



ferner



mit Chlorsilber von der Konzentration  $c_1$

und  $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$   
 $c_2$

mit Chlorsilber von der Konzentration  $c_2$ ,  
 endlich die Einzelkombinationen

und  $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}_2$   
 $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}_2$

in dem Temperaturintervall von ca. 450—700°.

2. Als Hauptergebnis dieser Messungen ist die vollständige Analogie der Daniellketten aus geschmolzenen Metallen und Salzen mit jenen aus wässerigen Lösungen und festen Metallen zu bezeichnen; dieselbe kennzeichnet sich

- a) dadurch, daß keinerlei Gesetzmässigkeiten, sei es gleicher Dissoziationsgrad noch gleiche Ionenbeweglichkeiten, bei geschmolzenen Salzen auftreten;
- b) in der Erscheinung, daß durch Verdünnung des Salzes an der Kathode die E.K. einer solchen Kette sinkt, Null wird, und schliesslich ihr Vorzeichen wechselt, genau wie dies bei den Daniellketten mit wässerigen Lösungen der Fall ist.

3. Einige dieser Ketten zeigen einen konstanten Temperaturkoeffizienten, und es lassen sich für ihre E.K. folgende Formeln aufstellen:

- a)  $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} : E_{t>520} = 0.349 - 0.000361(t - 520^\circ)$
- b)  $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Pb} : E_{t>520} = 0.276 - 0.000096(t - 520^\circ)$
- c)  $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{Cl}_2 : E_{t>430} = 1.662 - 0.000751(t - 430^\circ)$

4. Es hat sich ein Einblick in die Dissoziationsverhältnisse des geschmolzenen Chlorsilbers gewinnen lassen; demnach beträgt der Dissoziationsgrad dieses Salzes

$$\begin{aligned} \alpha_{520} &= 17\% \\ \alpha_{640} &= 28\% \\ \alpha_{730} &= 60\% \end{aligned}$$

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1901.

## Litteraturübersicht.

### Allgemeines.

**Untersuchungen über die Lösungen**, von G. WYBOUBOFF. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25, 105—130.)

Der Verf. entwickelt Ansichten über das Wesen der Lösungen, die mit vielen bekannten Thatsachen in Widerstreit stehen. Weiter teilt er Beobachtungen mit, die ihm mit fundamentalen Sätzen der Thermodynamik im Widerspruch zu stehen scheinen. Es dürfte sich aber hier wenigstens teilweise lediglich um Zeitphänomene handeln, wie sie auch schon anderweitig beobachtet sind.

F. W. Küster.

**Die genauen Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck**, von A. A. NOYES. (*Zeitschr. phys. Chem.* 35, 707—721.)

**Leitfähigkeiten einiger Doppelsalze im Vergleich mit den Leitfähigkeiten von Gemischen ihrer Komponenten**, von CHARLES F. LINDSAY. (*Amer. Chem. Journ.* 25, 62—69.)

Es ist bekannt, daß die Leitfähigkeit mancher Doppelsalze, namentlich in konzentrierter Lösung, nicht unbeträchtlich anders ist, als sie sich aus der Leitfähigkeit der Komponenten berechnet. Der Verf. hat nun auch die Leitfähigkeit von Doppelsalzlösungen verglichen mit den Leitfähigkeiten der gemischten Lösungen der Komponenten. Es sollen sich in der That Unterschiede gezeigt haben, woraus zu schließen wäre, daß die Bildung der Doppelsalze bzw. der Komplexe in Lösung ein nur allmählich verlaufender Vorgang wäre. Sehr wahrscheinlich ist das nicht, und weitere Prüfung deshalb wünschenswert.

F. W. Küster.

**Über das Gleichgewicht chemischer Systeme**, von PAUL SAUREL. (*Journ. Phys. Chem.* 5, 20—65.)

**Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht**, von WILDER D. BANCROFT. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 705—708.)

**Lösende Wirkung von Dämpfen**, von A. T. LINCOLN. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 715—731.)

**Eutektische Kurven bei Systemen dreier Körper, von denen zwei optische Antipoden sind**, von J. H. ADRIANI. (*Zeitschr. phys. Chem.* 36, 168—172.)

**Eine neue Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässriger Lösung**, von B. D. STEELE. (*Proced. Chem. Soc.* 17, 5.)

**Eine Abänderung der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen und Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf diese letzteren im Falle einiger dreioniger Salze**, von ARTHUR A. NOYES. (*Zeitschr. phys. Chem.* 36, 63—83.)

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, daß dreionige Salze, gerade wie dreionige Säuren, der stufenweisen Ionisation unterliegen, wie das ja auch kürzlich durch CARL L. VON ENDE für Bleichlorid nachgewiesen wurde (*Z. anorg. Chem.* 26, 129—166). NOYES hat nun versucht, auch beim Kaliumsulfat, Baryumnitrat und Baryumchlorid Anhaltspunkte für die Existenz der Ionen  $\text{KSO}_4'$ ,  $\text{BaNO}_3'$  und  $\text{BaCl}'$  zu finden, und zwar auf Grund von Überführungsmessungen. Denn wenn z. B. in einer Baryumchloridlösung überhaupt  $\text{BaCl}'$  vorhanden ist, so muß das in konzentrierten Lösungen im Vergleich zum  $\text{Ba}''$  verhältnismäßig reichlicher der Fall sein, als in verdünnteren Lösungen. Die Elektrizität transportiert aber in Gestalt von  $\text{BaCl}'$  augenscheinlich doppelt so viel Baryum, als in Gestalt von  $\text{Ba}''$ , folglich mußte sich das Überführungsverhältnis mit der Konzentration ändern. Beim Kaliumsulfat und Baryumnitrat war nun eine solche Änderung überhaupt nicht nachweisbar, beim Baryumchlorid war sie zwar vorhanden, aber in entgegengesetztem Sinne, als sie zu erwarten war. Das läßt sich z. B. dadurch erklären, daß in den konzentrierteren Lösungen zunehmende Mengen der Ionen  $\text{BaCl}_3'$  und  $\text{BaCl}_4''$  vorkommen.

F. W. Küster.

**Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte**, von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 36, 28—40.)

Der Verf. wendet sich gegen die denselben Gegenstand behandelnde Arbeit JAHN's, da dieser die NERNST'sche Normel benutzt habe, die aber nur für äußerst verdünnte Lösungen streng richtig sei. Er entwickelt eine andere Formel. Berechnet man mit dieser die Potentiale von Konzentrationsketten, so findet man Werte, die genügend mit den JAHN'schen Messungen übereinstimmen.

F. W. Küster.

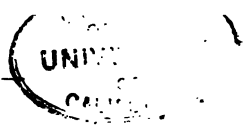
**Erkennung der hydrolytischen Dissoziation mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit**, von R. SALVADORI. (*Gazz. chim.* 30, II, 544—548.)

Setzt man zu einer Salzlösung die Säure oder die Base des Salzes, so lassen sich aus der Änderung der Leitfähigkeit dieses Gemisches mit der Verdünnung Schlüsse über die hydrolytische Spaltung des Salzes ziehen. Vorläufig wurden auf diesem Wege nur qualitative Resultate erhalten.

Schaum.

**Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässrigen Lösungen ihrer Salze**, II., von LOUIS KAHLENBERG. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 709—714.)





**Elektrolyse von Metallsalzlösungen in organischen Lösungsmitteln,** von A. W. SPERANSKI und E. G. GOLDBERG. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **32**, 797—804; nach *Chem. Centralbl.* **1901**, I, 659.)

Eine Lösung von Silbernitrat in Pyridin ergab eine Bestätigung des FARADAY'schen Gesetzes. Silber kann durch elektrolytische Ausfällung aus Pyridin von Kupfer und Blei getrennt werden. *F. W. Küster.*

**Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung, mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwicklung durch Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure,** von HENRY J. S. SAND. (*Proc. Phys. Soc. London* **17**, 45—79 (Sep. vom Verf.) und *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 641—651.)

Der Verf. hat eine Formel abgeleitet, mit deren Hilfe man die Konzentration an den Elektroden der Lösung eines Salzes berechnen kann, aus der das Metall abgeschieden wird, wenn der Elektrolyt in cylindrischem Gefäß von den Elektroden eingeschlossen ist, die Diffusion des Salzes dem FICK'schen Gesetz folgt und die Überführungszahlen desselben konstant sind. *F. W. Küster.*

#### Anorganische Chemie.

**Anorganische Chemie und physikalische Chemie,** von CL. WINKLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 393—399.)

Um den Standpunkt des Verf.'s zu charakterisieren, wird es vollauf genügen, anzuführen, daß nach seiner Ansicht die Aufgabe des Physikers der anorganischen Chemie gegenüber erfüllt ist, wenn er ihr neue Machtmittel, wie den elektrischen Strom, zur Durchführung neuer Reaktionen zur Verfügung stellt. *F. W. Küster.*

**Spektrum der flüchtigeren Gase der Atmosphäre, die bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs nicht kondensiert werden,** von S. D. LIVEING und JAMES DEWAR. (*Proc. Roy. Soc. London* **67**, 467—474.)

Der fragliche Gasrest enthielt etwa 43 % Wasserstoff. Sein Spektrum gab die Linien des Wasserstoffs, Heliums und Neons, außerdem aber noch Linien unbekannter Herkunft. Es scheinen also noch unentdeckte Gase in der Atmosphäre zu sein. Im Hinblick auf die „didaktische Oxalsäure“ muß man hoffen, daß keines mit kleinerem Atomgewicht als Wasserstoff darunter ist. *F. W. Küster.*

**Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor,** von J. W. MELLOR. (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 221—222; *Journ. Chem. Soc. London* **79**, 216—238.)

**Eine neue Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässriger Lösung**, von B. D. STEELE. (*Proceed. Chem. Soc.* 17, 5.)

**Eine Abänderung der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen und Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf diese letzteren im Falle einiger dreioniger Salze**, von ARTHUR A. NOYES. (*Zeitschr. phys. Chem.* 36, 63—83.)

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, daß dreionige Salze, gerade wie dreionige Säuren, der stufenweisen Ionisation unterliegen, wie das ja auch kürzlich durch CARL L. VON ENDE für Bleichlorid nachgewiesen wurde (*Z. anorg. Chem.* 26, 129—166). NOYES hat nun versucht, auch beim Kaliumsulfat, Baryumnitrat und Baryumchlorid Anhaltspunkte für die Existenz der Ionen  $\text{KSO}_4'$ ,  $\text{BaNO}_3'$  und  $\text{BaCl}'$  zu finden, und zwar auf Grund von Überführungsmessungen. Denn wenn z. B. in einer Baryumchloridlösung überhaupt  $\text{BaCl}'$  vorhanden ist, so muß das in konzentrierteren Lösungen im Vergleich zum  $\text{Ba}''$  verhältnismäßig reichlicher der Fall sein, als in verdünnteren Lösungen. Die Elektrizität transportiert aber in Gestalt von  $\text{BaCl}'$  augenscheinlich doppelt so viel Baryum, als in Gestalt von  $\text{Ba}''$ , folglich mußte sich das Überführungsverhältnis mit der Konzentration ändern. Beim Kaliumsulfat und Baryumnitrat war nun eine solche Änderung überhaupt nicht nachweisbar, beim Baryumchlorid war sie zwar vorhanden, aber in entgegengesetztem Sinne, als sie zu erwarten war. Das läßt sich z. B. dadurch erklären, daß in den konzentrierteren Lösungen zunehmende Mengen der Ionen  $\text{BaCl}_3'$  und  $\text{BaCl}_4''$  vorkommen.

F. W. Küster.

**Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte**, von SVANTE ARRHENIUS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 36, 28—40.)

Der Verf. wendet sich gegen die denselben Gegenstand behandelnde Arbeit JAHN's, da dieser die NERNST'sche Normel benutzt habe, die aber nur für äußerst verdünnte Lösungen streng richtig sei. Er entwickelt eine andere Formel. Berechnet man mit dieser die Potentiale von Konzentrationsketten, so findet man Werte, die genügend mit den JAHN'schen Messungen übereinstimmen.

F. W. Küster.

**Erkennung der hydrolytischen Dissoziation mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit**, von R. SALVADORI. (*Gazz. chim.* 30, II, 544—548.)

Setzt man zu einer Salzlösung die Säure oder die Base des Salzes, so lassen sich aus der Änderung der Leitfähigkeit dieses Gemisches mit der Verdünnung Schlüsse über die hydrolytische Spaltung des Salzes ziehen. Vorläufig wurden auf diesem Wege nur qualitative Resultate erhalten.

Schaum.

**Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässrigen Lösungen ihrer Salze, II.**, von LOUIS KAHLBERG. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 709—714.)

(S. 5) eine unverantwortliche Unkenntnis der Thatsache beweist, daß  $Y\alpha$  der durch die Untersuchungen von LECOQ DE BOISBAUDRAN, BETTENDORFF und BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* 22 (1900), 393) sicher festgestellte und studierte Grundstoff Gadolinium ist, sowie daß  $Y\beta$  mit Samarium und keineswegs, wie weiter unten (S. 54) angedeutet wird, mit DELA-FONTAINE's Decipinerde identisch ist. (Diese enthielt Samarium nur als Verunreinigung und bestand übrigens, wie CLEVE 1884 hervorgehoben, wahrscheinlich zum größten Teil aus Gadolinium.)

In dem Litteraturverzeichnis des folgenden Abschnittes „Vorkommen der seltenen Erden. Beschreibung der Mineralien“ wird zwar (S. 8) RAMMELSBERG's Mineralchemie erwähnt, aber von einem Handbuch der Mineralogie ist nirgends die Rede. Der ganze Abschnitt verrät übrigens eine bedenkliche Unkenntnis der Mineralogie. Die Verfasser hatten offenbar die Absicht, ein möglichst vollständiges Verzeichnis der Erdmineralien zu liefern, da mehrere an sich unbedeutende Mineralienvarietäten angeführt worden. So werden als selbständige Spezies verzeichnet Auerbachit, Oerstedtit und Malakon, die bloß ein etwas zersetzter Zirkon sind. Um so auffallender ist das Fehlen sämtlicher in den letzten Jahren entdeckten, teilweise wichtigen Erdmineralien wie z. B. Steenstrupin (LORENZEN 1881; ca. 30% Ceritoxyle), Cappelenit (53% Yttererden), Melanocerit (41% Ceritoxyle), Caryocerit (13.6% ThO<sub>2</sub>; letztere drei von BRÖGGER 1885 bis 1890 entdeckt); Kainosit (NORDENSKIÖLD 1886; 38% Yttererden), Yttrialit (HIDDEN und MACKINTOSH 1889; 12% ThO<sub>2</sub>, 46.5% Yttererden), Rowlandit (HIDDEN 1891; 62% Yttererden), Etpidit (LINDSTRÖM 1894, 20.5% ZrO<sub>2</sub>), Thalénit (BENEDICKS 1898, 63% Yttererden), Ancylyt (FLINK 1899; 46% Ceritoxyle), Britholit (WINTER 1899; 60% Ceritoxyle). Das Fehlen der drei letzten mag man verzeihlich finden, aber schwerlich die Fülle von irrigen und unwesentlichen Angaben, die das Buch enthält, z. B. (S. 21): „Der Cerin ist unzersetzbar“ (Analyse ist doch beigelegt!); über Orthit heißt es (S. 20): „Die Auflösung ist gelb und enthält beide Oxyde des Eisens“ (wahrscheinlich wenig charakteristisch für dieses Mineral!); über Xenotim (S. 17): „Nach den neueren Untersuchungen von RADMINSKY ist er gelblichbraun bis fleischrot und kristallisiert tetragonal“ (BERZELIUS erwähnte die Farbe 1824, und RATH gab 1864 die Krystallform genau an; aber RADOMINSKY gebührt das Verdienst, die Synthese des Minerals ausgeführt zu haben (1875!)).

Die Beschreibung der Trennungsmethode ist merkwürdigerweise auf zwei verschiedene Stellen verteilt; man fragt sich, was die Verfasser veranlaßt haben mag, gewisse Methoden quantitativ zu nennen und unter einer besonderen Rubrik unterzubringen. Bekanntlich giebt es keine Methoden, z. B. die verschiedenen Yttererden quantitativ zu trennen.

Unter den „Trennungsmethoden der Gadoliniterden“ (S. 46 ff.) fehlt in diesem Zusammenhang eine Beschreibung von MARIIGNAC's wichtiger

## Bücherschau.

---

**Prime nozioni fondamentali di Electrochimica, di ALFONSO COSSA**  
Milano 1901.

Das vorliegende kleine Büchlein ist, soviel dem Referenten bekannt ist, das erste in welchem die moderne Elektrochemie in italienischer Sprache behandelt ist. Der Verfasser hat sich durch dasselbe für die Verbreitung der modernen Anschauungen in seinem Vaterlande gewiß ein Verdienst erworben. Die Grundzüge der Elektrochemie sind klar, knapp und sachlich vorgetragen, und enthalten alles wichtigere in der üblichen Anordnung wie sie auch in den deutschen Lehrbüchern befolgt wird. Wir möchten den Verfasser zu seinem Werkchen herzlich begrüßen und wünschen, daß es in Italien eine recht lebhafte Verbreitung finden möge, zum Nutzen und im Interesse der Verbreitung der elektrochemischen Wissenschaft.

*Richard Lorenz.*

**Chemie der seltenen Erden, von Dr. J. HERZFELD und Dr. OTTO KORN.**  
(Berlin 1901, JULIUS SPRINGER.)

Für die Ökonomie der Wissenschaft dürfte es von der größten Bedeutung sein, daß diejenigen, welche durch ihre Forschungen veranlaßt worden, sich mit der Litteratur irgend eines Gebietes vollständig vertraut zu machen, durch die Herausgabe von Monographien späteren Forschern die Arbeit erleichtern. Da die oben genannten Verfasser durch veröffentlichte Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der seltenen Erden noch nicht bekannt sind, sollte man erwarten, daß sie, um sich zur Herausgabe einer Monographie, wie die vorliegende, für befähigt zu halten, um so gewissenhafter die einschlägige Litteratur verwertet hätten. Inwiefern dies wirklich der Fall ist, wird sich aus dem folgenden ergeben.

Zu der einleitenden historischen Übersicht wollen wir nur bemerken, daß das Verdienst, Scandium entdeckt zu haben, ausschließlich NILSON<sup>1</sup> gebührt, und daß die Äußerung über MABIGNACS Erden  $Y\alpha$  und  $Y\beta$

---

<sup>1</sup> Dagegen hat CLEVE, nachdem NILSON bereits seine Entdeckung gemacht hatte, eine Untersuchung über einige der Scandiumverbindungen ausgeführt und zuerst die Identität des Scandiums mit MENDELEJEFF'S Ekabor nachgewiesen.

(S. 5) eine unverantwortliche Unkenntnis der Thatsache beweist, daß  $Y\alpha$  der durch die Untersuchungen von LECOQ DE BOISBAUDRAN, BETTENDORFF und BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* 22 (1900), 393) sicher festgestellte und studierte Grundstoff Gadolinium ist, sowie daß  $Y\beta$  mit Samarium und keineswegs, wie weiter unten (S. 54) angedeutet wird, mit DELA-FONTAINE's Decipinerde identisch ist. (Diese enthielt Samarium nur als Verunreinigung und bestand übrigens, wie CLEVE 1884 hervorgehoben, wahrscheinlich zum größten Teil aus Gadolinium.)

In dem Litteraturverzeichnis des folgenden Abschnittes „Vorkommen der seltenen Erden. Beschreibung der Mineralien“ wird zwar (S. 8) RAMMELSBERG's Mineralchemie erwähnt, aber von einem Handbuch der Mineralogie ist nirgends die Rede. Der ganze Abschnitt verrät übrigens eine bedenkliche Unkenntnis der Mineralogie. Die Verfasser hatten offenbar die Absicht, ein möglichst vollständiges Verzeichnis der Erdmineralien zu liefern, da mehrere an sich unbedeutende Mineralienvarietäten angeführt worden. So werden als selbständige Spezies verzeichnet Auerbachit, Oerstedtit und Malakon, die bloß ein etwas zersetzter Zirkon sind. Um so auffallender ist das Fehlen sämtlicher in den letzten Jahren entdeckten, teilweise wichtigen Erdmineralien wie z. B. Steenstrupin (LORENZEN 1881; ca. 30% Ceritoxyle), Cappelenit (53% Yttererden), Melanocerit (41% Ceritoxyle), Caryocerit (13.6%  $ThO_2$ ; letztere drei von BRÖGGER 1885 bis 1890 entdeckt); Kainosit (NORDENSKIÖLD 1886; 38% Yttererden), Yttrialit (HIDDEN und MACKINTOSH 1889; 12%  $ThO_2$ , 46.5% Yttererden), Rowlandit (HIDDEN 1891; 62% Yttererden), Etpidit (LINDSTRÖM 1894, 20.5%  $ZrO_2$ ), Thalénit (BENEDICKS 1898, 63% Yttererden), Ancylyt (FLINK 1899; 46% Ceritoxyle), Britholit (WINTER 1899; 60% Ceritoxyle). Das Fehlen der drei letzten mag man verzeihlich finden, aber schwerlich die Fülle von irrigen und unwesentlichen Angaben, die das Buch enthält, z. B. (S. 21): „Der Cerin ist unzersetztbar“ (Analyse ist doch beigefügt!); über Orthit heißt es (S. 20): „Die Auflösung ist gelb und enthält beide Oxyde des Eisens“ (wahrscheinlich wenig charakteristisch für dieses Mineral!); über Xenotim (S. 17): „Nach den neueren Untersuchungen von RADMINSKY ist er gelblichbraun bis fleischrot und krystallisiert tetragonal“ (BERZELIUS erwähnte die Farbe 1824, und RATH gab 1864 die Krystallform genau an; aber RADOMINSKY gebührt das Verdienst, die Synthese des Minerals ausgeführt zu haben (1875!)).

Die Beschreibung der Trennungsmethode ist merkwürdigerweise auf zwei verschiedene Stellen verteilt; man fragt sich, was die Verfasser veranlaßt haben mag, gewisse Methoden quantitativ zu nennen und unter einer besonderen Rubrik unterzubringen. Bekanntlich giebt es keine Methoden, z. B. die verschiedenen Yttererden quantitativ zu trennen.

Unter den „Trennungsmethoden der Gadoliniterden“ (S. 46 ff.) fehlt in diesem Zusammenhang eine Beschreibung von MARIIGNAC's wichtiger

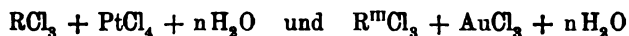
Methode mit Kaliumsulfatfällung sowie von derjenigen DEMARÇAYS mit Nitratkristallisation.

Die Phillipinerde ist, wie ROSCOE dargethan hat, und wie auch (S. 52) angedeutet wird, eine Mischung aus Yttrium und Terbium und darf somit nicht als selbständige Erde aufgeführt werden.

Unter den „Methoden zur Gewinnung bezw. Reindarstellung der seltenen Erden“ vermisst man Beispielsweise AUER v. WELSBACHS durch SCHOTTLÄNDER modifizierte Methode zur Darstellung reinen Cers (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 378). Dafs die Darstellung von reinem Lanthan weitaus am besten nach v. WELSBACH'S Methode erfolgt (v. SCHÉELE: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 409), wird ebenfalls nicht erwähnt.

Betreffs der Ausführungen in den Abschnitten: „Weitere Zerlegung des Didyms“ (S. 63) und Didymverbindungen (S. 122) mufs es wohl bei fremden, dafs die Verfasser dieser Arbeit von den ausführlichen Untersuchungen, die von JONES (*Amer. Chem. Journ.* 20 (1898), 845), BRAUNE (*Proc. Chem. Soc.* 1897—98, Nr. 191) und v. SCHÉELE (*Z. anorg. Chem.* 17, 310 und 18 (1898), 352) über Praseodym und Neodym ausgeführt worden, keine Kenntnis gehabt zu haben scheinen; aus diesen Untersuchungen geht unter anderem hervor, dafs v. WELSBACH die Atomgewichte dieser Grundstoffe verwechselt hat, so dafs in Wirklichkeit die Atomgewichte sind: Pr = 140.5 und Nd = 143.6. — Irrig ist ebenfalls die Angabe der Verfasser, dafs Praseodym „ein dunkel- fast schwarzbraunes Oxyd (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)“ ergebe. Dieses Oxyd ist bekanntlich grün; die schwarze Farbe kommt dem Superoxyd zu.

Der Mangel an Kritik und eingehender Litteraturkenntnis, der das ganze Werk kennzeichnet, kommt auf S. 122 ff. in eklatanter Weise zum Ausdruck. Es werden hier an mehreren Stellen die von FRIEDRICHS und SMITH aufgestellten Formeln der Didym- und Lanthanverbindungen angeführt. Den meisten mit der Chemie der seltenen Erden vertrauten Chemikern dürfte es aber doch wohlbekannt sein, dafs CLEVE nachgewiesen hat (*Bull. Soc. Chim.* 29 (1878), 492), dafs so gut wie sämtlich Formeln der erwähnten Forscher falsch sind. Dafs die Chloroplatinat- und Chloroaurate von Didym ebensogut wie von Lanthan und dreiatomigem Cer die Formeln



haben, wird niemand bestreiten können. — Daran reiht sich würdig an dafs die Verfasser ohne weiteres FRIEDRICHS und SMITHS Hypochlorit von Lanthan und Didym anführen. Zum Glück wird man annehmen dürfen dafs sie nunmehr die einzigen Vertreter der Ansicht sind, dafs man Hypochlorite von den Erden in der von FRIEDRICHS und SMITH angegebene Weise gewinnen könne.

In dem Abschnitte „Qualitative chemische Analyse“ bemüht man sich

vergebens ein Wort über die geradezu wichtigste, die Spektralanalyse inklusive Beschreibung der Absorptionsspektren zu entdecken. Es wird also mit keiner Silbe der von THALÉN, BETTENDORFF, SCHOTTLÄNDER, FORSLING, EKNER u. a. m. ausgeführten bedeutenden Spektraluntersuchungen gedacht.

Die Krystallform der verschiedenen Salze, die durch die Untersuchungen von MABIGNAC, TOPSOE u. a. bekannt ist, wird vollständig<sup>1</sup> übergangen; gleichfalls ist die interessante Isomorphie der seltenen Erden mit Wismut (BODMAN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 1237) unberücksichtigt gelassen.

Im Vorhergehenden haben wir nur auf die augenfälligsten Mängel der Arbeit aufmerksam machen können. Es würde uns zu weit führen, wenn wir alle Irrtümer und Ungenauigkeiten, die in dem Buche vorkommen, — wie z. B. die Äußerung auf Seite 1: „Die Oxyde der Erdmetalle sind farblos . . . und meist schwache Basen“ oder die Angabe, daß die Lanthan- und Cerosalze, die mit  $9\text{H}_2\text{O}$  krystallisieren, wasserfrei seien — sowie die Unmenge von orthographischen Fehlern vollständig aufzählen wollten. —

Als Ganzes betrachtet mangelt es dem Buche an Übersichtlichkeit; es gewährt, wenn man von einigen wenigen neueren Fraktionierungsmethoden absieht, ein wenig gelungenes Bild vom Stande unserer Kenntnis der Chemie der seltenen Erden — vor etwa 15 Jahren!

Upsala, Universitätslaboratorium.

*Carl von Schéele. Carl Benedicks.*

Chemie der seltenen Erden, von Dr. J. HERZFELD und Dr. OTTO KORN.  
(Berlin 1901. Verlag von JULIUS SPRINGER. 207 S.)<sup>1</sup>

Seit der Entdeckung und Verwertung der Leuchtwirkungen der seltenen Erden ist das Interesse an diesem Gegenstande in theoretischer und praktischer Hinsicht ein außerordentlich lebhaftes geworden, wie die Fülle der in letzter Zeit in den verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Zeitschriften des In- und Auslandes erschienenen Publikationen erweist. Eine zusammenfassende Darstellung dieses Forschungsgebietes, wie sie die Verf. zu geben versucht haben, wird man daher willkommen heißen. Eine solche Arbeit legt jedoch die Verpflichtung auf, die vorhandene, außerst umfangreiche Litteratur gründlich und kritisch zu benutzen, und es muß offen ausgesprochen werden, daß die Verf. dieser

---

<sup>1</sup> Vorstehende Besprechung ging mir unaufgefordert unmittelbar nach der vorher abgedruckten, dasselbe Buch behandelnden, zu. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wird es, denke ich, den Lesern nicht unwillkommen sein, das Urteil mehrerer auf dem so schwierigen Gebiete bewährter Fachgenossen zu hören.

*F. W. Küster.*

Forderung nicht entsprochen haben. Findet aber eine Beschränkung in der Auswahl des Stoffes statt — und man wird eine solche unter Umständen gutheissen können — so sollte das, was gegeben wird, in jeder Beziehung dem gegenwärtigen Stande der Forschung entsprechen. Man wird z. B. darüber hinwegsehen können, wenn die Verff. die spektralanalytische Untersuchung der seltenen Erden nur hie und da andeutungsweise berühren, obwohl dieselbe zu einem der wertvollsten Hilfsmittel für ihre analytische Behandlung geworden ist, keinesfalls wird man aber damit einverstanden sein können, wenn im Rahmen des Besprochenen wichtige Feststellungen übergangen werden, während minder Wichtiges und Hypothetisches breit vorgetragen wird. Hierfür einige Beispiele: In dem ersten kurzen Abschnitt (S. 1) findet sich zwar die Angabe, daß die Kaliumdoppelsulfate des Decipiums, Samariums, Holmiums, Thuliums und Philippiums in Kaliumsulfat unlöslich sind; es fehlt jedoch die für die Trennung der Ceriterden von den Yttererden wichtigste Feststellung, daß Cer, Didym und Lanthan unlösliche Kaliumsulfatdoppelsalze bilden. Bei der Besprechung der Terbinerde (S. 49) fehlt ein Hinweis auf die Arbeit von KRÜSS, nach der diese Erde spaltbar ist. Das Gadolinium dagegen, welches neuerdings von BENEDICTE eingehend bearbeitet wurde, wird mit keinem Worte erwähnt, statt dessen figurieren in der Darstellung der Verff. (S. 49) die beiden Erden  $Y\alpha$  und  $Y\beta$ , von denen die erstere jetzt allgemein Gadolinium genannt wird, während die letztere identisch mit Samarium ist. Bei der Besprechung der Trennungsmethoden des Cers (S. 56 ff. und S. 171 ff.) wird die vielbenutzte Methode von DEBBAY vollständig ignoriert, während andere Verfahren, die heutzutage nur mehr historischen Wert haben, ausführlich beschrieben werden. S. 59 wird bemerkt, die Methode von AUER beruhe auf der Abscheidung des Cers als Cerammoniumnitrat (muß heißen Ceriammoniumnitrat), während auf der vorhergehenden Seite steht, dieselbe gründe sich auf die Abscheidung des Cers als basisches Nitrat; der wichtigen Arbeit von SCHOTTLÄNDER über diesen Gegenstand wird mit keinem Worte gedacht. Vollkommen unverständlich ist die Darstellung der Methode von WYROUBOFF und VERNEUIL auf S. 171. Es fehlt die vortrefflich Trennung des Didyms vom Lanthan durch Magnesia, wie sie MUTHMAN empfahl. Die Angaben über die Spaltung des Didyms sind durchaus unvollständig, insbesondere fehlen die Arbeiten von BRAUNER und v. SCHÉELE. Dagegen findet man S. 122 die Bemerkung, Praseodidym und Neodidym seien durch Kaliumsulfat leicht zu trennen, eine Bemerkung, die jeder der die aufsergewöhnlichen Schwierigkeiten der Didymsspaltung aus eigene Erfahrung kennt, geradezu naiv anmuten muß. Die Darstellung der BRAUNER'schen Arbeit über Thoroxalate muß für jeden Uneingeweihten nach Diktion und Inhalt unverständlich sein (S. 67). S. 72 (Zeile 15 v. u. steht äußerst irreführend Salzsäure statt Salpetersäure, S. 79 fehlen die Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums durch KRÜSS und NILSON, wäl-



rend bei Cer, Lanthan und Didym die Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen überhaupt fehlt. S. 109 vermisst man die einzig zuverlässigen Löslichkeitsbestimmungen der Cersulfate durch MUTHMANN, während die älteren unzuverlässigen mitgeteilt werden. Vollständig kritiklos werden, ohne Hinweis auf die Unzulässigkeit dieser Auffassung und ohne die zum definitiven Abschluß gekommene Wertigkeitsfrage überhaupt zu berühren, die Formeln von WYROUBOFF —  $\text{CeO}$  und  $\text{Ce}_3\text{O}_4$  — wiedergegeben, was natürlich auf den, der den Stand dieser Frage nicht kennt, äußerst verwirrend wirken muß. Und trotzdem bemerken die Verff. in der Vorrede, ihr Buch sei auch für Studierende geschrieben. Es mögen diese Anführungen genügen, um die Ansicht zu rechtfertigen, daß die Verff. in vielen Fällen die nötige Korrektheit und Kritik vermissen lassen. Es muß dies zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß der Darstellung der Verff. offenbar vielfach nicht die Originalarbeiten zu Grunde liegen, sondern Referate, die zum Teil den Inhalt der Originalarbeiten unklar wiedergeben. Daß aus solchen Referaten auch Druckfehler übernommen werden, zeigt z. B. die Formel des Cerperoxyddoppelkarbonats auf S. 105, wo es statt  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  natürlich  $\text{CeO}_3$  heißen muß.

Peinlicher als solche Kritiklosigkeit berühren aber direkte Unrichtigkeiten, an denen es nicht fehlt. Es mögen einige Beispiele hierfür herausgegriffen werden: Cerdioxyd soll in verdünnten Säuren leicht löslich sein und beim Lösen in Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung reduziert werden (S. 104), während es sich bekanntermaßen in reinem Zustande nur in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure löst. Cerdioxydhydrat soll beim Fällen mit Kalilauge als schwefelgelbes Pulver erhalten werden (S. 104). Schlimmer noch ist es, daß Ceronitrat „rosenrote“ Krystalle bilden soll (S. 110), trotzdem man längst weiß, daß didymfreie Cerosalze rein weiß sind. In Harmonie hiermit wird dem Lanthanoxyd eine „lachsfarbene“ Färbung zugeschrieben (S. 115 u. 152), dagegen soll Didymoxalat „weiß“ sein! (S. 153.) Cer gehört nach Ansicht der Verff. in die dritte Gruppe des periodischen Systems (S. 77), trotzdem seine Maximalvalenz richtig als vierwertig angegeben wird. Auf S. 63 heißt es: Praseodidym bilde ein dunkel- fast schwarzbraunes, Neodidym ein blaues Oxyd. „Außerdem“ liefere das Praseodidym ein Superoxyd! — Diese Proben werden genügen, um die Ansicht zu rechtfertigen, daß die Bearbeitung des vorliegenden Buches die nötige Sorgfalt und Sachkunde vermissen läßt. Daß eine Reihe von störenden Druckfehlern den Text verunstalten und daß die Litteraturangaben unvollständig sind, sei nur nebenbei bemerkt.

Dem gegenüber muß hervorgehoben werden, daß die Darstellung der analytischen Bestimmungsmethoden im letzten Teile ein für den technisch-analytischen Chemiker wertvolles Kapitel ist, um so mehr, als

hier augenscheinlich die Berichterstattung sich an die Originalarbeiten anlehnt. Dafs es jedoch den Verf. gelungen sei, eine übersichtliche und vollständige, dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechende Monographie der seltenen Erden zu schaffen, die, wie in der Vorrede beansprucht wird, dem Techniker, dem Forscher und dem Studierenden gleicherweise genügen soll, das mufs mit Entschiedenheit in Abrede gestellt werden.

R. J. Meyer -

# Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen.

Von

T. ERICSON-AURÉN.

Mit 5 Figuren im Text.

## Einleitung.

Die älteste bekannte Untersuchung über die Geschwindigkeit, mit der Zink von Säuren angegriffen wird, rührt von A. DE LA RIVE<sup>1</sup> her. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß Zink verschiedener Arten von gleichartigen und gleich stark konzentrierten Säuren mit verschiedener Geschwindigkeit gelöst wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Zinksorte hängt in hohem Grade ab von dem größeren oder geringeren Freisein des Metalles von Verunreinigungen durch andere Metalle. Zink, das Spuren von anderen Metallen, z. B. Eisen, Blei, Kadmium, enthält, löst sich bedeutend leichter, als wenn das Metall annähernd frei von solchen Beimengungen ist. Reines Zink verweist sich als ziemlich schwerlöslich selbst in starken Säuren. Diese Entdeckung veranlaßte DE LA RIVE, seine bekannte Hypothese aufzustellen, nach welcher die Auflösung von Zink in einer Säure auf dem Auftreten von galvanischen Lokalströmen an der Behälteroberfläche zwischen Zink und Säure beruht. Die im Zink vorhandenen Beimengungen von anderen Metallen sollen zusammen mit dem Zink kleine galvanische Elemente bilden; durch die Wirksamkeit dieser Elemente wird das Zink auf gleiche Weise in Lösung gebracht wie in einem gewöhnlichen galvanischen Element, und wird Wasserstoff an den als Kathoden fungierenden Metallartikeln, wie sie als Verunreinigungen im Zink vorhanden sind, abgeschieden. Wie ansprechend auch diese Hypothese erscheint, vermag sie doch nicht zur Genüge die verschiedene Geschwindigkeit zu erklären, mit der Säuren auf verschiedene Zinksorten einwirken. Die Auflösungsgeschwindigkeit sollte nach DE LA RIVE'S Hypothese um so größer sein, je größer die elektromotorische Kraft ist, die das aus dem Zink und dem verunreinigenden Metall

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* 1830, 425.

gebildete galvanische Element besitzt. Das ist jedoch, wie SPER und AUBEL<sup>1</sup> gezeigt haben, nicht immer der Fall. Auch die Thatsache, daß reines Zink ebenso wie andere chemisch reine Metalle ziemlich leicht von kochender verdünnter Schwefelsäure wie auch von Salpetersäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelöst wird, scheint mit der genannten Hypothese in Widerspruch zu stehen. I. M. WEEREN<sup>2</sup> hat daher, auf eigene Untersuchungen sich stützend, eine neue Hypothese zur Erklärung der Schwerlöslichkeit des reinen Zinks in Säuren aufgestellt. WEEREN nimmt als Ursache für die Schwerlöslichkeit des Zinks wie anderer reiner Metalle in Säuren an, daß sie in dem Augenblick, wo sie mit der Säure in Berührung kommen, von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre umgeben werden, die unter normalen Verhältnissen die Säure daran verhindert, weiter auf das Metall einzuwirken. Nach WEEREN würde also das reine Zink von der verdünnten Schwefelsäure nur im Augenblick der ersten Berührung angegriffen, und der Wasserstoff, der sich im gleichen Augenblick entwickelt, infolge der starken Adhäsion zwischen Zink und Wasserstoff auf der Oberfläche des Zinks verdichtet und dort mit großer Zähigkeit festgehalten. Auf diese Weise käme eine schützende Hülle zustande, die allerdings sehr dünn, aber doch zusammenhängend wäre und auf allen Seiten das Zink umgäbe. Würde diese Gashülle durch chemische oder mechanische Mittel entfernt, so zeige sich, daß reines Zink ziemlich leicht von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure angegriffen wird. Bezüglich unreinen Zinks nimmt WEEREN an, daß der Wasserstoff in diesem Falle an den im Verhältnis zum Zink mehr elektronegativen Verunreinigungen ausgeschieden wird, und daß folgedessen das eigentliche Zink gasfrei bleibt, wodurch die weitestgehende Einwirkung der Säure auf das Zink möglich gemacht wird.

Zahlreiche Untersuchungen sind von anderen Verfassern<sup>3</sup> betreffs der Geschwindigkeit ausgeführt worden, mit der Zinksorten von verschiedener chemischer Beschaffenheit von Säuren angegriffen werden, aber da keine von diesen Arbeiten von größerer Bedeutung ist, sehe ich hier von einer genaueren Berichterstattung über

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 1887, 465.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1891, 1785.

<sup>3</sup> H. P. MUIR und C. E. ROBBS, *Chem. News* 45, 69. — V. H. VULFORD, *ibid.* 56, 211. — CALVERT u. JOHNSON, *Chem. Soc. [2]* 4, 435. — L. L'HÉRITIER, *Compt. rend.* 101, 1153. — H. PATTISON und R. H. ADIE, *Chem. Soc.* 1897, 47 u. a.

ab. Ich will hier nur an einen Punkt erinnern. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Zinksorte ist nicht nur durch ihre chemische, sondern auch durch ihre physikalische Beschaffenheit bedingt. BARBOT<sup>1</sup> lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt, und seitdem ist er von MAHIER,<sup>2</sup> BEGEMAN,<sup>3</sup> BOLLEY und RAMELSBERGER<sup>4</sup> weiter untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß die Art, wie das Zink, nachdem es geschmolzen, abgekühlt wird, und weiter auch sein Bruch und seine Härte in wesentlichem Grade auf die Geschwindigkeit einwirkt, mit der das Metall in Säuren gelöst wird. Daß die Beschaffenheit der Oberfläche auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Einfluß ist, haben D'ALMEIDA<sup>5</sup> und F. PULLINGER<sup>6</sup> nachgewiesen. Zink mit glatter Oberfläche löst sich nämlich bedeutend langsamer als Zink der gleichen Sorte mit rauher Oberfläche.

Schon WENZEL, der die chemische Verwandtschaft zwischen Metallen und Säuren zu messen suchte und zu diesem Zweck Säuren auf gleich große Metalloberflächen einwirken liefs, sprach den Satz aus, daß die während einer gegebenen Zeit aufgelöste Metallmenge der Oberfläche proportional sein müsse. Betreffs des Einflusses der Konzentration gilt nach WENZEL folgendes: „Wenn ein Sauerer in einer Stunde eine Drachma von Kupfer oder Zink auflöst, so braucht ein halb so starkes Sauerer zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärmen in allen diesen Fällen einander gleich bleiben.“ In diesem Satze, der den Einfluß der Masse auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklärt, ist einer der Hauptsätze der chemischen Mechanik ausgesprochen, und seine Giltigkeit ist durch mannigfache Untersuchungen bewiesen worden, nachdem durch die elektrolytische Dissoziationstheorie, der Begriff Stärke einer Säure eine bessere Erklärung erhalten hat. Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf die Lösung fester Körper in Säuren an, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit in einem gegebenen Augenblick folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot O \cdot (a - x),$$

<sup>1</sup> Journ. Chem. Méd. 43, 391.

<sup>2</sup> BERZELIUS, Årsb. 1844, 97.

<sup>3</sup> PERCY und KNAPP, Metallurgie 1, 486.

<sup>4</sup> LADENBURG, Handwörterbuch d. Chemie 13, 463.

<sup>5</sup> Jahresber. 1861, 274.

<sup>6</sup> Chem. Soc. 1890, 815.

worin  $x$  die Anzahl Äquivalente Metalle bedeutet, die in Lösung gegangen sind,  $a$  die Säuretiter zu Beginn der Reaktion,  $k$  eine Konstante und  $O$  die GröÙe der Berührungsfläche zwischen dem festen Körper und der Säure. Die Berührungsfläche bleibt jedoch nicht von konstanter GröÙe, sondern kann während des Fortganges der Reaktion bedeutende Veränderungen erleiden, und hierin liegt die gröÙte Schwierigkeit, wenn es gilt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktionen der genannten Art zu bestimmen.

In ihrer klassischen Arbeit „Études sur les affinités chimiques“ veröffentlichten GULDBERG und WAAGE<sup>1</sup> eine große Menge Untersuchungen betreffs der Einwirkung von Säuren auf verschiedene Metalle, besonders Zink. Bei diesen Untersuchungen sind fast ausschließlich Säuren von höherer Konzentration verwendet worden. Die Versuche geben indessen, so interessant sie an sich sind, keine erschöpfende Behandlung des berührten Problems, und da dieses noch von späteren Forschern behandelt worden ist und ich dieses noch genauer zu referieren haben werde, gehe ich auf die Resultate an dieser Stelle nicht weiter ein.

Das Problem der Auflösungsgeschwindigkeit von festen Körpern in Säuren ist später von BOGUSKI, KAJANDER, SPRING und AUBEL behandelt worden. BOGUSKI<sup>2</sup> hat hauptsächlich die Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors untersucht, womit auch KAJANDER<sup>3</sup> sich beschäftigt hat. KAJANDER, der neben Marmor auch Baryumkarbonat als Versuchsmaterial anwandte, hat außerdem zahlreiche und umfassende Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums ausgeführt. Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Säuren auf Magnesium glaubte KAJANDER<sup>4</sup> gefunden zu haben, daß dieselbe umgekehrt proportional ist der inneren Reibung, und daß Temperaturerhöhung ebenso die Reaktion beschleunigt, wie die innere Reibung durch sie vermindert wird. Er untersuchte daneben die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Arten von Säuren auf Magnesium einwirken, und fand, daß, wenn Lösungen von den Säuren HCl, HBr, HJ, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, äquivalente Mengen enthaltend, angewandt wur-

---

<sup>1</sup> Christiania Universitetsprogram 1867.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1876, 1442. 1899. 1646. 1809.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1880, 2387.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1881, 2053.

den, zur Bildung eines Moleküls Magnesiumsalz ungefähr die gleiche Zeit erforderlich war, und daß ferner dasselbe auch bei den von ihm untersuchten organischen Säuren der Fall war, nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen letzteren ungefähr halb so groß war. In weiteren Untersuchungen hat KAJANDER<sup>1</sup> nachzuweisen gesucht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist dem elektrischen Leitungsvermögen der Säure und gleich diesem von der Konzentration der Säure abhängt. Er hat zu diesem Zweck die Einwirkung von Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Wein- und Zitronensäure auf Magnesium untersucht und gefunden, daß mit zunehmender Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit wächst, bis bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum erreicht wird, von wo an sie abnimmt, um bei wasserfreier Säure auf ein Minimum herabzusinken. Die Arbeiten von BOGUSKI und KAJANDER betreffs der Reaktionsgeschwindigkeit des Marmors wurden durch eine ausführliche Untersuchung von W. SPRING<sup>2</sup> vervollständigt. Aus SPRING'S Untersuchung geht hervor, daß für alle untersuchten Mineralsäuren bei Anwendung äquivalenter Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit dieselbe ist bei gleicher Temperatur, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht — was ja zu vermuten wäre — am größten ist zu Beginn, wo die Konzentration der Säure am größten ist, sondern daß sie von Null bis zu einem Maximum steigt. Nach Überschreitung des Maximums sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Abnahme der Konzentration. Endlich hat SPRING auch gefunden, daß bei einer Temperaturdifferenz von 20° die Geschwindigkeiten sich nahezu verhalten wie eins zu zwei, weshalb er folgende Formel für die Auflösungs geschwindigkeit aufstellt:

$$v = k \cdot 2^{\frac{t}{20}},$$

wo  $k$  eine Konstante ist und  $t$  die Temperatur bedeutet.

In einer anderen Arbeit hat SPRING zusammen mit E. VON AUBEL<sup>3</sup> die Geschwindigkeit untersucht, mit der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure und weiter Schwefelsäure auf Zink einwirken. Was den Verlauf der Reaktion betrifft, so machen SPRING und AUBEL darauf aufmerksam, daß auch hier die Reaktion nicht in

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 2677.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 1887, 209.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 1887, 465.

ihrem Beginn die größte Geschwindigkeit hat, sondern von Null zu einem Maximum aufsteigt, worauf sie langsam abnimmt. Infolgedessen unterscheiden sie in der Reaktion zwei Perioden. Von diesen soll die erste, die sogen. Induktionsperiode, die von dem Beginn der Reaktion bis zu dem erwähnten Maximum reicht, in Zusammenhang stehen mit dem Zustand des elektrischen Systems, das aus dem Zink und seinen Verunreinigungen durch andere Metalle gebildet wird. Die andere Periode, mit der der chemische Verlauf abschließt, soll dagegen von dem erwähnten Zustande unabhängig sein und Ähnlichkeiten mit dem Reaktionsverlauf zwischen Marmor und Säuren zeigen. Um die Komplikationen zu vermeiden, die bei der Anwendung von Zink eintreten konnten, das nicht die gleiche Reinheit und die gleichen physikalischen Eigenschaften besaß, stellten SPRING und AUBEL ein Zinkmetall her, das ungefähr 0.6% Blei enthielt, woraus dann die bei den Versuchen angewendeten Zinkcylinder und Kugeln angefertigt wurden. Um zu ermitteln, ob eine Änderung des elektrischen Leitungsvermögens während des Verlaufs der Reaktion irgendwie Einfluß ausübte auf die Auflösungsgeschwindigkeit, untersuchten SPRING und AUBEL Lösungen, die Zinkchlorid und Salzsäure in verschiedener Zusammensetzung enthielten. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß, wenn diese Änderung auch möglicherweise einen Einfluß während der Induktionsperiode ausübt, sie doch jedenfalls ohne merkbaren Einfluß während der anderen Periode ist. Änderungen in der Temperatur üben nach SPRING und AUBEL einen größeren Einfluß aus bei höherer Konzentration der Säure als bei niedriger. Die bei einer Untersuchung von 15.35 und 55% iger Salzsäure erhaltenen Temperaturkurven scheinen nach einem Punkte hin zu konvergieren, der bei 50—70° unter dem Nullpunkt belegen ist. Im Gegensatz zu dem, was bei der Reaktion zwischen Marmor und Säuren der Fall war, erweist sich die Reaktionsgeschwindigkeit für Zink verschiedenen Säuren gegenüber als sehr verschieden. Bromwasserstoffsäure reagiert viel leichter als Salzsäure, und Schwefelsäure zeigt nach diesen Untersuchungen eine vielmal geringere Reaktionsgeschwindigkeit als die andern untersuchten Säuren.

C. MONTEMARTINI,<sup>1</sup> der besonders das Verhältnis zwischen den verschiedenen Produkten, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zink erhalten werden, studiert hat, hat auch die Veränderlich-

<sup>1</sup> *Gazz. chim.* 22, 277.



keit der Auflösungsgeschwindigkeit bei verschiedener Konzentration der Säure beobachtet. Er fand, daß die Auflösungsgeschwindigkeit anfangs regelmässig mit der Konzentration bis zu ungefähr 25 % steigt, zwischen 32 und 42 % ein Maximum erreicht, dann bis zu 68 % sinkt, worauf wieder eine Steigerung eintritt, ohne daß jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit ihren ersten Maximumwert erreicht.

J. BALL<sup>1</sup> hat die Auflösungsgeschwindigkeit von reinem Zink in 46.5%iger Schwefelsäure und 10%iger Salzsäure bei Gegenwart von Sulfaten und Chloriden von Metallen untersucht und gefunden, daß mit Ausnahme der Magnesium- und Aluminiumsalze die Salze anderer Metalle die Auflösungsgeschwindigkeit steigern. Dieses Resultat kann jedoch kaum eine Stütze abgeben für eine theoretische Behandlung der Frage nach der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren. Aus den Metallsalzen, die von BALL angewandt wurden, werden nämlich im allgemeinen die Metalle durch Zink ausgefällt. Infolge hiervon und infolge der galvanischen Lokalströme, die bei der Berührung zwischen den ausgefällten Metallen und dem Zink auftreten, muß das Zink natürlich bei Gegenwart von Metallsalzen sich viel schneller auflösen, als wenn nur Säure auf dasselbe einwirkt. Die Verhältnisse werden somit sehr komplizierte und die Berechnung der Einwirkung der einzelnen auf die Auflösungsgeschwindigkeit einwirkenden Faktoren ist kaum möglich.

Wie aus der oben gegebenen geschichtlichen Übersicht hervorgeht, sind bei den bisher ausgeführten Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks fast ausschließlich Säuren von verhältnismässig hoher Konzentration angewandt worden. Da bei anderen chemischen Reaktionen die Verhältnisse im allgemeinen einfacher sind, wenn Säuren von schwacher Konzentration angewandt werden, so hätte man wohl allen Grund zu vermuten, daß auch für den vorliegenden Fall dasselbe gelten wird. Auf den Vorschlag des Herrn Professor S. ARRHENIUS habe ich daher eine Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren von schwacher Konzentration ausgeführt.

In dem Plane dieser Arbeit lag es nicht, eine Lösung der schweren und sicher sehr verwickelten Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit, welche Zinksorten von verschiedener chemischer und physikalischer Beschaffenheit eigen ist, zu versuchen. Das Ziel der Arbeit war in der Haupt-

---

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 71 (1897), 642.

sache nur das, unter Anwendung genau derselben Zinksorte bei allen Versuchen und unter sonst gleichen oder vergleichbaren Versuchsbedingungen zu bestimmen:

1. das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zur Konzentration,
2. den Einfluss der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit,
3. den Einfluss von Salzen und organischen Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit und
4. das Verhältnis des elektrischen Leitungsvermögens zur Auflösungsgeschwindigkeit.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zuvor mitgeteilt worden teils im Anhang zu den Berichten der Kgl. Schwedische Akademie der Wissenschaften, Band 22, Abt. II, No. 4, und teils in der Zeitschrift für Anorgan. Chemie, Band XVIII (1898), S. 8:

#### I. Versuchsmethode.

Im Vorhergehenden ist darauf hingewiesen worden, dass, wenn eine Metalloberfläche der Einwirkung einer Säure ausgesetzt wird die Grösse dieser Oberfläche während des Fortganges der Reaktion grosse Veränderungen erleidet. Die Metalloberfläche wird im allgemeinen nicht gleich leicht an allen Punkten angegriffen, eine Thatsache, die vielleicht in Zusammenhang mit der anderen steht, dass Säuren auf die verschiedenen Flächen von Krystallen mit verschiedener Geschwindigkeit einwirken.<sup>1</sup> Wenn eine Metalloberfläche eine Zeitlang der Einwirkung einer Säure ausgesetzt war, zeigt sie sich meistens sehr rauh oder stark porös, infolgedessen die wirkliche Grösse der Oberfläche kaum berechnet werden kann. Wenn für mehrere Versuchsreihen Metallstücke von gleicher Form und Grösse und von gleicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit angewandt werden, ist man aber wohl zu der Annahme berechtigt, dass die Oberfläche bei den verschiedenen Versuchen in gleicher Weise verändert werden, so dass bei diesen Versuchen die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte vollkommen vergleichbar sind, wofür gleich grosse Mengen des Metalles au-

<sup>1</sup> Vergl. HANBERG, Etsförsök på kalkspat, Geologiska Föreningens förtäringar 17, 58. 453.

gelöst sind. Der Methode, die ich beim Studium der Auflösungs-  
geschwindigkeit von Zink anwandte, liegt diese Annahme zu Grunde.

Als Versuchsmaterial verwandte ich Zinkdraht von 0.55 mm  
Dicke, wie er im Handel vorkommt. Die Menge der Verunreini-  
gungen in dieser Zinksorte bestimmte ich durch chemische Analyse.  
Dieselbe ergab folgendes Resultat: Blei 0.79% und Eisen 0.13%.  
Da es, wie frühere Untersuchungen ergeben haben, für die Ge-  
winnung vergleichbarer Resultate von größter Wichtigkeit ist, daß  
man bei den verschiedenen Versuchen Zink von genau derselben  
physikalischen und chemischen Beschaffenheit anwendet, so wurden  
die bei den Versuchen verwendeten Zinkstücke von demselben Draht  
abgeschnitten. Die Verwendung von Zinkdraht, der ja fabrikmäßig  
aus großen Schmelzen hergestellt wird, gewährt größere Sicherheit  
vor Abweichungen in der Beschaffenheit des Zinks, als es der Fall  
sein kann, wenn man, wie SPRING und AUBEL, eine kleinere Schmelze  
von bleihaltigem Zink herstellt, das dann als Ausgangsmaterial für  
die Untersuchung benutzt wird. Der Zinkdraht wurde sorgfältig  
mit feiner Schmirgelleinwand poliert und so genau wie möglich in  
Stücke von 5 cm Länge zerschnitten. Die Stücke wogen im Durch-  
schnitt ungefähr 0.0876 g. Das obere Ende jedes Zinkstückes  
wurde zu einer kleinen runden Öse gebogen, um das Aufhängen  
des Drahtes zu ermöglichen. Bei der Anfertigung dieser Zinkstäbe,  
wie auch bei ihrer späteren Behandlung wurde darauf geachtet,  
daß sie nicht mit den Fingern berührt wurden, um Spuren von  
Fett auf der Oberfläche des Zinks zu vermeiden.

SPRING und AUBEL haben schon darauf hingewiesen, daß es  
notwendig ist, beim Studium der Auflösungs geschwindigkeit des  
Zinks dieselbe zu verschiedenen Zeitpunkten zu beobachten, weil  
die Geschwindigkeit während des Fortganges der Reaktion für ver-  
schiedene Zeitpunkte recht verschiedene Werte annehmen kann.  
Wenn bei der Auflösung von Zink in Säuren die Menge des ent-  
wickelten Wasserstoffs zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit  
benutzt werden soll, muß also das Volumen desselben zu ver-  
schiedenen Zeitpunkten gemessen werden.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurde folgende Anordnung  
benutzt. In einem cylinderförmigen Kolben von ungefähr 15 cm Höhe  
und 3.5 cm Durchmesser, gefüllt mit 100 ccm Lösungsflüssigkeit, wurde  
der beim Versuch angewandte Zinkstab mittels der Öse an einem dünnen  
Baumwollfaden so aufgehängt, daß das untere Ende des Zinkstabs  
sich ungefähr einen halben Centimeter vom Boden des Kolbens ent-

fernt befand. Der Baumwollfaden war an dem Kautschukpfropfen befestigt, der den Kolben verschloß. Der Pfropfen war mit einer Gasableitungsröhre versehen, bestehend aus einer gebogenen Glasröhre, die mittels eines kurzen Kautschukschlauchs in Verbindung gesetzt werden konnte mit einer andern Glasröhre, deren unteres umgebogenes Ende sich unter der Öffnung einer gradierten, mit Wasser gefüllten Mefsröhre befand. Mehrere, gewöhnlich acht, Versuche wurden gleichzeitig ausgeführt. Zur Erzielung einer konstanten Temperatur während der Versuche wurden die Kolben in ein größeres Gefäß, das Wasser enthielt, gestellt. Durch Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß eine merkbare Temperaturerhöhung infolge der Auflösung des Zinks innerhalb der Kolben nicht stattfand. Es wurde daher die Temperatur innerhalb der Kolben als gleich mit der des Wasserbades angenommen.

Da durch das Aufsteigen der Wasserblasen in der Flüssigkeit Strömungen entstehen mußten, hielt ich es für entbehrlich, eine besondere Umrührvorrichtung anzubringen, um so mehr, als ein gleichförmiges Umrühren während einer größeren Anzahl von Versuchen schwerlich zu erreichen sein dürfte. Die Kolben waren daher während der Versuche festgeschraubt. Sollten infolge mangelnder Umrührung Fehler entstanden sein, so müssen diese doch bei allen Versuchen so gut wie gleich groß und daher von geringer Bedeutung sein, da die Absicht bei den Versuchen dahin ging, die relative und nicht die absolute Auflösungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs wurde an den Mefsröhren mit einer Genauigkeit von  $\frac{5}{100}$  ccm abgelesen. Die Ablesungen wurden in bestimmten Zeitintervallen, die mit Hilfe eines Chronoskops gemessen wurden, angestellt. Wenn  $\frac{1}{10}$  normale Salzsäure oder Schwefelsäure angewendet wurde, wurden die Beobachtungen in der Regel jede zehnte Minute angestellt. Bei stärkeren Konzentrationen und besonders bei höheren Temperaturen geschah das öfter, nämlich jede fünfte, jede zweite oder jede einzelne Minute, je nach der vorhandenen Auflösungsgeschwindigkeit. Außerdem wurden Barometerdruck und Zimmertemperatur während jedes Versuches beobachtet. Mit einigen wenigen Ausnahmen wurden von jedem einzelnen Versuch zwei Versuchsreihen gleichzeitig ausgeführt, teils zur Kontrolle, teils um einen mit geringerem Fehler behafteten Mittelwert zu erhalten. Bei der von mir benutzten Anordnung war es möglich, ziemlich genau den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit nicht zu groß war.

Je schwächer die Konzentration der angewandten Säure war, um so besser war die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen. Eine allzu schnelle Gasentwicklung macht ein genaues Ablesen der entwickelten Gasmengen unmöglich, und die Resultate zeigen sich daher auch unsicherer. Wenn die Temperatur des Wasserbades höher als 35—40° gehalten wurde, war gleichfalls die Übereinstimmung zwischen den Resultaten nicht so gut als bei niedrigerer Temperatur. Die Zeit, die die vollständige Auflösung der Zinkstäbe in Anspruch nahm, war sehr ungleich, was teils auf den großen Ungleichheiten in der Induktionszeit, hauptsächlich aber auf der Ungleichheit der Auflösungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen beruhte. Wenn  $\frac{1}{10}$  normale Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur angewandt wurde, nahm die Reaktion im Durchschnitt eine Zeit von 5—6 Stunden in Anspruch. Bei Gegenwart von Salzen oder organischen Substanzen war jedoch gewöhnlich die Zeit für die Reaktion sehr verschieden, und noch größere Abweichungen trafen ein, wenn Säuren von stärkerer oder schwächerer Konzentration verwendet wurden.

## II. Der allgemeine Verlauf der Reaktion.

Wenn eine blanke, polierte Zinkfläche mit stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in Berührung gebracht wird, so sieht man, wie auf dem Zink Blasen von Wasserstoff sich sammeln und nach einer Weile die ganze Fläche bedecken. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Wasserstoffblasen auf der Oberfläche des Zinks sammeln, hängt teils ab von der Konzentration der Säure, teils von der Menge und der Beschaffenheit der Substanzen, die neben der Säure sich in der Lösung finden. Die Wasserstoffblasen, die zuerst auf dem Zink sich ansetzen, gehen gewöhnlich sehr langsam fort. Ein eigentlicher Wasserstoffstrom entsteht erst nach Verlauf einer längeren oder kürzeren Zeit. Dadurch, daß ich in der Meßröhre den Augenblick beobachtete, wo die erste Wasserstoffblase in ihr aufsteigt, habe ich ungefähr die Zeit bestimmen können, die von Beginn der Reaktion an verstreicht, bis diese sozusagen in Gang kommt. Diese Zeit wird im Folgenden als Induktionszeit bezeichnet. In Kapitel III findet sich eine Übersicht über die von mir gemachten Beobachtungen betreffs der Induktionszeit. Nach Verlauf der Induktionszeit ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion in der Weise, daß sie verhältnismäßig schnell bis zu einem

Tabelle 2.  
Induktionszeit.

Nr.	Konzentration der Auflösungsflüssigkeit hinsichtlich der		Induktionszeit	Mittelwert für das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit
	Säure	gelöst. Substanz		
1	0.05 n. HCl	—	1 <sup>h</sup> 40'	0.050
2	0.1 n. HCl	—	51 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.130
3	0.2 n. HCl	—	34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.288
4	0.2 n. HCl	—	30'	0.288
5	0.2 n. HCl	—	33'	0.288
6	0.3 n. HCl	—	22 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.480
7	0.2 n. HCl	1.0 n. NaCl	20'	0.257
8	0.1 n. HCl	2.0 n. NaCl	28'	0.153
9	0.1 n. HCl	2.5 n. NaCl	22'	0.171
10	0.1 n. HCl	4.0 n. $\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub>	5'	0.190
11	0.1 n. HCl	6.0 n. $\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub>	3'	0.175
12	0.1 n. HCl	6.0 n. $\frac{1}{2}$ MgCl <sub>2</sub>	7'	0.117
13	0.1 n. HCl	1.0 n. H <sub>2</sub> NCl	34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.140
14	0.1 n. HCl	2.0 n. H <sub>2</sub> NCl	22 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.200
15	0.1 n. HCl	3.0 n. H <sub>2</sub> NCl	11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.320
16	0.1 n. HCl	4.0 n. H <sub>2</sub> NCl	7'	0.380
17	0.1 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	52 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> '	0.131
18	0.2 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	37'	0.263
19	0.3 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	20'	0.392
20	0.1 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0 n. Methylalkoh.	2 <sup>h</sup> 20'	0.078
21	0.1 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0 n. Äthylalkohol	4 <sup>h</sup> 6'	0.057

Aus dieser Tabelle geht also hervor, daß bei steigender Konzentration der Säure die Induktionszeit abnimmt, und daß sie bei Gegenwart von organischen Substanzen in hohem Grade zunimmt. Besonders beachtenswert ist das Verhalten der Chloride, denn die Gegenwart solcher in der Auflösungsflüssigkeit vermindert stets die Induktionszeit, und das gilt auch für die Fälle, wo die Auflösungsgeschwindigkeit geringer ist, als wenn Säure von derselben Konzentration ohne Zusatz von Salzen verwendet wird. Die Einwirkung der Chloride auf die Induktionszeit ist also immer dieselbe und unabhängig von der Auflösungsgeschwindigkeit.

Von galvanischen Elementen her ist es eine wohlbekannte Tatsache, daß, wenn die Oberfläche der Kathode blank ist, es für die Wasserstoffblasen bedeutend schwieriger ist sich abzulösen, als wenn dieselbe rauh ist, weshalb auch die Polarisation in ersterem Falle

stärker wird. Es liegt nun nahe anzunehmen, daß dasselbe Verhältnis auch für das Ablösen des Wasserstoffs von einer Zinkfläche gilt. Die Hülle von Wasserstoffblasen, die während der Induktionszeit das Zink umgibt, verhindert den freien Zutritt der Säure und verzögert so die Auflösung des Zinks. Ist durch die Einwirkung der Säure die Oberfläche allmählich aufgelockert worden, so bildet die Wasserstoffhülle nicht mehr länger ein solches Hindernis, da sich dann die Wasserstoffblasen mit Leichtigkeit von der Zinkoberfläche ablösen können, und die Induktionszeit ist auf diese Weise zu Ende. Wenn diese Annahme richtig ist, muß auch während der Induktionszeit das elektrische Leitungsvermögen, wenn ein Strom durch den Zinkdraht geht, bedeutend geringer sein als nach Schluß derselben. Um das zu untersuchen, benutzte ich folgende Anordnung.

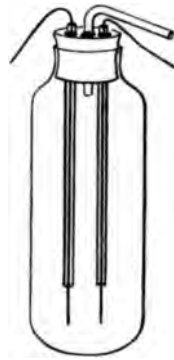


Fig. 2.

In einen Glaskolben von derselben Art, wie bei meinen übrigen Versuchen (Fig. 2), 100 ccm fassend und gefüllt mit 0.1-normaler Säure, sind durch den dicht schließenden Kautschukpfropfen zwei Glasröhren geführt. Durch diese Röhren sind zwei Stücke Zinkdraht von der bei den übrigen Versuchen verwendeten Art gezogen. Die Röhren sind mit Paraffin ausgegossen, wodurch der innerhalb der Röhre befindliche Teil der Drähte vor dem Angriff der Säure geschützt ist und bewirkt wird, daß Gasblasen nicht in der Röhre aufsteigen können. Die beiden unteren Enden der Zinkdrähte, deren Länge 2.5 cm beträgt, sind poliert und sorgfältig von Fett befreit. Der Abstand zwischen den beiden Drähten beträgt ungefähr 1 cm. Der Pfropfen ist außerdem mit einer Gasableitungsröhre versehen, die mit einer mit Wasser gefüllten Messröhre in Verbindung steht. Vermittelt der gewöhnlichen Anordnung, WHEATSTONE'Scher Brücke mit Telephon und Induktionsrolle, kann man nun den Widerstand zwischen den beiden Zinkdrähten während des Fortgangs der Reaktion messen. Infolge der hohen Polarisationskapazität ist es jedoch unmöglich, gute Tonminima zu erhalten, sofern nicht eine Kompensation angebracht wird. Ich habe zu diesem Zweck einen veränderlichen Kondensator von 5 Mikrofarad verwendet. Die Polarisationskapazität ist während des Versuches nicht konstant, und man muß daher von Zeit zu Zeit die Kompensation

ändern. Bei diesem Verfahren gelingt es im allgemeinen, verhältnismäßig gute Minima zu erhalten. Das Maß des Widerstandes wurde jede 5. oder 10. Minute beobachtet, und unmittelbar danach das in der Meßröhre angesammelte Volumen Wasserstoff abgelesen. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einer solchen Versuchsreihe.

Tabelle 3.

Die Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens während der Auflösung von Zink in 0.1-normaler Salzsäure.

Zeit der Ablesung	Anzahl ccm entwickelter Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit	Leitungsvermögen	Zeit der Ablesung	Anzahl ccm entwickelter Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit	Leitungsvermögen
5'	—	—	0.0083	2 <sup>h</sup> 5'	5.25	0.110	0.0597
10'	—	—	0.0092	2 <sup>h</sup> 15'	6.50	0.125	0.0617
15'	—	—	0.0099	2 <sup>h</sup> 25'	7.75	0.125	0.0635
20'	—	—	0.0117	2 <sup>h</sup> 35'	9.20	0.145	0.0635
30'	—	—	0.0155	2 <sup>h</sup> 45'	10.70	0.150	0.0635
35'	} erste Wasserstoffblase }		0.0184	2 <sup>h</sup> 55'	12.20	0.150	0.0616
40'				3 <sup>h</sup> 5'	13.70	0.150	0.0609
45'	—	—	0.0223	3 <sup>h</sup> 15'	15.25	0.155	0.0601
50'	—	—	0.0243	3 <sup>h</sup> 25'	16.75	0.150	0.0591
55'	—	—	0.0266	3 <sup>h</sup> 35'	18.30	0.155	0.0578
1 <sup>h</sup>	—	—	0.0311	3 <sup>h</sup> 45'	19.80	0.150	0.0574
1 <sup>h</sup> 5'	—	—	0.0342	3 <sup>h</sup> 55'	21.30	0.150	0.0571
1 <sup>h</sup> 10'	—	—	0.0373	4 <sup>h</sup> 5'	22.80	0.150	0.0564
1 <sup>h</sup> 15'	—	—	0.0400	4 <sup>h</sup> 15'	24.30	0.150	0.0552
1 <sup>h</sup> 20'	1.20	—	0.0431	4 <sup>h</sup> 25'	25.80	0.150	} Das Leitungsvermögen nimmt so schnell ab, daß dessen Messung unmöglich ist.
1 <sup>h</sup> 25'	1.75	0.055	0.0455	4 <sup>h</sup> 35'	27.25	0.145	
1 <sup>h</sup> 30'	—	—	0.0467	4 <sup>h</sup> 45'	28.55	0.130	
1 <sup>h</sup> 35'	2.40	0.065	0.0482	4 <sup>h</sup> 55'	29.45	0.090	
1 <sup>h</sup> 40'	—	—	0.0519	5 <sup>h</sup> 5'	29.85	0.040	
1 <sup>h</sup> 45'	3.20	0.080	0.0524	5 <sup>h</sup> 15'	30.05	0.020	
1 <sup>h</sup> 55'	4.15	0.095	0.0549				
			0.0575				

Durch wiederholte Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß das Leitungsvermögen sich immer auf dieselbe Weise verändert, obwohl bei dieser Versuchsanordnung dieselben Werte für den Widerstand bei verschiedenen Versuchen nicht erhalten werden können. Aus dem in obiger Tabelle angeführten Beispiel geht her



vor, daß das Leitungsvermögen zu Ende der Induktionszeit ungefähr doppelt so groß ist als zu Beginn derselben und beim Maximum der Auflösungskurve ungefähr siebenmal so groß. Es scheint wenig wahrscheinlich, daß diese große Veränderung des Leitungsvermögens allein aus der Thatsache erklärt werden kann, daß die Größe der Berührungsfläche zwischen dem Zink und der Säure im Verlaufe der Reaktion zunimmt. Während der Induktionszeit, wo ja nur ein sehr unbedeutender Teil von dem Zink gelöst wird, muß die Ursache hauptsächlich die sein, daß die das Zink umgebende Wasserstoffhülle zum Teil eine direkte Berührung zwischen dem Metall und der Säure verhindert. Das Leitungsvermögen ist also in demselben Maße geringer, als die das Zink umgebende Wasserstoffhülle ausgebreitet ist. Man kann an Zink, das der Einwirkung stark verdünnter Säure ausgesetzt ist, direkt beobachten, daß die Wasserstoffhülle wirklich am dichtesten ist während der Induktionszeit, daß die Menge der anhaftenden Blasen nach Schluß der Induktionszeit allmählich sich vermindert, und daß, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit ihrem Maximum nahe gekommen ist, anhaftende Wasserstoffblasen überhaupt nicht mehr vorzukommen scheinen.

Die Bildung von Zinksalz, durch die das Leitungsvermögen in der dem Zink zunächst liegenden Flüssigkeitsschicht vermindert wird (vergl. Kap. VIII), muß natürlich auf die Auflösungsgeschwindigkeit während der Induktionszeit einen Einfluß ausüben. Während der Induktionszeit muß das Vorhandensein einer Wasserstoffhülle um das Zink zur Folge haben, daß dieser Einfluß größer ist als während der eigentlichen Auflösungsperiode, denn die Wasserstoffhülle bildet nicht nur ein Hindernis für die Diffusion der Säure zur Zinkoberfläche, sondern auch für die Diffusion des an der Zinkoberfläche gebildeten Salzes zur Lösung.

#### IV. Einfluß der Konzentration.

Die vier nachfolgenden Tabellen geben die bei Anwendung von Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration für die Auflösungsgeschwindigkeit erhaltenen Mittelwerte. Kolumne 1 giebt die Nummer des Versuchs an, Kolumne 2 die Konzentration der Säure, Kolumne 3 die Durchschnittszahl der beobachteten Auflösungsgeschwindigkeiten, Kolumne 4 die Temperatur des Wasserbades, Kolumne 5 die aus Kolumne 3 für die Auflösungsgeschwin-

digkeiten berechneten Durchschnittszahlen und Kolumne 6 das Gewicht des beim Versuch verwendeten Zinks. Abgesehen von der erwähnten Korrektur der abgelesenen Wasserstoffvolumina bezüglich Druck und Temperatur, sind die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte auch bezüglich der Differenzen im Gewicht der Zinkstäbe korrigiert worden. Diese Korrektur ist mit 0.0876 g als Durchschnittsgewicht berechnet worden, wobei angenommen wurde, daß die Auflösungsgeschwindigkeit proportional zu der Differenz zu- oder abnahm. Die Konzentration der Säure wird in allen Tabellen im Verhältnis zu 1-normaler Säure als Einheit angegeben.

**Tabelle 4.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Salzsäure.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.1	0.133	0.131	18.0°	} 0.129	0.131 {	0.0880
2	0.1	0.126	0.134	18.0			0.0867
3	0.1	0.129	0.128	18.0			0.0865
4	0.1	0.124	0.131	15.5	} 0.124	0.130 {	0.0870
5	0.1	0.124	0.129	15.5			0.0870
6	0.1	0.124	0.131	15.5			0.0870
7	0.1	0.118	0.127	16.5	} 0.123	0.129 {	0.0880
8	0.1	0.127	0.130	16.5			0.0894

**Tabelle 5.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Salzsäure verschiedener Konzentration.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.05	0.050	0.050	15.3°	} 0.050	0.050 {	0.0882
2	0.05	0.050	0.050	15.3			0.0874
3	0.1	—	—	—	0.125 <sup>1</sup>	0.130 <sup>1</sup>	—
4	0.2	0.263	0.286	14.5	} 0.263	0.288 {	0.0876
5	0.2	0.263	0.289	14.5			0.0876
6	0.3	0.459	0.480	14.5			0.459

<sup>1</sup> Durchschnittszahl aus Tabelle 4.

**Tabelle 6.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 ‰	40—50 ‰		30—40 ‰	40—50 ‰	
1	0.1	0.130	0.133	16.5°	} 0.128	} 0.131	0.0856
2	0.1	0.133	0.136	16.5			0.0856
3	0.1	0.126	0.130	16.5			0.0856
4	0.1	0.125	0.130	16.5			0.0856
5	0.1	0.126	0.126	16.5			0.0842
6	0.1	0.126	0.126	16.5			0.0842
7	0.1	0.127	0.131	16.5			0.0842
8	0.1	0.131	0.138	16.5			0.0852

**Tabelle 7.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure verschiedener Konzentration.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 ‰	40—50 ‰		30—40 ‰	40—50 ‰	
1	0.1	—	—	16.5°	0.128 <sup>1</sup>	0.131 <sup>1</sup>	—
2	0.15	0.194	0.191	15.2	} 0.198	} 0.196	0.0876
3	0.15	0.202	0.200	15.2			0.0872
4	0.2	0.262	0.262	15.2	} 0.264	} 0.264	0.0876
5	0.2	0.265	0.265	15.2			0.0874
6	0.25	0.329	0.321	15.2	0.329	0.321	0.0872
7	0.3	0.390	0.385	15.2	} 0.393	} 0.390	0.0872
8	0.3	0.395	0.395	15.2			0.0872
9	0.4	0.517	0.517	12.8	} 0.528	} 0.528	0.0876
10	0.4	0.538	0.538	12.8			0.0878
11	0.5	0.667	0.657	12.8	} 0.667	} 0.677	0.0882
12	0.5	0.667	0.697	12.8			0.0882

Aus den gegebenen Tabellen geht hervor, daß bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die Auflösungsgeschwindigkeit für 0.1-normale Salzsäure und Schwefelsäure ungefähr gleich groß ist. Bei Änderung der Konzentration zeigen sich jedoch bedeutende Abweichungen.

<sup>1</sup> Durchschnittszahl aus Tabelle 6.

Während bei Schwefelsäure die Auflösungsgeschwindigkeit nahezu proportional der Konzentration zu sein scheint, steigt sie dagegen für Salzsäure bei zunehmender Konzentration viel schneller, als die erwähnte Proportionalität verlangt. Im Anschluß hieran dürfte darauf hinzuweisen sein, daß SPRING und AUBEL<sup>1</sup> bei einer Konzentration von ungefähr 4 norm. große Verschiedenheit zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Salzsäure und in Schwefelsäure gefunden haben, welche Verschiedenheit in derselben Richtung sich bewegt, wie meine eben erwähnten Versuche sie zeigen.

### V. Einfluss der Temperatur.

Um die Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit zu untersuchen, wenn die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen vor sich geht, wurde das Wasserbad bis zu der gewünschten Temperatur erwärmt oder abgekühlt und auf dieser dann möglichst konstant während des Verlaufes der Reaktion erhalten. Die Abweichungen von den in den Tabellen für die Temperatur des Wasserbades angegebenen Werten haben während der Dauer der Versuche selten einen halben Grad überstiegen. Die Tabellen geben in den verschiedenen Kolonnen dieselben Werte wie im vorigen Kapitel.

Tabelle 8.  
Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit			Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl			Gewicht des Zinks
		30 bis 40 ‰	40 bis 50 ‰	50 bis 60 ‰		30 bis 40 ‰	40 bis 50 ‰	50 bis 60 ‰	
1	0.1	0.107	0.111	—	9.0°	} 0.107	0.110	—	{ 0.0890
2	0.1	0.107	0.109	—	9.0				
3	0.1	—	—	—	15.5	} 0.124	0.130	—	{ —
4	0.1	—	—	—	16.5				
5	0.1	—	—	—	18.0	} 0.129	0.131	—	{ —
6	0.1	0.118	0.129	—	23.0				
7	0.1	0.116	0.128	—	23.0	} 0.117	0.129	—	{ 0.0890
8	0.1	0.112	0.119	—	28.0				
9	0.1	0.119	0.126	—	28.0	} 0.116	0.123	—	{ 0.0882
10	0.1	0.104	0.122	—	32.0				
11	0.1	0.106	0.122	—	32.0	} 0.105	0.122	—	{ 0.0880
12	0.1	0.111	0.128	—	40.0				
13	0.1	0.106	0.125	—	40.0	} 0.109	0.127	—	{ 0.0890
14	0.1	0.110	0.124	0.136	50.0				
15	0.1	0.109	0.131	0.136	50.0	} 0.110	0.128	0.136	{ 0.0882

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 1887, 479.

<sup>2</sup> Durchschnittszahl aus Tabelle 4.

Tabelle 9.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit			Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl			Gewicht des Zinks
		30 bis 40 ‰	40 bis 50 ‰	50 bis 60 ‰		30 bis 40 ‰	40 bis 50 ‰	50 bis 60 ‰	
1	0.1	0.102	0.102	—	9.0°	0.102	0.101	—	0.0888
2	0.1	0.101	0.099	—	9.0				0.0880
3	0.1	—	—	—	16.5	0.128	0.131	—	0.0890
4	0.1	0.136	0.145	—	25.0	0.136	0.144	—	
5	0.1	0.136	0.142	—	25.0				0.0880
6	0.1	—	0.150	—	28.0	—	0.149	—	0.0880
7	0.1	—	0.147	—	28.0	—	0.157	—	0.0880
8	0.1	—	0.154	—	32.0				0.0880
9	0.1	—	0.159	—	32.0	—	0.142	—	0.0880
10	0.1	—	0.138	—	40.0				0.0886
11	0.1	—	0.145	—	40.0	0.123	0.142	0.153	0.0886
12	0.1	0.120	0.143	0.150	50.0				0.0884
13	0.1	0.125	0.140	0.155	50.0	0.0884			
14	0.15	0.153	0.151	—	3.0°	0.151	0.146	—	0.0876
15	0.15	0.148	0.141	—	3.0				0.0880
16	0.15	0.182	0.177	—	10.0	0.183	0.175	—	0.0886
17	0.15	0.184	0.172	—	10.0				0.0886
18	0.15	0.194	0.191	—	15.2	0.198	0.196	—	0.0876
19	0.15	0.202	0.200	—	15.2				0.0872
20	0.15	0.244	0.247	—	25.0	0.239	0.247	—	0.0872
21	0.15	0.234	0.246	—	25.0				0.0872
22	0.15	0.249	0.242	—	35.0	0.266	0.257	—	0.0882
23	0.15	0.283	0.273	—	35.0				0.0882
24	0.15	0.230	0.270	—	45.0	0.240	0.280	—	0.0878
25	0.15	0.250	0.290	—	45.0				0.0876
26	0.15	0.211	0.274	0.291	55.0	0.221	0.260	0.286	0.0876
27	0.15	0.231	0.246	0.281	55.0				0.0876
28	0.15	0.185	0.206	0.230	65.0	0.184	0.218	0.241	0.0874
29	0.15	0.188	0.231	0.251	65.0				0.0870
30	0.2	0.190	0.198	—	3.0°	0.196	0.200	—	0.0878
31	0.2	0.202	0.202	—	3.0				0.0880
32	0.2	0.242	0.232	—	10.0	0.247	0.237	—	0.0886
33	0.2	0.252	0.242	—	10.0				0.0882
34	0.2	0.262	0.262	—	15.2	0.264	0.264	—	0.0876
35	0.2	0.265	0.265	—	15.2				0.0874
36	0.2	0.333	0.329	—	25.0	0.343	0.346	—	0.0876
37	0.2	0.353	0.363	—	25.0				0.0876
38	0.2	0.365	0.415	—	35.0	0.366	0.396	—	0.0880
39	0.2	0.367	0.377	—	35.0				0.0876
40	0.2	0.320	0.335	0.380	45.0	0.331	0.363	0.390	0.0876
41	0.2	0.341	0.391	0.400	45.0				0.0874

<sup>1</sup> Durchschnittszahl aus Tabelle 6.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit			Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl			Gewicht des Zinks
		30 bis 40 ‰	40 bis 50 ‰	50 bis 60 ‰		30 bis 40 ‰	40 bis 50 ‰	50 bis 60 ‰	
42	0.2	0.277	0.321	0.362	55.0°	} 0.294	0.346	0.392	} 0.0874
43	0.2	0.311	0.371	0.421	55.0				
44	0.2	0.261	0.311	0.351	65.0				
45	0.2	0.321	0.343	0.401	65.0	} 0.291	0.327	0.376	} 0.0874
46	0.25	0.246	0.234	—	3.0°	} 0.244	0.241	—	} 0.0880
47	0.25	0.242	0.247	—	3.0				
48	0.25	—	0.330	—	10.0	} —	0.324	—	} 0.0882
49	0.25	—	0.317	—	10.0				
50	0.25	0.329	0.321	—	15.2	} 0.344	0.340	—	} 0.0872
51	0.25	0.358	0.358	—	15.2				
52	0.25	0.392	0.432	—	25.0	} 0.407	0.437	—	} 0.0880
53	0.25	0.422	0.442	—	25.0				
54	0.25	0.511	0.511	—	35.0	} 0.486	0.496	—	} 0.0878
55	0.25	0.461	0.481	—	35.0				
56	0.25	0.432	0.522	0.602	45.0	} 0.438	0.523	0.601	} 0.0874
57	0.25	0.443	0.523	0.600	45.0				
58	0.25	0.401	0.452	0.520	55.0	} 0.407	0.464	0.530	} 0.0876
59	0.25	0.412	0.477	0.540	55.0				
60	0.25	0.430	0.508	0.520	65.0	} 0.422	0.519	0.535	} 0.0874
61	0.25	0.414	0.530	0.550	65.0				
62	0.3	0.292	0.292	—	3.0°	} 0.286	0.285	—	} 0.0874
63	0.3	0.280	0.278	—	3.0				
64	0.3	—	0.363	—	10.0	} —	0.369	—	} 0.0878
65	0.3	—	0.375	—	10.0				
66	0.3	0.390	0.385	—	15.2	} 0.393	0.390	—	} 0.0872
67	0.3	0.395	0.395	—	15.2				
68	0.3	0.497	0.528	—	25.0	} 0.497	0.536	—	} 0.0880
69	0.3	0.494	0.544	—	25.0				
70	0.3	0.647	0.708	—	35.0	} 0.627	0.678	—	} 0.0882
71	0.3	0.607	0.647	—	35.0				
72	0.3	0.601	0.651	0.701	45.0	} 0.652	0.688	0.727	} 0.0876
73	0.3	0.702	0.723	0.753	45.0				
74	0.3	0.553	0.573	0.680	55.0	} 0.502	0.542	0.666	} 0.0874
75	0.3	0.450	0.511	0.651	55.0				
76	0.3	0.533	0.663	0.693	65.0	} 0.553	0.673	0.724	} 0.0878
77	0.3	0.573	0.683	0.754	65.0				
78	0.4	0.517	0.517	—	12.8°	} 0.528	0.528	—	} 0.0876
79	0.4	0.538	0.538	—	12.8				
80	0.4	0.912	0.952	—	35.0	} 0.887	0.927	—	} 0.0878
81	0.4	0.862	0.902	—	35.0				
82	0.4	0.701	0.842	1.019	55.0	} 0.792	0.936	1.134	} 0.0876
83	0.4	0.882	1.029	1.248	55.0				
84	0.5	0.667	0.657	—	12.8°	} 0.667	0.677	—	} 0.0882
85	0.5	0.667	0.697	—	12.8				
86	0.5	1.130	1.220	—	35.0	} 1.135	1.185	—	} 0.0876
87	0.5	1.140	1.150	—	35.0				
88	0.5	0.958	1.255	1.580	55.0	} 0.928	1.230	1.540	} 0.0876
89	0.5	0.898	1.204	1.499	55.0				

Zu besserer Übersichtlichkeit mögen die Resultate der vorhergehenden Versuche (Tab. 9) graphisch in folgender Figur (Fig. 3) dargestellt werden. Als Abscissen wurden die Temperaturen und als Ordinaten die bei den verschiedenen Temperaturen beobachteten Mittelwerte der Maximalgeschwindigkeiten abgetragen. In den obigen

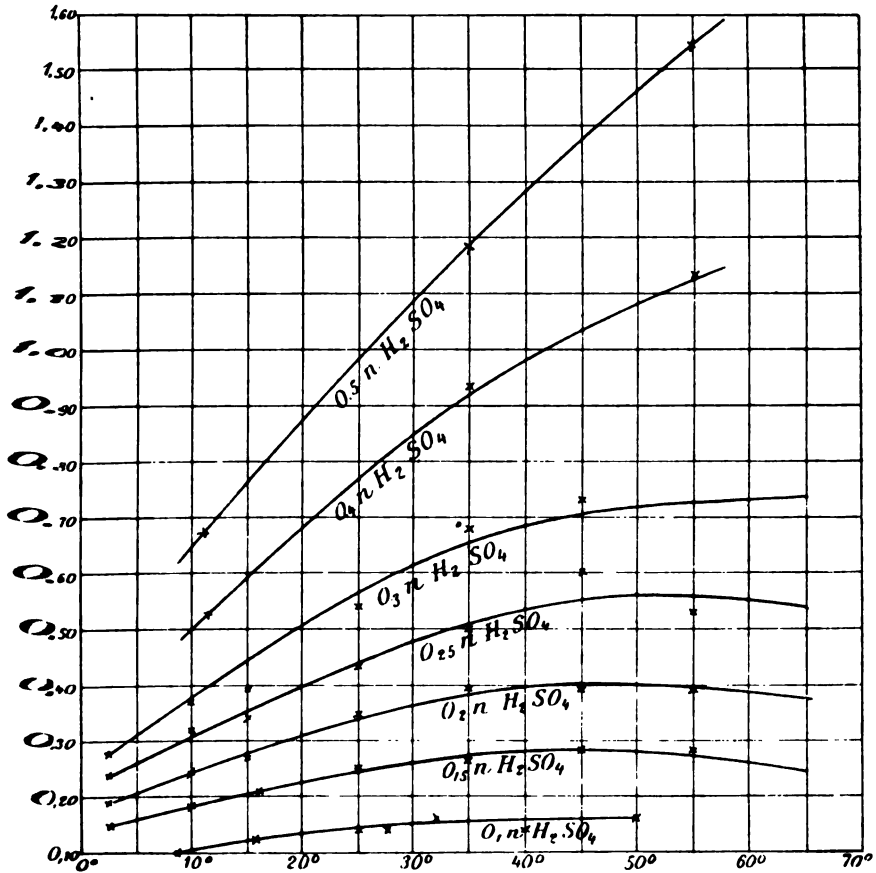


Fig. 3.

Tabellen giebt die höchste der bei jedem Versuch berechneten Durchschnittszahl die mittlere Geschwindigkeit beim Maximum der Kurve an. Wie man aus diesen Kurven ersieht, konvergieren sie auf der einen Seite nach einem Punkte hin, der unter  $0^{\circ}$  belegen ist, dessen Lage jedoch schwerlich sich näher bestimmen lassen dürfte. Auf der anderen Seite steigen die Kurven zu einem Maximum an, und der Anstieg ist um so steiler, je höher die Kon-

ation der angewandten Säure ist. Mit steigender Konzentration schiebt sich außerdem das Maximum der Kurven nach rechts. WEEREN,<sup>1</sup> der auch Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt hat, hat bei Anwendung von ungefähr 1-norm. Schwefelsäure eine Temperaturkurve gefunden, die in ihrem Verlauf den von mir gefundenen Kurven ähnlich ist. WEEREN's Untersuchungsmethode weicht jedoch von der meinen etwas ab, so daß die gefundenen Kurven nicht streng vergleichbar sein dürften. Was das Sinken unter das Maximum bei 50—60° betrifft, das ich bei einigen Konzentrationen gefunden habe, so darf dasselbe nicht als völlig sicher betrachtet werden, da — wie schon erwähnt — teils das Maximum der Auflösungskurve hier eine bedeutende Verschiebung erfährt, teils die Fehler sich hier größer zeigen als bei niedrigeren Temperaturen.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß der Einfluß der Temperatur wächst mit steigender Konzentration der Säure, und daß bei schwacher Konzentration, ungefähr 0.1-norm., die Temperatur innerhalb des von mir untersuchten Gebietes keinen nennenswerten Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausübt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, haben SPRING und AUBEL gefunden, daß bei höheren Konzentrationen die Temperaturen einen um so größeren Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausüben, je stärker die Konzentration der Säure ist, was also mit den von mir gefundenen Resultaten übereinstimmt.

Das erwähnte Verhältnis bezüglich des Einflusses der Temperatur bei schwacher Konzentration scheint eine Ausnahme von der Regel zu bilden, die sonst für chemische Reaktionen bezüglich des Einflusses der Temperatur gilt. ARRHENIUS<sup>2</sup> hat versucht, eine Erklärung für dies eigentümliche Verhältnis zu geben. Nach ihm werden bei der Einwirkung der Säure auf Zink die gewöhnlichen Zinkmoleküle direkt angegriffen, während bei anderen chemischen Reaktionen, die ja stark von der Temperatur beeinflusst werden, im allgemeinen sowohl angreifbare als nicht angreifbare Moleküle vorhanden sind, von denen die Anzahl der ersteren schnell mit der Temperatur wächst. Wenn, wie die Versuche gezeigt haben, bei höheren Konzentrationen der Säure die Temperatur einen Einfluß ausübt und

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 91, 1792.

<sup>2</sup> Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. 24, II. Nr. 2.



zwar einen um so größeren, je höher die Konzentration der Säure ist, so läßt sich diese Abweichung von dem bei schwacher Konzentration gefundenen Verhältnis dadurch erklären, daß bei diesen höheren Konzentrationen starke Lösungen von Zinksalzen gebildet werden, welche das Zink vor weiterem Angriff schützen, wenn sie nicht weggebracht werden. Dieses Wegbringen geschieht durch die Gasentwicklung, welche die Flüssigkeit umrührt. Das aber geschieht um so leichter, je größer die Beweglichkeit der Flüssigkeit ist, und letztere steigt schnell mit der Temperatur.

#### VI. Einfluss organischer Substanzen.

Bei allen Versuchen betreffs des Einflusses organischer Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit, mit Ausnahme der in den Tabellen 12 und 14 angeführten, wurde 0.1-norm. Schwefelsäure angewandt. Der Gehalt der Lösungsflüssigkeit an bei der Untersuchung angewandten organischen Substanzen wurde für sie als Normallösung berechnet. Unter Beibehaltung sonst derselben Bezeichnungen wie früher geben die folgenden Tabellen in der Kolonne 2 anstatt der Konzentration der Säure die Konzentration der Lösungsflüssigkeit hinsichtlich der gelösten organischen Substanzen an.

Aus den im vorigen Kapitel angeführten Versuchen geht hervor, daß bei Anwendung 0.1-norm. Schwefelsäure wegen der Verschiedenheit der Temperatur die in den folgenden Tabellen angeführten Versuche eigentlich eine kleine Korrektur erfahren müßten. Da indessen innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe die Temperaturdifferenz nicht mehr als 1—2° beträgt und die diesen Temperaturdifferenzen entsprechenden Korrekturen ganz und gar innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fallen, so sind die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte in dieser Hinsicht nicht korrigiert worden.

(Siehe Tabellen, S. 234 u. 235.)

In der folgenden Figur 4 sind die Resultate der in den Tabellen 10, 11 und 12 angeführten Versuche graphisch dargestellt. Als Abscissen wurden hier die Konzentrationen der Lösungen hinsichtlich des Methyl- oder Äthylalkohols und als Ordinaten die den untersuchten Konzentrationen entsprechenden Mittelwerte der Maximalgeschwindigkeiten abgetragen. Aus diesen Kurven geht hervor, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Methyl- und

ration der angewandten Säure ist. Mit steigender Konzentration schiebt sich außerdem das Maximum der Kurven nach rechts. WEEREN,<sup>1</sup> der auch Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt hat, hat bei Anwendung von ungefähr 1-norm. Schwefelsäure eine Temperaturkurve gefunden, die in ihrem Verlauf den von mir gefundenen Kurven ähnlich ist. WEEREN's Untersuchungsmethode weicht jedoch von der meinen etwas ab, so daß die gefundenen Kurven nicht streng vergleichbar sein dürften. Was das Sinken unter das Maximum bei 50—60° betrifft, das ich bei einigen Konzentrationen gefunden habe, so darf dasselbe nicht als völlig sicher betrachtet werden, da — wie schon erwähnt — teils das Maximum der Auflösungskurve hier eine bedeutende Verschiebung erfährt, teils die Fehler sich hier größer zeigen als bei niedrigeren Temperaturen.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß der Einfluss der Temperatur wächst mit steigender Konzentration der Säure, und daß bei schwacher Konzentration, ungefähr 0.1-norm., die Temperatur innerhalb des von mir untersuchten Gebietes keinen nennenswerten Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausübt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, haben SPRING und AUBEL gefunden, daß bei höheren Konzentrationen die Temperaturen einen um so größeren Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausüben, je stärker die Konzentration der Säure ist, was also mit den von mir gefundenen Resultaten übereinstimmt.

Das erwähnte Verhältnis bezüglich des Einflusses der Temperatur bei schwacher Konzentration scheint eine Ausnahme von der Regel zu bilden, die sonst für chemische Reaktionen bezüglich des Einflusses der Temperatur gilt. ARRHENIUS<sup>2</sup> hat versucht, eine Erklärung für dies eigentümliche Verhältnis zu geben. Nach ihm werden bei der Einwirkung der Säure auf Zink die gewöhnlichen Zinkmoleküle direkt angegriffen, während bei anderen chemischen Reaktionen, die ja stark von der Temperatur beeinflusst werden, im allgemeinen sowohl angreifbare als nicht angreifbare Moleküle vorhanden sind, von denen die Anzahl der ersteren schnell mit der Temperatur wächst. Wenn, wie die Versuche gezeigt haben, bei höheren Konzentrationen der Säure die Temperatur einen Einfluss ausübt und

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 91, 1792.

<sup>2</sup> Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. 24, II. Nr. 2.

zwar einen um so größeren, je höher die Konzentration der Säure ist, so läßt sich diese Abweichung von dem bei schwacher Konzentration gefundenen Verhältnis dadurch erklären, daß bei diesen höheren Konzentrationen starke Lösungen von Zinksalzen gebildet werden, welche das Zink vor weiterem Angriff schützen, wenn sie nicht weggebracht werden. Dieses Wegbringen geschieht durch die Gasentwicklung, welche die Flüssigkeit umrührt. Das aber geschieht um so leichter, je größer die Beweglichkeit der Flüssigkeit ist, und letztere steigt schnell mit der Temperatur.

#### VI. Einfluss organischer Substanzen.

Bei allen Versuchen betreffs des Einflusses organischer Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit, mit Ausnahme der in den Tabellen 12 und 14 angeführten, wurde 0.1-norm. Schwefelsäure angewandt. Der Gehalt der Lösungsflüssigkeit an bei der Untersuchung angewandten organischen Substanzen wurde für sie als Normallösung berechnet. Unter Beibehaltung sonst derselben Bezeichnungen wie früher geben die folgenden Tabellen in der Kolumne 2 anstatt der Konzentration der Säure die Konzentration der Lösungsflüssigkeit hinsichtlich der gelösten organischen Substanzen an.

Aus den im vorigen Kapitel angeführten Versuchen geht hervor, daß bei Anwendung 0.1-norm. Schwefelsäure wegen der Verschiedenheit der Temperatur die in den folgenden Tabellen angeführten Versuche eigentlich eine kleine Korrektur erfahren müßten. Da indessen innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe die Temperaturdifferenz nicht mehr als 1—2° beträgt und die diesen Temperaturdifferenzen entsprechenden Korrekturen ganz und gar innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fallen, so sind die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte in dieser Hinsicht nicht korrigiert worden.

(Siehe Tabellen, S. 234 u. 235.)

In der folgenden Figur 4 sind die Resultate der in den Tabellen 10, 11 und 12 angeführten Versuche graphisch dargestellt. Als Abscissen wurden hier die Konzentrationen der Lösungen hinsichtlich des Methyl- oder Äthylalkohols und als Ordinaten die den untersuchten Konzentrationen entsprechenden Mittelwerte der Maximalgeschwindigkeiten abgetragen. Aus diesen Kurven geht hervor, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Methyl- und

Tabelle 10.  
Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Schwefel-  
säure bei Gegenwart von Methylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	—	0.110	17.4	}	0.107	{
3	0.5	0.101	0.104	—			
4	1.0	0.092	0.098	17.4	}	0.091	{
5	1.0	0.090	0.090	17.4			
6	2.0	0.080	0.080	17.4	}	—	{
7	2.0	—	0.076	17.4			
8	3.0	0.075	0.080	15.4	}	0.069	{
9	3.0	0.062	0.064	15.4			
10	4.0	0.046	0.053	15.4	}	—	{
11	4.0	—	0.055	15.4			
12	5.0	0.048	0.050	15.4	0.048	0.050	0.0398

Tabelle 11.  
Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Schwefel-  
säure bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.25	0.106	0.110	14.3	}	0.108	{
3	0.25	0.110	0.110	14.3			
4	0.5	0.097	0.102	14.3	}	0.098	{
5	0.5	0.098	0.102	14.3			
6	1.0	—	0.094	13.8	}	—	{
7	1.0	—	0.091	13.8			
8	2.0	—	0.077	15.8	}	—	{
9	2.0	—	0.078	15.8			
10	3.0	0.052	0.058	15.8	}	0.053	{
11	3.0	0.054	0.056	15.8			
12	4.0	0.036	0.040	15.6	}	0.034	{
13	4.0	0.031	0.035	15.6			
14	5.0	0.027	0.027	15.6	}	0.029	{
15	5.0	0.030	0.032	15.6			
16	8.0	—	0.030	15.4	—	0.030	0.0398

Tabelle 12.

**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure  
bei Gegenwart von Äthylalkohol.**

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	1.0	0.112	0.114	18.5	} 0.108	} 0.109	{ 0.0858
3	1.0	0.094	0.104	18.5			
4	2.0	0.075	0.078	18.5	0.075	0.078	0.0866
5	3.0	0.065	0.074	21.3	} 0.068	} 0.077	{ 0.0866
6	3.0	0.070	0.079	21.3			
7	4.0	0.051	0.061	18.5	} 0.050	} 0.057	{ 0.0866
8	4.0	0.049	0.052	18.5			
9	5.0	0.035	0.042	18.5	} 0.034	} 0.045	{ 0.0864
10	5.0	0.032	0.047	18.5			

Tabelle 13.

**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure  
bei Gegenwart von organischen Substanzen.**

	Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
			30 bis 40 %	40 bis 50 %		30 bis 40 %	40 bis 50 %	
	1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
Glycerin	2	1.0	0.093	0.096	16.0	} 0.093	} 0.095	{ 0.0894
"	3	1.0	0.093	0.093	16.0			
Mannit	4	1.0	0.086	0.086	15.0	} 0.091	} 0.090	{ 0.0892
"	5	1.0	0.096	0.094	15.0			
Fruchtzuck.	6	1.0	0.084	0.081	15.0	} 0.083	} 0.080	{ 0.0892
"	7	1.0	0.082	0.078	15.0			
"	8	0.5	0.107	0.112	17.5	} 0.107	} 0.113	{ 0.0894
"	9	0.5	0.107	0.114	17.5			
Rohrzucker	10	1.0	0.058	0.056	15.0	} 0.059	} 0.058	{ 0.0894
"	11	1.0	0.059	0.060	15.0			
"	12	0.5	0.094	0.091	17.5	} 0.095	} 0.093	{ 0.0892
"	13	0.5	0.096	0.094	17.5			
Resorcin	14	1.0	0.078	0.082	15.9	0.078	0.082	0.0890
Essigsäure	15	0.5	0.142	0.147	15.9	} 0.142	} 0.148	{ 0.0886
"	16	0.5	0.142	0.149	15.9			

Tabelle 10.  
Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Schwefel-  
säure bei Gegenwart von Methylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	—	0.110	17.4	}	0.107	{
3	0.5	0.101	0.104	—			
4	1.0	0.092	0.098	17.4	}	0.094	{
5	1.0	0.090	0.090	17.4			
6	2.0	0.080	0.080	17.4	}	0.078	{
7	2.0	—	0.076	17.4			
8	3.0	0.075	0.080	15.4	}	0.072	{
9	3.0	0.062	0.064	15.4			
10	4.0	0.046	0.053	15.4	}	0.054	{
11	4.0	—	0.055	15.4			
12	5.0	0.048	0.050	15.4	0.048	0.050	0.0898

Tabelle 11.  
Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Schwefel-  
säure bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.25	0.106	0.110	14.3	}	0.110	{
3	0.25	0.110	0.110	14.3			
4	0.5	0.097	0.102	14.3	}	0.102	{
5	0.5	0.098	0.102	14.3			
6	1.0	—	0.094	13.8	}	0.098	{
7	1.0	—	0.091	13.8			
8	2.0	—	0.077	15.8	}	0.078	{
9	2.0	—	0.078	15.8			
10	3.0	0.052	0.058	15.8	}	0.057	{
11	3.0	0.054	0.056	15.8			
12	4.0	0.036	0.040	15.6	}	0.034	{
13	4.0	0.031	0.035	15.6			
14	5.0	0.027	0.027	15.6	}	0.030	{
15	5.0	0.030	0.032	15.6			
16	8.0	—	0.030	15.4	—	0.030	0.0868

handen war als bei entsprechender Konzentration in den anderen Lösungen. Ein Versuch, bei dem die Rohrzuckerlösung unmittelbar vor Anwendung der Lösung mit Schwefelsäure vermischt wurde, ergab als mittleren Wert für die Auflösungsgeschwindigkeit bei 30—40% und bei 40—50% 0.110 bezw. 0.115 ccm; die Konzentration der Säure war 0.1 und die des Zuckers 0.5-norm. Da die Inversion in diesem Fall nicht vollständig sein konnte, giebt dieser Versuch also eine gute Stütze für die obige Erklärung ab, nach welcher in diesem Fall höhere Werte als die in der Tab. 13 angeführten erhalten werden mußten.

Aus dem Angeführten geht also hervor, daß in einer gegebenen Säure die Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks, die durch Nichtelektrolyte bewirkt wird, wahrscheinlich unabhängig ist von der Natur des Nichtelektrolyts und nur von der Anzahl Moleküle abhängt, womit derselbe in die Auflösungsflüssigkeit eingeht. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, zeigt Essigsäure ein von den übrigen untersuchten organischen Substanzen abweichendes Verhalten, was ja auch zu erwarten ist, da diese Säure das Zink angreift.

Um zu sehen, ob bei verschiedenen Konzentrationen der Säure der Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit, den die untersuchten organischen Substanzen ausüben, gleich groß ist, wurden einige Versuche ausgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle mitgeteilt werden. Bei diesen Versuchen wurde 1-norm. Äthylalkohol angewandt.

In der Kolumne 2 wird die Konzentration der Säure angegeben, in Kolumne 7 und 8 die Differenz zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit, wenn nur Säure angewandt wird (aus Tab. 7), und den bei diesen Versuchen gefundenen Werten bei 30—40 und 40—50%, in Kolumne 9 die Durchschnittszahl der genannten Differenzen.

(Siehe Tabelle, S. 238.)

Wie aus den in Kol. 9 angeführten Durchschnittszahlen hervorgeht, scheint der Einfluss der organischen Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der Säure etwas zuzunehmen. Da indessen der Unterschied zwischen den gefundenen Differenzen nicht sonderlich groß ist, darf man wohl annehmen, daß die Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit, die eine gewisse Menge organischer Substanz bewirkt, von der Konzentration der vorhandenen Säure unabhängig ist, sofern nicht die Verschiedenheiten in der Konzentration allzu groß sind.

**Tabelle 14.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure ver-**  
**schiedener Konzentration bei Gegenwart von 1-normalen**  
**Äthylalkohol.**

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser bade	Durchschnitts- zahl		Gewicht des Zinks	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Durch-
		30 bis 40 %	40 bis 50 %		30 bis 40 %	40 bis 50 %				
1	0.1	—	0.094	13.8°	}	0.093	}	}	}	}
2	0.1	—	0.091	13.8						
3	0.15	0.148	0.153	14.6	}	0.148	}	}	}	}
4	0.15	0.148	0.150	14.6						
5	0.2	0.209	0.209	14.6	}	0.210	}	}	}	}
6	0.2	0.210	0.215	14.6						
7	0.25	0.267	0.270	14.6	}	0.269	}	}	}	}
8	0.25	0.270	0.273	14.6						
9	0.3	0.309	0.329	14.6	}	0.321	}	}	}	}
10	0.3	0.333	0.346	14.6						

**VII. Einfluss von Salzen.**

In den folgenden Tabellen wird wie früher die Konzentration der Lösungen hinsichtlich der Salze als Normallösungen angegeben wobei die Äquivalentgewichte der betreffenden Salze der Berechnung zu Grunde gelegt worden sind. Bei der Untersuchung des Einflusses der Sulfate wurde neben dem Salz 0.1-norm. Schwefelsäure angewendet und bei den Chloriden 0.1-norm. Salzsäure. Die Bezeichnungen sind dieselben wie im vorhergehenden Kapitel. Aus dem gleichen Grunde wie vorher sind auch bei den in diesem Kapitel angeführten Versuchsreihen Temperaturkorrekturen nicht vorgenommen worden.

**Tabelle 15.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler**  
**Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumsulfat.**

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.2	0.132	0.130	16.0	}	}	}
3	0.2	0.128	0.127	16.0			
4	0.6	0.107	0.105	16.0	}	}	}
5	0.6	0.113	0.113	16.0			
6	1.0	0.101	0.100	16.0	}	}	}
7	1.0	0.096	0.094	16.0			
8	1.8	0.085	0.084	16.0	}	}	}
9	1.8	0.085	0.084	16.0			



**Tabelle 16.**

**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Magnesiumsulfat.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.128	0.129	15.0	} 0.130	0.127	{ 0.0896
3	0.5	0.131	0.125	15.0			
4	1.0	0.118	0.116	15.0	} 0.119	0.118	{ 0.0886
5	1.0	0.120	0.120	15.0			
6	1.5	0.114	0.114	15.0	} 0.113	0.113	{ 0.0870
7	1.5	0.112	0.112	15.0			
8	2.0	0.107	0.104	15.0	} 0.108	0.108	{ 0.0892
9	2.0	0.108	0.111	15.0			
10	3.0	0.094	0.097	16.5	} 0.097	0.100	{ 0.0900
11	3.0	0.099	0.103	16.5			

**Tabelle 17.**

**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Mangansulfat.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.147	0.152	15.2	} 0.150	0.152	{ 0.0903
3	0.5	0.152	0.152	15.2			
4	1.0	0.145	0.149	15.2	} 0.143	0.147	{ 0.0904
5	1.0	0.140	0.144	15.2			
6	1.5	0.147	0.152	15.2	} 0.145	0.148	{ 0.0906
7	1.5	0.142	0.144	15.2			
8	2.0	0.132	0.136	15.2	} 0.137	0.137	{ 0.0906
9	2.0	0.141	0.138	15.2			
10	3.0	0.112	0.112	15.0	} 0.121	0.120	{ 0.0904
11	3.0	0.130	0.127	15.0			

**Tabelle 14.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure ver-**  
**schiedener Konzentration bei Gegenwart von 1-normaler**  
**Äthylalkohol.**

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnitts- zahl		Gewicht des Zinks	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Durch- sch.
		30 bis 40 %	40 bis 50 %		30 bis 40 %	40 bis 50 %				
1	0.1	—	0.094	13.8°	}	0.093	}	}	}	}
2	0.1	—	0.091	13.8						
3	0.15	0.148	0.153	14.6	}	0.148	}	}	}	}
4	0.15	0.148	0.150	14.6						
5	0.2	0.209	0.209	14.6	}	0.210	}	}	}	}
6	0.2	0.210	0.215	14.6						
7	0.25	0.267	0.270	14.6	}	0.269	}	}	}	}
8	0.25	0.270	0.273	14.6						
9	0.3	0.309	0.329	14.6	}	0.321	}	}	}	}
10	0.3	0.333	0.346	14.6						

**VII. Einfluss von Salzen.**

In den folgenden Tabellen wird wie früher die Konzentration der Lösungen hinsichtlich der Salze als Normallösungen angegeben wobei die Äquivalentgewichte der betreffenden Salze der Berechnung zu Grunde gelegt worden sind. Bei der Untersuchung des Einflusses der Sulfate wurde neben dem Salz 0.1-norm. Schwefelsäure angewendet und bei den Chloriden 0.1-norm. Salzsäure. Die Bezeichnungen sind dieselben wie im vorhergehenden Kapitel. Aus dem gleichen Grunde wie vorher sind auch bei den in diesem Kapitel angeführten Versuchsreihen Temperaturkorrekturen nicht vorgenommen worden.

**Tabelle 15.**  
**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler**  
**Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumsulfat.**

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.2	0.132	0.130	16.0	}	}	}
3	0.2	0.128	0.127	16.0			
4	0.6	0.107	0.105	16.0	}	}	}
5	0.6	0.113	0.113	16.0			
6	1.0	0.101	0.100	16.0	}	}	}
7	1.0	0.096	0.094	16.0			
8	1.8	0.085	0.084	16.0	}	}	}
9	1.8	0.085	0.084	16.0			

**Tabelle 16.**

**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Magnesiumsulfat.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.128	0.129	15.0	} 0.130	0.127	{ 0.0896
3	0.5	0.131	0.125	15.0			
4	1.0	0.118	0.116	15.0	} 0.119	0.118	{ 0.0886
5	1.0	0.120	0.120	15.0			
6	1.5	0.114	0.114	15.0	} 0.113	0.113	{ 0.0870
7	1.5	0.112	0.112	15.0			
8	2.0	0.107	0.104	15.0	} 0.108	0.108	{ 0.0892
9	2.0	0.108	0.111	15.0			
10	3.0	0.094	0.097	16.5	} 0.097	0.100	{ 0.0900
11	3.0	0.099	0.103	16.5			

**Tabelle 17.**

**Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Mangansulfat.**

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.147	0.152	15.2	} 0.150	0.152	{ 0.0903
3	0.5	0.152	0.152	15.2			
4	1.0	0.145	0.149	15.2	} 0.143	0.147	{ 0.0904
5	1.0	0.140	0.144	15.2			
6	1.5	0.147	0.152	15.2	} 0.145	0.148	{ 0.0906
7	1.5	0.142	0.144	15.2			
8	2.0	0.132	0.136	15.2	} 0.137	0.137	{ 0.0906
9	2.0	0.141	0.138	15.2			
10	3.0	0.112	0.112	15.0	} 0.121	0.120	{ 0.0904
11	3.0	0.130	0.127	15.0			

Tabelle 18.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Zinksulfat.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.117	0.117	15.2	} 0.116	} 0.121	} 0.0916
3	0.5	0.115	0.125	15.2			
4	1.0	0.093	0.100	15.2	} 0.092	} 0.097	} 0.0912
5	1.0	0.091	0.094	15.2			
6	1.5	0.068	0.070	15.2	} —	} 0.072	} 0.0892
7	1.5	—	0.074	15.2			
8	2.0	0.050	0.054	15.2	0.050	0.054	0.0888
9	3.0	0.040	0.040	15.2	0.040	0.040	0.0880
10	4.0	0.012	0.017	22.0	} 0.015	} 0.019	} 0.0866
11	4.0	0.017	0.020	22.0			

Tabelle 19.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salz säure bei Gegenwart von Chlornatrium.

Nr.	Konz.	Auflösungs- geschwindigkeit		Temp. im Wasser- bade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	0.5	0.095	0.110	15.4	0.095	0.110	0.0878
3	1.0	0.089	0.095	15.4	0.089	0.095	0.0878
4	1.5	0.095	0.100	15.4	0.095	0.100	0.0878
5	2.0	0.150	0.155	16.0	} 0.147	} 0.153	} 0.0900
6	2.0	0.144	0.051	16.0			
7	2.5	0.171	0.174	16.0	} 0.169	} 0.171	} 0.0892
8	2.5	0.167	0.167	16.0			
9	3.0	0.169	0.178	18.0	0.169	0.178	0.0882
10	4.0	0.189	0.197	18.0	0.189	0.197	0.0882

Tabelle 20.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	0.25	0.125	0.137	16.0	} 0.125	0.136	{ 0.0886
3	0.25	0.125	0.134	16.0			
4	0.5	0.111	0.127	16.0	} 0.109	0.126	{ 0.0890
5	0.5	0.107	0.125	16.0			
6	1.0	0.105	0.112	16.0	} 0.107	0.113	{ 0.0886
7	1.0	0.109	0.113	16.0			
8	1.5	0.117	0.127	17.2	} 0.112	0.123	{ 0.0884
9	1.5	0.107	0.118	17.2			
10	2.0	0.149	0.160	17.0	} 0.149	0.157	{ 0.0888
11	2.0	0.148	0.154	17.0			
12	3.0	0.224	0.229	17.0	} 0.223	0.227	{ 0.0882
13	3.0	0.222	0.225	17.0			
14	3.5	0.251	0.244	17.0	} 0.251	0.246	{ 0.0890
15	3.5	0.251	0.247	17.0			

Tabelle 21.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorammonium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	0.5	0.096	0.118	23.5	} 0.098	0.115	{ 0.0866
3	0.5	0.099	0.112	23.5			
4	1.0	0.125	0.135	23.5	} 0.127	0.139	{ 0.0858
5	1.0	0.128	0.142	23.5			
6	2.0	0.183	0.191	23.0	} 0.188	0.196	{ 0.0864
7	2.0	0.193	0.200	23.0			
8	3.0	0.298	0.311	20.0	} 0.305	0.316	{ 0.0868
9	3.0	0.311	0.321	20.0			
10	4.0	0.364	0.373	20.0	} 0.363	0.377	{ 0.0868
11	4.0	0.361	0.381	20.0			

Tabelle 22.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlormagnesium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit			Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl			Gewicht des Zinks
		20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %		20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %	
1	0.0	—	—	—	18.0°	—	0.129	0.131	—
2	0.2	—	0.132	0.144	19.0	}	0.129	0.138	0.0894
3	0.2	—	0.126	0.131	19.0				0.0892
4	0.5	—	0.107	0.121	17.7				0.0886
5	0.5	—	0.103	0.112	17.7				0.0890
6	1.0	—	0.094	0.096	17.7				0.0896
7	1.0	—	0.101	0.107	17.7				0.0892
8	1.5	—	0.120	0.135	17.7				0.0890
9	1.5	—	0.124	0.134	17.7				0.0898
10	2.0	—	0.131	0.141	17.7				0.0906
11	2.0	—	0.130	0.141	17.7				0.0902
12	3.0	—	0.163	0.163	17.0				0.0878
13	3.0	—	0.148	0.150	17.0				0.0878
14	4.0	—	0.175	0.180	19.0				0.0892
15	4.0	—	0.172	0.167	19.0	0.0896			
16	6.0	0.118	0.108	0.105	19.0	} 0.117	0.109	0.104	0.0892
17	6.0	0.115	0.110	0.102	19.0				0.0896
		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %	
18	7.0	0.095	0.090	0.085	19.0	} 0.097	0.091	0.085	0.0896
19	7.0	0.099	0.091	0.085	19.0				0.0892

(Siehe Tabelle 23, S. 243.)

Was die Sulfate betrifft, so scheint ihre Wirkung für verschiedene Salze sehr verschieden zu sein. Von den untersuchten Sulfaten erhöht Mangansulfat bei schwächerer Konzentration etwas die Auflösungsgeschwindigkeit, nicht dagegen bei höherer Konzentration. Die drei anderen Sulfate vermindern stets die Auflösungsgeschwindigkeit und dies um so mehr, je stärker die Konzentration der Salze ist. Die Verminderung ist jedoch nicht proportional der zugesetzten Salzmenge, sondern verhältnismäßig größer für kleine als für große Salz mengen. In einer Mischung von einem Sulfat und Schwefelsäure bilden sich stets, wie OSTWALD<sup>1</sup> gezeigt hat, beträchtliche Mengen von sauren Salzen, wodurch also die Konzentration der Säure geändert wird. Die Verhältnisse werden hier-

<sup>1</sup> Grundriss d. allgem. Chem., S. 348.

Tabelle 23.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorcalcium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit			Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl			Gewicht des Zinks
		20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %		20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %	
1	0.0	—	—	—	18.0°	—	0.129	0.131	—
2	0.25	—	0.123	0.137	18.0	—	0.124	0.139	0.0886
3	0.25	—	0.125	0.140	18.0	—	—	—	0.0890
4	0.5	—	0.108	0.117	17.0	—	0.110	0.117	0.0886
5	0.5	—	0.111	0.117	17.0	—	—	—	0.0886
6	1.0	—	0.111	0.120	18.0	—	0.113	0.123	0.0890
7	1.0	—	0.114	0.125	18.0	—	—	—	0.0890
8	1.5	—	0.129	0.154	18.0	—	0.131	0.154	0.0888
9	1.5	—	0.133	0.154	18.0	—	—	—	0.0888
10	2.0	—	0.163	0.175	17.0	—	0.170	0.184	0.0886
11	2.0	—	0.176	0.193	17.0	—	—	—	0.0886
12	3.0	—	0.223	0.216	17.0	—	0.206	0.202	0.0882
13	3.0	—	0.188	0.188	17.0	—	—	—	0.0876
		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %	
14	4.0	0.191	0.178	0.169	17.5	0.190	0.178	0.171	0.0886
15	4.0	0.188	0.178	0.172	17.5	—	—	—	0.0884
16	6.0	0.176	0.167	0.144	17.5	0.175	0.169	0.143	0.0886
17	6.0	0.173	0.151	0.142	17.5	—	—	—	0.0890

← durch sehr kompliziert, weshalb die eben erwähnten Versuche kaum geeignet sein dürften, eine klare Vorstellung von dem Einfluß zu geben, den die Salze im allgemeinen auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausüben. Bei Mischungen von Chloriden und Salzsäure findet sich dagegen nicht der erwähnte störende Nebenumstand. Bei der Diskussion der Frage, betreffs des Einflusses der Salze auf die Auflösungsgeschwindigkeit, gehe ich daher im Folgenden aus von den von mir gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Chloride. In der folgenden Figur 5 wird auf gleiche Weise wie bei der vorhergehenden Figur der Einfluß der Chloride auf die Auflösungsgeschwindigkeit durch Kurven veranschaulicht. Wie aus den Versuchen hervorgeht, wirken die Chloride in der Weise ein, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration der Salze zuerst langsam sinkt, ein Minimum erreicht und dann verhältnismäßig schnell steigt. Für Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium besteht dies Steigen fort bei allen untersuchten Konzentrationen

der Salze, bei Anwendung von Chlormagnesium und Chlorcalcium wird dagegen ein Maximum erreicht, worauf die Auflösungsgeschwindigkeit abnimmt.

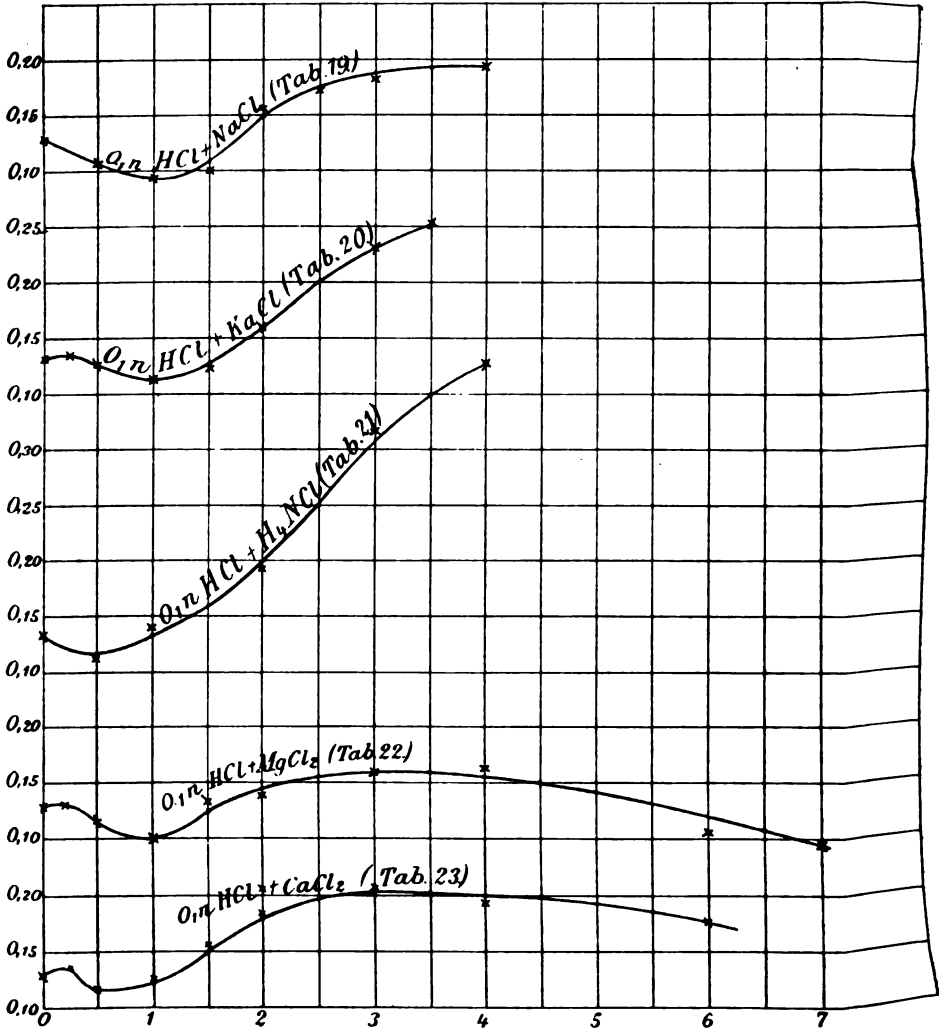


Fig. 5.

### VIII. Verhältnis des elektrischen Leitungsvermögens zur Auflösungsgeschwindigkeit.

Obwohl es unzweifelhaft zu sein scheint, daß — infolge der im gewöhnlichen Zink vorkommenden Verunreinigungen durch an-



dere Metalle — bei der Berührung des Zinks mit einem Elektrolyt galvanische Lokalströme auftreten, so kann man doch diesen Umstand nicht als den einzigen Faktor betrachten, durch den die Auflösungsgeschwindigkeit bedingt wird. Verhielte es sich nämlich so, so müßte ja, wenn Zink derselben Sorte angewandt wird, die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein dem Leitungsvermögen der Lösungsflüssigkeit, was jedoch keineswegs der Fall ist. Da, wie WEEREN<sup>1</sup> gezeigt hat, auch reines Zink ohne Schwierigkeit sich löst, wenn die das Zink umgebende Wasserstoffhülle entfernt wird, so muß die direkte chemische Einwirkung der Säure auf das Zink auch bei der Auflösung von unreinem Zink eine wichtige Rolle spielen. Es ist daher zu vermuten, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von gewöhnlichem Zink in einer Säure theils abhängig ist von der Einwirkung der galvanischen Lokalströme und theils von der direkten chemischen Einwirkung der Säure auf das Zink. Was sonst im allgemeinen als für die Reaktionsgeschwindigkeit geltend befunden worden ist, muß auch bezüglich der chemischen Einwirkung der Säure auf das Zink seine Geltung haben. Nun hat sich, wie ARRHENIUS<sup>2</sup> es vorausgesagt hat, die Reaktionsgeschwindigkeit in allen untersuchten Fällen als proportional dem Leitungsvermögen — oder, besser gesagt, der Anzahl Ionen — der reagierenden Körper erwiesen, was daher mit aller Wahrscheinlichkeit auch hier der Fall sein wird. Geht man also von der Annahme aus, daß die Auflösungsgeschwindigkeit sowohl durch die galvanischen Lokalströme als durch die chemische Einwirkung der Säure auf das Zink bedingt wird, so muß ja eine Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens der Lösungsflüssigkeit auf diese beiden Faktoren einwirken. Wenn  $x$  die Menge des Zinks bedeutet, die gelöst worden ist,  $E$  eine Konstante, die von der elektromotorischen Kraft bei dem von dem Zink und seinen Verunreinigungen gebildeten Element abhängig ist,  $l$  das Leitungsvermögen der Lösung in ihrer Gesamtheit,  $l_1$  das Leitungsvermögen der Säure und  $K$  eine Konstante, die von der chemischen Affinität zwischen der Säure und dem Metall abhängig ist, so kann die Auflösungsgeschwindigkeit in einem gegebenen Augenblick folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{dx}{dt} = E \cdot l + K \cdot l_1 \quad (1)$$

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

<sup>2</sup> *Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl.* 8, Nr. 14, S. 59.

Wenn die Lösungsflüssigkeit nur Säure enthält, so ist  $l = l_1$ , und die Formel erhält das Aussehen:

$$\frac{dx}{dt} = l(E + K).$$

In diesem Falle sollten also die Auflösungsgeschwindigkeiten, wenn sie bei Anwendung verschieden stark konzentrierter Lösungen derselben Säure verglichen werden, proportional sein dem Leitungsvermögen der betreffenden Lösungen. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, in der ich einige von mir gefundene Werte für die Auflösungsgeschwindigkeit und die entsprechenden Werte für das elektrische Leitungsvermögen nach KOHLRAUSCH<sup>1</sup> zusammengestellt habe, wächst jedoch bei steigender Konzentration die Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend schneller, als diese Proportionalität es erfordert.

Tabelle 24.

Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zum elektrischen Leitungsvermögen bei der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Zink.

Konz. der Säure	Salzsäure		Schwefelsäure	
	Auflösungs- geschwindigkeit	Leitungs- vermögen	Auflösungs- geschwindigkeit	Leitungs- vermögen
0.05 n	0.050	$\frac{1}{2} \cdot 3380 \cdot 10^8$	—	$\frac{1}{2} \cdot 2370 \cdot 10^8$
0.1 n	0.130	$1.3290 \cdot 10^8$	0.131	$1.2120 \cdot 10^8$
0.2 n	0.280	$2.3200 \cdot 10^8$	0.264	$2.1990 \cdot 10^8$

Dafs also die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte nicht mit dem übereinstimmen, was man nach der Theorie erwarten sollte, deutet darauf hin, dafs noch andere Umstände als die in Betracht gezogenen auf die Auflösungsgeschwindigkeit einwirken. Wie SPRING und AUBEL<sup>2</sup> gezeigt haben, findet an der Berührungsfläche zwischen dem Metall und der Säure eine bedeutende lokale Erwärmung statt. Da diese Erwärmung nicht notwendigerweise in demselben Augenblick gleich grofs ist für alle Punkte, können Thermoströme entstehen, durch welche die Wirkung der galvanischen Lokalströme vermehrt wird.

<sup>1</sup> Pr. Physik, 8. Aufl., S. 483.

<sup>2</sup> Zeitsch. phys. Chem. 1887, 465.

Da ferner die Konzentration der Zinksalzlösung in der Flüssigkeitsschicht, die das Zink zunächst berührt, infolge der durch die Gasströme bewirkten Umrührung unaufhörlich sich ändert und daher in einem gegebenen Augenblick an verschiedenen Punkten der Zinkoberfläche verschieden sein muß, so können auch hierdurch Potentialdifferenzen auftreten, die ebenfalls dazu beitragen, die Wirkung der galvanischen Lokalströme zu vermehren. Da die Wirkung dieser Thermo- und Konzentrationsströme mit der Konzentration der Säure oder, besser gesagt, mit der Auflösungsgeschwindigkeit wachsen muß, so wird also die Konstante  $E$  in der Formel (1) von der Auflösungsgeschwindigkeit abhängig sein und mit ihr wachsen. Auf diese Weise dürfte der Unterschied zwischen den durch Experiment gefundenen und den von der Theorie geforderten Resultaten zu erklären sein.

Wenn die Einwirkung verschiedener Säuren auf Zink verglichen wird, so muß die Auflösungsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration der Säuren langsamer wachsen für die Säure, bei der der Dissoziationsgrad schneller abnimmt. Die in Tab. 24 angeführten Versuche mit Salz- und Schwefelsäure zeigen bei Vergleichung mit den entsprechenden Werten für das Leitungsvermögen, daß dies wirklich der Fall ist.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Fälle über, wo neben der Säure andere Elektrolyte oder Nichtelektrolyte sich gelöst in der Lösungsflüssigkeit finden, so können offenbar unter solchen Verhältnissen Veränderungen nicht nur im totalen Leitungsvermögen der Lösungsflüssigkeit, sondern auch im Dissoziationsgrad der Säure auftreten. Wenn zu der Lösung eines Elektrolytes ein Nichtelektrolyt hinzugesetzt wird, so wird bekanntlich das Leitungsvermögen dadurch vermindert. ARRHENIUS,<sup>1</sup> der besonders die Frage betreffs des Leitungsvermögens bei Lösungen von Elektrolyten unter Zusatz von Nichtelektrolyten studiert hat, hat gezeigt, daß für stark dissoziierte Elektrolyte der Dissoziationsgrad bei Zusatz von Nichtelektrolyten bis zu 10 % nicht nennenswert sich verändert. Wahrscheinlich ändert sich der Dissoziationsgrad auch bei Zusatz von größeren Mengen Nichtelektrolyte nicht sonderlich stark. In der oben angeführten Formel (1) bleibt also der letztere der beiden rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Ausdrücke nahezu unverändert, wenn Nichtelektrolyte der Lösungsflüssigkeit zugesetzt werden.

<sup>1</sup> *Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl.* 18, I. Nr. 5, S. 18.

während dagegen der Wert des ersten Ausdrucks wegen der Abnahme des Leitungsvermögens sinken muß. In der folgenden Tabelle finden sich die für die Auflösungsgeschwindigkeit in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Äthylalkohol gefundenen Werte zusammengestellt mit den von mir gemessenen entsprechenden Werten für das Leitungsvermögen.

Tabelle 25.

Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zum elektrischen Leitungsvermögen bei der Einwirkung von 0.1-normaler Schwefelsäure auf Zink bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Konzentration des Äthylalkohols	Auflösungsgeschwindigkeit 40—50 %	Leitungsvermögen
0.0 n	0.131	0.221
1.0 n	0.093	0.190
2.0 n	0.078	0.155
3.0 n	0.057	0.131
4.0 n	0.038	0.111
5.0 n	0.030	0.095

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Auflösungsgeschwindigkeit und das elektrische Leitungsvermögen sich nicht auf gleiche Weise verändern. Erstere nimmt bedeutend schneller ab als letztere. Die Verminderung des Wertes für den Ausdruck  $E.l$  in der Formel (1), die eintritt, wenn Nichtelektrolyte sich in der Lösungsflüssigkeit vorfinden, scheint nicht genügend zu sein, um die große Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit zu erklären. Dagegen dürfte auch hier das Vorhandensein von Thermo- und Konzentrationsströmen die Abweichung erklären können, da die Wirksamkeit dieser Ströme mit der Auflösungsgeschwindigkeit abnimmt. Auf diese Weise muß eine Abweichung von dem von der Theorie geforderten Werte entstehen und zwar nach derselben Richtung hin, wie die durch Experiment gefundenen Werte sie zeigen.

Wenn neben der Säure ein Salz sich in der Lösungsflüssigkeit gelöst findet, so gestalten sich die Verhältnisse anders. Der Zusatz von Salz zu einer Säurelösung vermindert den Dissoziationsgrad der Säure, was aus ARRHENIUS' Untersuchungen betreffs des elektrischen Leitungsvermögens von Mischungen<sup>1</sup> hervorgeht. Gleichzeitig hier-

<sup>1</sup> *Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl.* 12, I. Nr. 5.

mit wächst das Leitungsvermögen der gesamten Lösung. Von den in der obigen Formel vorkommenden Ausdrücken  $E.l$  und  $K.l_1$  wird also der erste bei steigender Konzentration des Salzes nach einem Maximum hin wachsen, das ungefähr mit dem Punkte zusammenfällt, wo die Salzlösung ihr Maximum des Leitungsvermögens hat. Der zweite Ausdruck wird dagegen mit steigendem Salzgehalt unaufhörlich sinken. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist also in diesem Falle das Resultat der Wirkung zweier Faktoren, von denen der eine mit steigender Konzentration des Salzes wächst, der andere dagegen abnimmt. Bei Betrachtung der in Fig. 5 gegebenen Kurve für den Einfluss der Chloride auf die Auflösungsgeschwindigkeit sieht man, dass dies Ergebnis theoretischer Überlegung sich mit den gefundenen Resultaten vereinigen lässt.

In der folgenden Tabelle finden sich die von mir gefundenen Resultate bezüglich der Lösung von Zink in Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalium zusammengestellt mit den aus KOHLRAUSCH's<sup>1</sup> Tabellen berechneten Werten für das Leitungsvermögen der Säure, des Salzes und der gesamten Lösung.

Tabelle 26.

Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zum elektrischen Leitungsvermögen, wenn Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalium gelöst wird.

Konz. des Salzes	Beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit 40—50 %	Leitungsvermögen der Säure	Leitungsvermögen des Salzes	Leitungsvermögen der Lösung
0.0 n	0.131	0.324	—	0.324
0.25 n	0.136	0.307	0.245	0.552
0.5 n	0.126	0.297	0.464	0.761
1.0 n	0.113	0.271	0.911	1.182
1.5 n	0.123	0.245	1.320	1.565
2.0 n	0.157	0.224	1.714	1.938
3.0 n	0.227	0.197	2.460	2.657
3.5 n	0.246	0.180	2.770	2.950

Bei steigender Konzentration der Salzlösung muss der Ausdruck  $K.l_1$  in der Gleichung (1) immer kleiner und kleiner werden und kann bei starken Salzlösungen — praktisch genommen — nur

<sup>1</sup> Wied. Ann. 26 (1885), 195.

von geringer Bedeutung im Vergleich mit dem Ausdruck *E.l* sein. In einer Salzlösung spielt jedoch die Gegenwart der Säure eine sehr wichtige Rolle, denn wenn infolge der galvanischen Lokalströme Kationen an den elektronegativen Verunreinigungen im Zink ausgeschieden werden, so wird die Polarisation dadurch aufgehoben, daß bei Gegenwart von Säure das Salz sich wiederbildet, und der elektrolytische Prozess kann auf diese Weise fortgehen. Die Polarisation muß daher als die Ursache dafür angesehen werden, daß Zink — wie aus A. J. C. SNYDERS'<sup>1</sup> Untersuchungen hervorgeht — sich in gewöhnlichen Salzlösungen so äußerst langsam auflöst.

Das Leitungsvermögen wächst mit steigender Konzentration un-  
abgebrochen bei Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlor-  
ammonium, erreicht dagegen für Chlorcalcium und Chlormagnesium  
ungefähr bei einer Konzentration von 25 % ein Maximum. Dasselbe  
Verhalten zeigen auch die von mir für diese Salze gefundenen  
Kurven (Fig. 5), obwohl das Maximum für  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  etwas  
früher eintritt, als man auf Grund des Leitungsvermögens erwarten  
sollte. Wie schon erwähnt, verschiebt sich aber das Maximum der  
Auflösungskurven bei Anwendung von starken Salzlösungen recht  
bedeutend, was offenbar eine Komplikation mit sich führt, die die  
hierbei gefundenen Resultate nicht streng vergleichbar macht. Diese  
Verschiebung giebt indessen eine Stütze für meine obige Annahme  
ab, denn wenn die direkte chemische Einwirkung der Säure bei  
Anwendung starker Salzlösungen keine nennenswerte Rolle spielt, so  
müssen die galvanischen Lokalströme, welche nicht in demselben  
Grade von der Größe der Oberfläche abhängen wie die chemische  
Einwirkung der Säure, um so kräftiger wirken, je weniger Zinksalz  
die Lösung enthält und je mehr Säure sich disponibel findet zur  
Aufhebung der Polarisation. Folglich muß auch die Auflösungs-  
geschwindigkeit früher ihr Maximum erreichen, als wenn schwache  
Salzlösung angewandt wird, in welchem Falle die Auflösungs-  
geschwindigkeit in höherem Grade abhängt von der direkten chemi-  
schen Einwirkung der Säure, die ihrerseits durch die Größe und  
Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt wird.

Es dürfte hier auch angebracht sein, an das Verhalten der In-  
duktionszeit zu erinnern, wenn die Lösungsflüssigkeit Chloride ent-  
hält. Die Induktionszeit wird nämlich unter solchen Verhältnissen  
stets vermindert, und dies unabhängig davon, ob die Maximalauf-

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 78, 936.

lösungsgeschwindigkeit gröfser oder kleiner wird als bei Anwendung von Säure allein. Je mehr Salz die Lösung enthält, um so kürzer wird auch die Induktionszeit. Dies deutet darauf hin, dafs während der Induktionszeit die Reaktion hauptsächlich von den galvanischen Lokalströmen abhängt und dafs die direkte Einwirkung der Säure auf das Zink sich erst geltend zu machen beginnt, wenn die Oberfläche infolge der elektrolytischen Prozesse, die an derselben vor sich gehen, uneben geworden ist. Die Verunreinigungen im Zink befördern also mittelbar den direkten Angriff der Säure auf das Zink dadurch, dafs die auftretenden galvanischen Lokalströme die Beschaffenheit der Oberfläche verändern.

### IX. Schlufsübersicht.

Aus den Untersuchungen, über die ich nunmehr berichtet, geht **hervor:**

1. dafs bei der Auflösung von Zink in stark verdünnter Säure **zwei** Perioden unterschieden werden können. Während der ersten, **der** sog. Induktionsperiode, werden an der Oberfläche Wasserstoffblasen gebildet, die infolge der Langsamkeit, mit der sie sich **ab-**lösen, die direkte Berührung des Metalls mit der Säure in hohem **Grade** verhindern, weswegen während dieser Periode nur ein **un-**bedeutender Teil des Zinks gelöst wird. Während der andern **Periode**, der eigentlichen Auflösungsperiode, wächst die Auflösungs-**g**eschwindigkeit ziemlich schnell bis zu einem Maximum, worauf sie **sich** ziemlich lange nahezu konstant hält und dann langsam sinkt, **um** schliesslich Null zu werden. Dieses Maximum ist bei **Tempe-**raturen, die nur um wenige Grade von einander entfernt sind, **un-**gefähr an derselben Stelle der Lösungskurve gelegen, trifft aber bei **grö-**fseren Temperaturunterschieden früher ein bei niedrigeren und **spä-**ter bei höheren Temperaturen. Früher trifft auch das Maximum **ein**, wenn neben der Säure sich Chloride in gröfserer Menge in der **Lösungs-**flüssigkeit vorfinden;

2. dafs die Auflösungsgeschwindigkeit wahrscheinlich durch **zwei** Faktoren bedingt wird, nämlich teils durch elektrische Lokal-**strö-**me, teils durch die direkte chemische Einwirkung der Säure auf **das** Zink. Wenn die Zusammensetzung der Lösungsflüssigkeit **ver-**ändert wird, so wird die Auflösung des Zinks beschleunigt oder **verzögert**, je nachdem die Veränderung die Wirksamkeit dieser **beiden** Faktoren erhöht oder vermindert;

# Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden.

Von

G. BODMAN.

Mit 4 Figuren im Text.

## I. Einleitung.

Der Isomorphiebegriff wurde in der chemischen Litteratur von MITSCHERLICH eingeführt, der dazu von seinen Untersuchungen über die Kalium- und Ammoniumsalze der Phosphor- und Arsensäuren — vom Typus  $MH_2RO_4$  — veranlasst wurde. Dabei fand er, daß diese Salze sowohl krystallographisch übereinstimmend waren, wie sie auch Mischungskristalle geben konnten, ohne daß darum diese Mischungskristalle nach ihrer molekularen Zusammensetzung konstant wären.

Nach dieser Entdeckung hat sich eine große Reihe Forscher mit dem Isomorphiekapitel beschäftigt und ist dabei allmählich zu dem Resultate gekommen, daß analoge Verbindungen chemisch nahestehender Grundstoffe im allgemeinen isomorph sind. Den Isomorphiebegriff weiter ausdehnend nennt man zuweilen auch solche nahestehende Elemente isomorph.

So sagt man z. B. daß

S, Se, Cr und Mn	in den Salzen	$K_2R^{VI}O_4$
Cl und Mn	„ „ „	$KR^{VII}O_4$
Cl und N	„ „ „	$KR^VO_3$
Ag und Na	„ „ „	$MNO_3$
K, Rb, Cs	in den meisten analogen Verbindungen	
Ca, Ba, Sr	„ „ „ „ „	„

isomorph sind.

Von den Stellungen der Elemente im Schema MENDELEJEFF' ~~—~~  
das ja — man kann so sagen — jeden Grundstoff charakterisier~~e~~.



kann man schliessen, wo man Isomorphie oder nicht erwarten kann. Bekanntlich existiert eine unzweifelhafte Isomorphie zwischen den Salzen des einwertigen Thalliums und den entsprechenden Verbindungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums; so auch zwischen den Salzen von zweiwertigem Blei und von Calcium, Strontium und Barium.

Von den Plätzen des Thalliums und des Bleis im Schema kann durch Analogie leicht die Konsequenz gezogen werden, daß Wismut in seinen Verbindungen mit den Salzen von Scandium, Yttrium und Lanthan sich isomorph verhalten muß.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. T. CLEVE, der die oben genannten Analogien angezeigt hat, bin ich seit einigen Jahren damit beschäftigt, eine solche eventuelle Isomorphie festzustellen. Wie indessen durch die krystallographischen Untersuchungen von H. TOPSÖE<sup>1</sup> und ferner aus ihrer Übereinstimmung in chemischer Hinsicht und durch die Arbeiten O. PETERSON's<sup>2</sup> über die Molekularvolumina anzunehmen ist, bilden die seltenen Erden unter sich eine große isomorphe Reihe, weshalb ich aufser Yttrium und Lanthan — von den drei erstgenannten — auch Didym in Arbeit genommen habe und ich werde möglicherweise ebenso das dreiwertige Cerium und Praseodym, in Rücksicht auf deren event. Isomorphie mit Wismut, künftighin studieren.

Der Isomorphiebegriff ist aber verschiedenerweise definiert worden. So fordert MITSCHERLICH, daß zwei Körper — um isomorph zu sein —

1. Übereinstimmung in chemischer Zusammensetzung zeigen,
2. Übereinstimmung in krystallographischer Hinsicht zeigen und
3. Mischkrystalle von variierender Zusammensetzung zu geben vermögen.

Wie J. W. RETGERS in einer<sup>3</sup> von seinen Abhandlungen über Isomorphie hervorhebt, ist aber diese Definition zu eng. Auch hat man den drei oben angeführten Bedingungen verschiedene Bedeutung beilegen wollen. Während einige Forscher das Hauptgewicht auf

<sup>1</sup> H. TOPSÖE, Beiträge zur krystallographischen Kenntnis der Salze der sogenannten seltenen Erdmetalle. Stockholm 1874.

<sup>2</sup> O. PETERSON, Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen isomorpher Salze II. Upsala 1876.

<sup>3</sup> Zeitschr. phys. Chem. 3, 548.

die chemische Übereinstimmung gelegt haben, sind dagegen andere der Ansicht gewesen, daß die krystallographische Gleichmässigkeit die wesentlichste sei.

RETGERS selbst endlich hält sich streng an die dritte Bedingung, meint jedoch, daß diese an und für sich nicht völlig zulänglich sei, sondern verlangt außerdem, daß man bei Feststellung möglicher Isomorphie sich auch an den physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle halten muß.

Und es stellt RETGERS, indem er sich an die Untersuchungen von DUFET, WYROUBOFF, BODLÄNDER und SCHUSTER anlehnt, folgenden Satz auf:

„Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden.“

Die vier letztgenannten Forscher hatten die Proportionalität zwischen chemischer Zusammensetzung und einigen optischen Eigenschaften: Brechungsindex, optische Axenwinkel und Auslöschwinkel festgestellt. RETGERS seinerseits schlägt das spezifische Gewicht als eine ganz anwendbare und leicht zu ermittelnde physikalische Eigenschaft vor, die bei Feststellung von Isomorphie zweier Körper vorteilhaft zur Anwendung kommen kann.

In Zeitschr. für physikal. Chemie III, S. 507 erwägt RETGERS die Frage, wie man am besten die chemische Zusammensetzung ausdrücken soll, ob man sich des Masses in Volumprozenten, Gewichtsprozenten oder Molekularprozenten bedienen soll. Er findet dabei, daß die Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und spezifischem Gewicht im ersteren Falle durch eine gerade Linie, im zweiten und dritten durch eine Hyperbel Ausdruck erhält.

- Wenn man dagegen, anstatt des spezifischen Gewichtes, dessen reziproken Wert, das sogen. spezifische Volumen anwendet, findet man die Beziehung zwischen Gewichtsprozent und spezifischem Volumen durch eine gerade Linie ausgedrückt. Man kann daher am einfachsten entweder das spezifische Gewicht der Mischkrystalle mit ihrer chemischen Zusammensetzung in Volumprozenten ausgedrückt, oder auch ihr spezifisches Volumen mit der Zusammensetzung in Gewichtsprozenten ausgedrückt vergleichen. Da man im ersten Falle, um die Volumprocente zu ermitteln, die spezifischen Gewichte beider Komponenten kennen muß, ist diese Vergleichungs-

art unmöglich, sobald der eine Bestandteil in reinem Zustand labil<sup>1</sup> und dann das spezifische Gewicht unbekannt ist. Andererseits ist es ja eine gewöhnliche Ausdrucksweise bei Analyseaufgaben in Gewichtsprozenten zu rechnen und ich habe daher wie **REITZERS** die letztere, also: Gewichtsprocente mit dem spezifischen Volumen verglichen, angewendet.

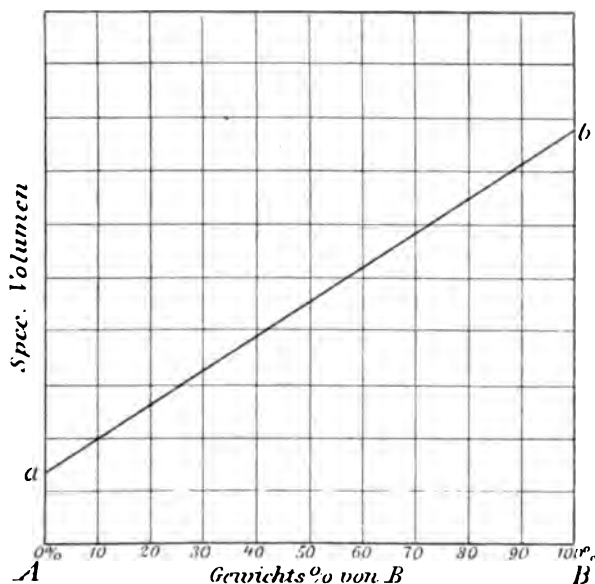


Fig. 1.

Der Zusammenhang dieser Größen bei den Mischkrystallen zweier Körper soll dann durch eine gerade Linie repräsentiert werden.

Oder: Wenn zwei Substanzen *A* und *B* mit den spezifischen Volumina *a* und *b* isomorph sind und man in rechtwinkligen Koordinaten an die Abscissen die Zusammensetzung der Mischkrystalle in Gewichtsprozenten ausgedrückt und an die Ordinate ihre spezifische Volumina absetzt (Fig. 1), so soll man mit Hilfe der Linie, die ja die Lagen der reinen Komponenten im genannten Koordinatensystem vereinigt, auf die Zusammensetzung eines gegebenen Misch-

<sup>1</sup> Damit, daß die eine Komponente labil ist, meine ich, daß sie nur in Mischkrystallen existenzfähig ist, z. B.  $\text{CuSO}_4 + 7\text{aq}$  ist nur bekannt in Mischung mit  $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$  und nenne ich daher diese Modifikation des Kupfersulfats labil.

krystalles, dessen spezifisches Volumen man kennt, schliessen können und vice versa.

Es ist in Anlehnung zu dieser Auffassung **REYERS** von dem Isomorphiebegriffe, daß ich bei meinen Arbeiten teils Mischkrystalle von Salzen des Wismuts und der seltenen Erden darzustellen versucht habe, teils daß die spezifischen Gewichte dieser Krystalle wirklich in gesetzmässiger Abhängigkeit zur chemischen Zusammensetzung stehen.

## 2. Das Versuchsmaterial.

Das Wismutmaterial war das im Handel gewöhnliche, welches durch Fällung als anhydrobasisches Nitrat weiter gereinigt wurde.

Das Yttriumoxyd von Ceriterden durch wiederholte Fällungen mit Kaliumsulfat gereinigt, war nicht völlig weifs, sondern zeigte eine schwach gelbliche Färbung. Jedoch konnte ich dasselbe für meine Arbeiten als rein genug ansehen. Das Atomgewicht wurde auf gewöhnliche Art aus der Berechnung zwischen Oxyd und Sulfat zu 91.5 bestimmt.

	Oxyd	Sulfat	Atomgew.
1.	0.4881	0.8928	91.45
2.	0.5929	1.2093	91.66
3.	0.4062	0.8286	91.43
			Mittel = 91.5

Das Lanthanoxyd war fast rein weifs und von einer ganz hinlänglichen Reinheit. Das Atomgewicht wurde wie bei dem Yttriummaterial ermittelt.

	Oxyd	Sulfat	Atomgew.
1.	0.4038	0.7013	139.0
2.	0.4408	0.7660	138.7
3.	0.4467	0.7758	138.9
			Mittel = 138.9

Das Didymmaterial enthielt ein wenig Praseodym, was aus der Farbe des Oxyds (blaugrau mit schwach braunem Anstrich) hervorging. Das von **CLEVE** bestimmte Atomgewicht 142.3 ist bei der Berechnung der Analysen benutzt.

Übrigens sind bei den Analysenberechnungen folgende Atomgewichte gebraucht, wie sie im „Bericht der Kommission für Festsetzung der Atomgewichte“ angegeben sind:<sup>1</sup>

O = 16; H = 1.01; N = 14.04; S = 32.06; Bi = 208.5.

### 3. Arbeitsmethoden.

Da bei dem Analysieren der Mischkrystalle mit verschiedenen Erden die Methode eine gleichartige ist, scheint es mir passend, dieselbe hier im Zusammenhang zu besprechen.

Die Salze, womit ich gearbeitet habe, sind sowohl Nitate wie auch Sulfate gewesen. Die Krystalle wurden, nachdem sie aus der Mutterlauge aufgenommen waren, zwischen Fliespapiere gepresst, nach diesem ersten Trocknen aber nicht direkt zur Analyse eingewogen, sondern bis auf weiteres unter Benzol aufbewahrt. Um die möglichst erreichbare Garantie, daß eine gegebene Krystallfraktion einheitlich wäre, zu haben, trennte ich jede Fraktion in einer Mischung von Bromoform (spez. Gew. = 2.87) und Benzol (spez. Gew. = 0.88), insofern natürlich das spezifische Gewicht der Mischkrystalle 2.87 nicht überstieg. Erst als ich durch dieses Verfahren ein Material von konstantem spezifischen Gewichte dargestellt, analysierte ich dasselbe.

Was die Nitate anbetrifft, so wurden sie vorsichtig erwärmt und alsdann in Oxyd übergeführt. Nachdem die Oxyde in möglichst wenig Salpetersäure gelöst worden waren, wurde Schwefelwasserstoffgas während ca. einer Stunde eingeleitet. Das Wismut wurde so als Sulfid gefällt, das durch die langwierige Einwirkung des Schwefelwasserstoffs sich zusammenballte und daher rasch filtrieren liefs. Der Niederschlag wurde auf gewogenem Filter aufgenommen, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Die Filtrate wurden alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, worauf der Rückstand, der aus Salzen der seltenen Erde bestand, in Wasser gelöst und dann mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat in geringem Überschuß gefällt wurde. Nachdem das Oxalat filtriert, getrocknet und geglüht war, wurde die Erde als Oxyd gewogen und bestimmt.

Die Sulfatkrystalle wurden bei der Analyse einer gleichartigen Behandlung, wie die Nitate, unterworfen und nach dem Einwiegen

<sup>1</sup> *Ber deutsch. chem. Ges.* 31 (1899), 2761.

bei + 350° C. getrocknet und hierauf wieder gewogen. Solcherart erhielt ich das Gewicht der Summe der wasserfreien Sulfate. Diese Sulfate wurden darauf in Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert war, gelöst und dann Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Die Art der Analyse war alsdann dieselbe wie bei den Nitraten. Wismut wurde als Sulfid, die seltenen Erdmetalle als Oxyde gewogen. Zuweilen wurden indessen diese Erdoxyde in wasserfreie Sulfate übergeführt und dann als solche gewogen. Die letzterwähnte Methode habe ich nur bei der Bestimmung des Didyms benutzt und dabei nur zu dem Zwecke, dadurch eine gewisse Kontrolle zu gewinnen. Die Vergleichung zwischen dem gewogenen Sulfat und dem gewogenen Oxyd zeigt — wie man erwarten konnte — eine gute Übereinstimmung und habe ich daher in meinen Analyse-  
resultaten nur das Gewicht des Oxyds aufgenommen. Bei einigen Analysen unterliefs ich es, das Wismutsulfid zu wägen, da man ja leicht den Wismutgehalt ermitteln kann: bei den Nitraten aus der Differenz der Oxydsumme von dem Erdoxyd, bei den Sulfaten aus der Sulfatsumme und dem gewogenen Erdoxyd. Es zeigte sich — wie zu erwarten war — daß der derart berechnete Wismutgehalt mit der durch Wägung des Sulfids ermittelten ganz befriedigende Übereinstimmung zeigte. Daher habe ich die direkte Wägung des Wismutsulfids nur als Kontrolle aufgefaßt und bei der Berechnung der Analysen stets den aus obengenannten Differenzen ermittelten Wismutgehalt benutzt. Als Folge dieser Berechnungsart habe ich es nicht für nötig gehalten, in die Analysentabellen das Gewicht des Wismutsulfids einzureihen.

---

Das spezifische Gewicht der Mischkrystalle ermittelte ich durch Wägung derselben zuerst in Luft und alsdann in einem Benzole, dessen spezifisches Gewicht<sup>1</sup> ich vorher bestimmt hatte. Außer dieser Methode habe ich auch eine andere angewendet, nämlich bei den Krystallen dessen spezifisches Gewicht kleiner als 2.87, das spezifische Gewicht des Bromoforms, war. Bromoform zeigt nämlich eine sehr niedrige Viskosität und ist daher passend, in Mischung mit Benzol, zur Anwendung bei Bestimmungen spezifischer Gewichte gemäß der von RETGERS angegebenen Methode. Man mischt Benzol und Bromoform in solchen Verhältnissen zusammen, daß der zur Untersuchung kommende Krystall in der Flüssigkeit

---

<sup>1</sup> 0.8842 - (t - 15°) · 0.0010.

schwebt. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit wird alsdann entweder durch Wägung von einem Senkkörper in derselben mit bekanntem spezifischen Gewicht und bekanntem Gewicht in Luft oder nach demselben Prinzip vermittelt einer WESTPHAL'schen Wage ermittelt. Diese letztere Methode mit WESTPHAL'scher Wage ist jedoch nicht ganz befriedigend, da die benutzte Wage nur bei  $15^{\circ}$  anwendbar ist, eine Temperatur, die bei der Zusammenmischung sehr leicht überschritten wird.

#### 4. Analyseresultate.

Wie oben besprochen, habe ich meine Untersuchungen auf die Nitrats und die Sulfate beschränkt und ich werde meine Darlegung der Resultate mit den Nitratmischkrystallen anfangen.

##### a) Nitrate.

Von jedem Erdmetalle wurden Nitratlösungen von verschiedener Zusammensetzung betreffs der Proportionalität der Mengen von Erdmetallnitraten und Wismutnitrat bereitet. Die Lösungen wurden zum Abdampfen bald freiwilliger Verdampfung überlassen, bald, da dieses ganz langsam ging, in den Exsikkator gestellt. Je nachdem die Krystalle anschossen, wurden sie in Fraktionen zum Analysieren und zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes aufgenommen. Besonders will ich erwähnen, daß ich stets im Auge behalten habe, mit möglichst großen Mutterlaugen zu arbeiten, damit nicht während des Krystallwachstums die Zusammensetzung der Mutterlauge allzu sehr sich verändere.

##### Didym.

Aus den Mischungen von Wismutnitrat mit Didymnitrat wurden zwei verschiedene Arten von Mischkrystallen erhalten, je nachdem das Wismut- oder das Didymnitrat vorherrschend war.

Die erste Serie bestand aus stark didymgefärbten, großen, wasserhellen Säulen, die sich zwar an der Luft hielten, obschon in ihnen gar nicht wenig Wismut enthalten war, aber anstatt dessen die gewöhnlichen Eigenschaften der Erdmetallnitrats zeigten, aus feuchter Luft Wasser anzuziehen. Die Analyseresultate bei dieser Serie sind in Tab. 1 dargelegt. In den drei ersten Spalten sind die Gewichtsangaben verzeichnet, aus welchen die in folgenden Reihen angeführte chemische Zusammensetzung berechnet ist.

# Tabellle 1.



Nr.	Substanz	Oxyde	D <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	Prozent Zusammensetzung		Mol. Zusammensetzung				Mittel	
				Oxyde in %	D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> in %	D <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	D <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		D <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1	0.5111	0.2189		42.88							2.480
2	1.2773	0.5417	0.2866	42.41	18.52	36.58	40.55	22.87	1.08	12.85	2.474
3	0.8075	0.3407	0.1594	42.19	19.14	38.98	38.10	22.92	1.23	13.82	2.468
4	0.2581	0.1079		41.80							2.420
5	0.2777	0.1143		41.16							2.371
6	0.5109	0.2102		41.14							2.381
7	0.8528	0.3491	0.2161	40.94	25.34	50.04	26.48	23.48	2.27	19.42	2.403
8	0.6436	0.2629	0.1744	40.85	27.10	53.51	28.34	23.15	2.76	21.72	2.387
9	0.5162	0.2106	0.1378	40.80	26.70	52.73	28.93	23.34	2.65	21.36	2.390
10	0.6446	0.2628	0.1750	40.77	27.15	53.64	28.12	23.24	2.79	22.02	2.386
11	0.7305	0.2971		40.67							2.340
12	0.5982	0.2370	0.1749	39.35	29.48	58.22	17.77	24.01	3.94	29.57	2.348
13	0.6294	0.2507		39.82							2.351
14	0.3011	0.1196		39.72							2.351
15	0.4169	0.1623		38.98							2.296

# Tabellle 2.

(B<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 5 aq.

Nr.	Substanz	Oxyde	D <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	Prozent Zusammensetzung		Mol. Zusammensetzung				Mittel					
				Oxyde in %	D <sub>1</sub> O <sub>3</sub> in %	D <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	D <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		B <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	0.5631	0.2683		47.65							2.813				
2	0.8198	0.3866	0.0386	47.16	4.71	9.30	72.06	18.64	1	6.43	36.5	4.9	2.780	2.781	2.780
3	0.9484	0.4471		47.14									2.773	2.778	2.776
4	0.3565	0.1665		46.69											2.769
5	0.3877	0.1808	0.0253	46.63	6.53	12.89	68.06	19.05	1	4.89	26.9	5.1			
6	0.3877	0.1808	0.0253	46.63	6.53	12.89	68.06	19.05	1	4.89	26.9	5.1			
7	0.38635	0.3986	0.0607	46.16	7.03	13.88	66.41	19.71	1	3.99	25.9	5.2	2.697	2.703	2.700



Betreffs des spezifischen Gewichtes ist zu bemerken, daß es, sobald es nur mit einem einzigen Wert angegeben ist, vermittelt der Schwebemethode, anderfalls dagegen durch Wägung in Benzol und in Luft erhalten ist.<sup>1</sup> Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist es mir gelungen, Mischkrystalle von recht wechselnder Zusammensetzung darzustellen, ohne daß ihre wechselbare Formel deswegen auf die Existenz eines Doppelsalzes hinzudeuten scheinen. Gleichzeitig mit einer Änderung in dem Oxydgehalte von 38.9% zu 42.8% variiert das spezifische Gewicht von 2.296—2.480.

Weiterhin werde ich in einer Abteilung für sich den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung berühren, die von RETGERS als Kennzeichen der Isomorphie aufgestellt ist.

Wie Tab. 1 zeigt, ist in diesen sämtlichen Mischkrystallen das Didymnitrat molekular vorherrschend, weshalb man erwarten kann, daß sie auch den Wassergehalt des Didymnitrats haben werden. Daß dies auch der Fall ist, geht unzweifelhaft aus den Analysen hervor, und es können daher diese Mischkrystalle bequem in Form der allgemeinen Formel:



geschrieben werden.

Die zweite Art der Mischkrystalle von Wismutnitrat und Didymnitrat waren nur sehr schwach didymfarbene und recht unbeständige Körper, besonders in feuchter Luft, in der sie sehr rasch matte Flächen bekamen. In Tab. 2 sind die Resultate betreffs dieser Art von Krystallen angegeben. Wismut zeigt sich in denselben vorherrschend, weshalb auch diese Mischkrystalle sämtlich den Wassergehalt des Wismutnitrats haben.

Während der Oxydgehalt von 46.16% zu 47.65% variiert, wechselt das spezifische Gewicht von 2.700 zu 2.813. Auf Grund des Wassergehaltes können diese sämtlichen Krystalle zum Typus



gerechnet werden.

#### Lanthan.

Bei den Versuchen mit Wismut- und Lanthannitrat habe ich wie bei den Didymnitraten Mischkrystalle zweier Arten bekommen.

<sup>1</sup> Dieses gilt für sämtliche Angaben des spezifischen Gewichtes auch in folgenden Tabellen.

Die erste Serie mit überwiegendem Gehalt an Wismutnitrat zeigt eine Variation von 47.37—47.82 % Oxyd oder nach eine andere Masse, von 21—55 Moleküle Wismutnitrat auf 1 Molekül Lanthannitrat. Diese sämtliche hatten das Aussehen und den Wassergehalt des Wismutnitrats. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, habe ich jedoch aus einem älteren aber nicht ganz so reinen Lanthanmaterial Krystalle hergestellt mit ein wenig kleinerem Oxydgehalt, 47.18 %, und damit zusammenhängendem kleineren Wismutgehalt: 12.6 Mol. Wismutnitrat per 1 Mol. Lanthannitrat.

Das spezifische Gewicht dieser Mischkrystalle unterscheidet sich nur wenig von dem des reinen Wismutnitrats. Während ich diese Krystalle unter der Formel



einschalte, möchte ich dagegen zum zweiten Typus



die Krystallfraktion, die die letzte bei Tab. 3 ist, fügen. Diese Krystalle enthalten vorherrschend Lanthannitrat und erweisen sich, wie dieses, als ein Nitrat mit 6 Mol. Krystallwasser.

#### Yttrium.

Betreffend die Nitrate von Yttrium und Wismut will ich nur beiläufig erwähnen, dafs ich von demselben eine nicht geringe Menge Fraktionen dargestellt habe, jedoch nur aus einem älteren Yttriummaterial, das bei Atomgewichtsbestimmung das Atomgewicht 95.5 (also viel zu hoch) ergab. Ich sehe mich daher nicht befugt, die Resultate hier ausführlich tabellarisch wiederzugeben, möchte aber die Grenzwerte anführen.

Unter Mischkrystallen mit vorherrschendem Wismutnitrat habe ich solche mit einem Oxydgehalt variierend von 47.65% bis 43.59 % und entsprechenden spezifischen Gewichten zwischen 2.816 und 2.653 bekommen.

In der Serie mit überwiegendem Yttriumnitrat ist der Oxydgehalt zwischen 35.63 % und 32.76 % gefunden worden; die spezifischen Gewichte variierten gleichzeitig von 2.286 bis 2.152.

#### b) Sulfate.

In Analogie mit der Arbeitsmethode bei den Nitraten wurden auch bei den Sulfaten Lösungen verschiedener Zusammensetzungen dargestellt, um daraus Mischkrystalle mit wechselnder Zusammen-

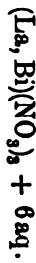
Tabelle 3.



Nr. Substanz	Oxyde $\text{La}_2\text{O}_3$	Oxyde $\text{La}_2\text{O}_3$ in %	Prozent. Zusammensetzung			Mol. Zusammensetzung			Mittel			
			$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$\text{H}_2\text{O}$				
		in %				pro Mol.	Spez. Gew.					
1	0.6399	0.8019	0.0158	47.18	2.47	4.91	75.38	19.21	1	12.62	70.0	5.1
2	0.5046	0.2884	0.0120	47.25	2.38	4.73	76.16	19.11	1	19.14	72.9	5.1
3	0.6090	0.2905		47.78								
4	0.2699	0.1278		47.37								
	0.2126		0.0038		1.55	3.10	77.77	19.13	1	20.7	111	5.1
5	0.3808	0.1813		47.67								
	0.3508	0.1672		47.67								
6	0.4514	0.2149	0.0062	47.61	1.35	2.70	78.29	19.01	1	23.9	127	5.1
7	0.3270	0.1559	0.0042	47.68	1.27	2.54	78.74	18.72	1	25.5	133	5.2
8	0.4413	0.2109	0.0040	47.79	0.90	1.81	79.37	18.62	1	36.2	186	5.0
9	0.3839	0.1836		47.52								
	0.4646		0.0028		0.60	1.20	80.14	18.66	1	54.9	280	5.0

Ältere Material

Tabelle 3 (Fortsetzung).



Nr.	Substanz	Oxyde	Prozent Zusammensetzung		Mol. Zusammensetzung		Mol. H <sub>2</sub> O pro Mol. Nitrate	Spez. Gew.					
			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in %	Oxyde La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in %	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> O	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O			
1	0.4623	0.1748	0.1706	37.81	36.91	73.63	1.32	25.05	67.01	1	416	6.0	2.367

Tabelle 4.



Nr.	Substanz	wasserfreie Sulfate	Prozent. Zusammensetzung				Mol. Zusammensetzung				Mol. H <sub>2</sub> O pro Mol. Sulfate	Spez. Gew.	Mittel
			Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Di <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Di <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O				
2	0.1215	0.0982	0.0849	49.13	31.69	19.18	1.90	1	23.7	8.1	3.067	3.067	
3	0.4262	0.3446	0.1417	57.39	23.47	19.14	3.01	1	31.9	8.0	2.885	2.885	
4	0.3137	0.2539	0.1334	73.48	7.46	19.06	12.1	1	100	7.6	2.893	2.893	
5	0.2527	0.2037	0.1083	73.81	6.80	19.39	13.4	1	111	7.3	2.893	2.893	
6	0.4078	0.3265	0.1829	78.10	1.98	19.94	49.1	1	398	8.0	2.85	2.85	



1	0.2128	0.1679	0.0764	61.83	17.07	21.10	4.46	1	43.4	8.9	3.121	3.121
---	--------	--------	--------	-------	-------	-------	------	---	------	-----	-------	-------

setzung zu bekommen. Die Lösungen habe ich aus Nitraten durch Zusatz von Schwefelsäure dargestellt, weshalb die Mutterlaugen im allgemeinen recht stark sauer reagierten.

Was die Sulfate des Wismuts und der seltenen Erden angeht, so hat man aus Wasserlösungen von Wismut nur basische oder saure Sulfate darstellen können; von den seltenen Erden dagegen kennt man schön ausgebildete, gut krystallisierende neutrale Sulfate von einem Krystallwassergehalt von 5, 8 und 9 Mol., ja bei Praseodym giebt es auch solche mit 15 bzw. 17 Mol. Krystallwasser. Man hat gefunden, daß der Wassergehalt bei diesen Sulfaten der seltenen Erden in ganz hohem Grade von der Krystallisationstemperatur abhängig ist.

Bei meinen ersten Versuchen arbeitete ich mit kalten Lösungen, habe aber später, um die Arbeit ein wenig zu beschleunigen, auch Fraktionen untersucht, die bei Wasserbadetemperatur auskrystallisiert waren.

### Didym.

Tab. 4 enthält die Wiedergabe der Resultate, die ich mit Wismutsulfat und Didymsulfat erhalten habe. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur herausgekommen; mit einem vorwaltenden Gehalt an Didymsulfat haben sie dieselbe Anzahl Krystallwassermoleküle, wie das reine Didymsulfat, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert.

Die Variation in molekularer Zusammensetzung geht von 49 bis 2 Mol. Didymsulfat auf 1 Mol. Wismutsulfat. Unterdessen steigt das spezifische Gewicht von 2.85 bis auf 3.067.

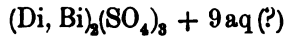
Diese sämtlichen Mischkrystalle hatten das Aussehen des reinen Didymsulfates und wurden als recht große, meist glasklare, wohl ausgebildete Exemplare erhalten, die bei nicht allzugroßem Wismutgehalt sehr luftbeständig waren. Diese Mischungsfractionen kann man gemäß der Analysenresulte in Tab. 4 unter die Formel



bringen.

Ausser diesem Typus will ich noch eine Modifikation von ganz verschiedenem Aussehen erwähnen, die ich jedoch nur einmal bekommen habe. Mit der normalen Farbe des Didymsulfates bestanden die Krystalle aus wohl ausgebildeten Prismen, gewöhnlich zu rosettenartigen Aggregaten zusammengewachsen. Obwohl mit einem recht großen Didymgehalt zeigten sie doch gewisse Neigungen, nach

längerer Aufbewahrung in Luft, an den Flächen matt zu werden. Also nach Habitus und Eigenschaften von dem gewöhnlichen Didymsulfate ganz abweichend, zeigten sie sich bei der Analyse (Tab. 4) als zu einem anderen Typus



gehörend.

Jedoch scheint mir das hohe spezifische Gewicht 3.121 vielmehr auf ein basisches Salz hinzudeuten; leider besitze ich jedoch bei vorliegendem Salz keine direkte Bestimmung des Wismutgehaltes, wodurch ich das Verhalten hätte feststellen können.

#### Lanthan.

Bei dem Lanthanmaterial habe ich Krystallisationen sowohl bei Lufttemperatur wie bei Wasserbadetemperatur vorgenommen.

Im ersteren Falle habe ich Krystalle bekommen, freilich von recht kleinen Dimensionen, aber jedoch an äußerem Habitus mit dem reinen Lanthansulfat vergleichbar; wie dieses krystallisierten die Mischkrystalle in sternförmig gruppierten Nadeln. In Luft hielten sich die Krystalle klar und zeigten nach mehrmonatlichem Aufbewahren keine wahrnehmbare Veränderung. Die molekulare Variation in der Zusammensetzung geht von 7.4—150 Mol. Lanthansulfat auf 1 Mol. Wismutsulfat, und ich habe gleichzeitig die spezifischen Gewichte zwischen 2.870 und 2.847 gefunden. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, können diese Mischkrystalle zu der Formel



geführt werden.

Bei höherer Temperatur erschienen Krystalle von einem ganz anderen Aussehen, wie man es ja auch erwarten konnte. Diese bestanden aus ausgedehnten, wohl ausgebildeten Prismen, oft bis zu 5 mm lang. Diese Krystalle waren, zum Unterschied von den Sulfaten mit 9 Mol. Krystallwasser, nicht luftbeständig, sondern wurden leicht an den Flächen matt, ja nach einigen Wochen waren sie ganz undurchsichtig geworden. Die Ursache dieses Verhaltens in ihrem Wismutgehalte zu suchen, ist wohl nicht ganz berechtigt, da ja dieser Gehalt ganz klein war; fast mehr findet wohl dies seine Erklärung im Aufnehmen der Feuchtigkeit aus der Luft, um in die bei gewöhnlicher Temperatur stabilere Modifikation, Sulfat mit 9 Mol. Wasser, überzugehen.

Tabelle 5.



Nr.	Substanz	wasserfreie Sulfate	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Prozent. Zusammensetzung			Mol. Zusammensetzung			Mol. H <sub>2</sub> O pro Mol. Sulfate	Spez. Gew.	Mittel
				La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	0.3159	0.2472	0.1233	67.81	11.44	21.75	7.38	1	74.4	8.9		
2	0.2750	0.2148	0.1148	72.21	5.90	21.89	15.2	1	145	8.9	2.873	2.869
3	0.2651	0.2075	0.1115	73.07	5.20	21.73	17.5	1	164	8.8	2.858	2.862
4	0.2624	0.2054	0.1113	73.69	4.59	21.72	20.0	1	185	8.8	2.868	2.867
5	0.2729	0.2138	0.1188	75.63	2.72	21.65	34.6	1	311	8.7	2.855	2.854
6	0.3397	0.2695	0.1466	74.97	2.60	22.43	35.9	1	338	9.1	2.786	2.788
7	0.2803	0.2196	0.1223	75.80	2.55	21.65	37.0	1	332	8.7		2.855
8	0.2208	0.1730	0.0965	75.93	2.42	21.65	39.1	1	350	8.7		2.842
9	0.3422	0.2669	0.1512	76.76	1.24	22.00	77.1	1	694	8.9		2.845
10	0.3056	0.2383	0.1351	76.93	1.18	21.59	81.2	1	726	8.8	2.836	2.840
11	0.2131	0.1667	0.0952	77.61	0.62	21.77	149	1	1370	9.2		2.847

Tabelle 6.



1	0.2344	0.2034	0.1082	76.59	10.18	13.23	9.37	1	50.9	4.9		
2	0.2264	0.1963	0.1102	84.56	2.37	13.07	44.4	1	216	4.7	3.150	3.146
3	0.2198	0.1893	0.1069	84.49	1.63	13.88	64.6	1	333	5.1	3.130	3.125
4	0.2868	0.2481	0.1404	85.05	1.46	13.49	72.6	1	362	4.9	3.107	3.102
5	0.2546	0.2202	0.1260	85.98	0.51	13.51	210	1	1040	4.9		

Die Änderungen im spezifischen Gewicht und in der chemischen Zusammensetzung liegen in ganz engen Grenzen und sind in Tab. 6 angegeben. Wie die Rubrik dieser Tabelle zeigt, habe ich diese Mischkrystalle durch die Formel



charakterisiert.

#### Yttrium.

Mit dem Yttriummateriale habe ich, da das wasserhaltige Yttriumsulfat nur mit 8 Mol. Krystallwasser und als solches sowohl bei Lufttemperatur wie bei Wasserbadetemperatur krystallisiert, meine Krystallisationsversuche nur bei der höheren Temperatur vorgenommen.

Die Krystalle, auf diesem Wege erhalten, waren besonders schön, sehr wohl ausgebildet und 3—4 mm groß. Gegen Luft zeigten sie keine Unbeständigkeit, vielmehr bewahren sie noch immer nach mehr als einjähriger Aufbewahrung ihren ursprünglichen, juwelenähnlichen Glanz.

Bei Analyse zeigte sich eine kontinuierliche Variation von 0.89—15.34 %  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , von einer gleichzeitigen Änderung des spezifischen Gewichtes von 2.551—2.651 begleitet. Sämtliche können unter der Zusammensetzung



geführt werden.

### 5. Der Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung der Mischkrystalle mit ihren spezifischen Volumina.

Nachdem ich die Resultate meiner Arbeiten, betreffend die erhaltenen Mischkrystalle, mitgeteilt, will ich jetzt den Zusammenhang zwischen der Änderung in chemischer Zusammensetzung und in spezifischem Gewicht oder besser in spezifischem Volum mit kurzen Worten berühren. Ein solcher Zusammenhang war es ja, den RËTGERS als Kriterium der Isomorphie aufstellte.

Wie ich in der Einleitung gezeigt habe, muß man aber, um einen solchen Zusammenhang konstatieren zu können, aufser den chemischen Zusammensetzungen und den spezifischen Volumina der Mischkrystalle auch die spezifischen Volumina der reinen Komponenten kennen. Nun kennt man aber vom Wismutnitrat nur Krystalle mit 5 Mol. Krystallwasser und von den Erdmetallnitrat



Tabelle 7.



Nr. Substanz	wasserfreie Sulfate	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Proz. Zusammensetzung			Mol. Zusammensetzung			Mol. H <sub>2</sub> O pro Mol. Sulfato Spez. Gew.
							Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	0.3208	0.2609	0.0858	0.0991	0.0492	0.2021	15.94	63.00	21.66	1	6.15	55.3	7.7
2	0.2068	0.1607	0.0187	0.0664	0.0256	0.1354	12.39	65.47	22.14	1	7.9	69.9	7.9
3	0.2276	0.1770	0.0194	0.0734	0.0267	0.1497	11.73	65.77	22.50	1	8.4	75.1	8.0
4	0.2418	0.1878	0.0205	0.0784	0.0282	0.1599	11.66	66.13	22.21	1	8.5	75.4	7.8
5	0.2028	0.1576	0.0143	0.0672	0.0197	0.1371	9.71	67.60	22.69	1	10.4	91.4	8.0
6	0.3000	0.2326	0.0205	0.0999	0.0282	0.2088	9.40	67.93	22.67	1	10.8	94.4	8.0
7	0.2130	0.1659	0.0148	0.0711	0.0208	0.1450	9.58	68.07	22.40	1	10.7	92.0	7.9
8	0.2718	0.2108	0.0150	0.0926	0.0206	0.1889	7.58	69.50	22.92	1	13.7	116	7.9
9	0.2836	0.2198	0.0145	0.0976	0.0199	0.1991	7.02	70.20	22.78	1	15.0	127	8.0
10	0.2215	0.1714	0.0065	0.0786	0.0089	0.1603	4.02	72.97	23.61	1	27.0	230	8.2
11	0.3447	0.2668	0.0098	0.1232	0.0188	0.2513	4.00	73.07	22.93	1	27.3	224	7.9
12	0.2187	0.1688	0.0051	0.0784	0.0070	0.1599	3.20	73.11	23.69	1	34.2	289	8.2
13	0.2878	0.2219	0.0054	0.1050	0.0074	0.2142	2.57	74.48	23.00	1	43.3	350	7.9
14	0.1827	0.1412	0.0030	0.0668	0.0041	0.1352	2.24	74.00	23.76	1	49.3	414	8.2
15	0.2108	0.1622	0.0031	0.0772	0.0048	0.1575	2.04	74.71	23.25	1	54.8	446	8.0
16	0.2106	0.1629	0.0028	0.0780	0.0038	0.1591	1.80	75.55	22.65	1	62.7	491	7.7
17	0.2122	0.1639	0.0025	0.0776	0.0034	0.1583	1.60	74.60	23.80	1	69.7	581	8.2
18	0.2312	0.1784	0.0029	0.0847	0.0040	0.1728	1.73	74.74	23.53	1	64.6	532	8.1
19	0.2249	0.1736	0.0027	0.0829	0.0037	0.1691	1.65	75.19	23.16	1	68.7	551	7.9
20	0.2055	0.1586	0.0023	0.0763	0.0032	0.1556	1.56	75.72	22.72	1	72.8	571	7.7
21	0.2168	0.1671	0.0023	0.0802	0.0032	0.1634	1.48	75.37	23.15	1	76.4	613	7.9
22	0.2066	0.1586	0.0022	0.0757	0.0030	0.1544	1.45	74.74	23.81	1	77.0	642	8.2
23	0.2171	0.1671	0.0020	0.0805	0.0028	0.1640	1.29	75.54	23.17	1	87.6	708	7.9
24	0.2338	0.1800	0.0014	0.0865	0.0019	0.1764	0.81	75.45	23.74	1	189	1070	7.6
25	0.2370	0.1827	0.0015	0.0883	0.0021	0.1801	0.89	75.99	23.12	1	128	1020	7.9

nur solche mit 6 Mol. Was die Sulfate angeht, hat man von Wismut nur ein einziges neutrales, das wasserfreie.

Hiernach sollte ich aus ihren Zusammensetzungen für meine Mischkrystalle nicht die spezifischen Gewichte oder spezifischen Volumina berechnen können, da ja jedenfalls die eine der Komponenten im reinen Zustand labil ist. Mittlerweile hat jedoch **REYGERS**<sup>1</sup> mittels Versuchen mit  $\text{MgSO}_4 + 7\text{aq}$  und  $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$ , die zwei Reihen isomorpher Mischkrystalle gaben, monoklinische und

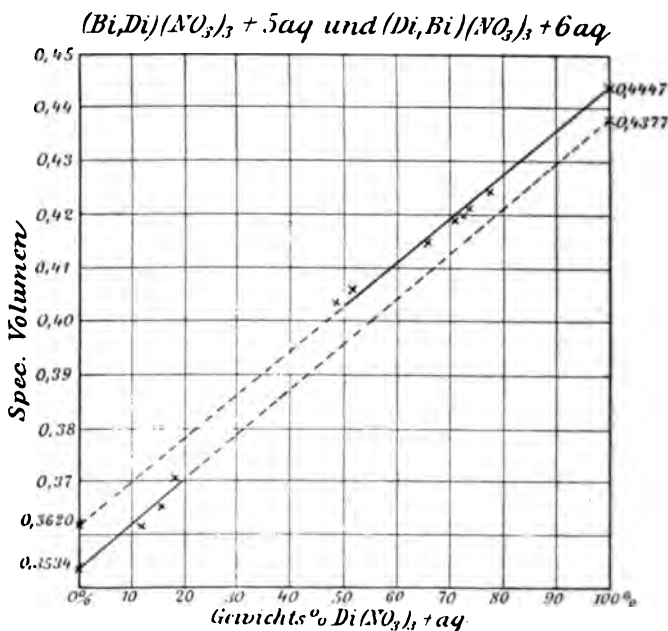


Fig. 2.

rhombische, gezeigt, dass man aus einer gegebenen Serie, wenn man die chemischen Zusammensetzungen der Mischkrystalle und die entsprechenden spezifischen Volumina kennt, auf die spezifischen Volumina der reinen Komponenten schließen kann.

Also gibt es ein Mittel, die spezifischen Volumina der labilen Modifikation, d. i. für Wismutnitrat + 6aq, Erdmetallnitrate + 5aq und Wismutsulfat + 8 bzw. 9aq, ableiten zu können.

Ich habe denn zuerst die Serie  $(\text{Di}, \text{Bi})(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$  in Behandlung genommen, besonders weil es in derselben Mischkrystalle von einem großen Gehalt an labiler Komponente gibt.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 3, 542.

Nach CLEVE<sup>1</sup> ist für  $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ :

das spezifische Gewicht = 2.249,  
 also das spezifische Volum = 0.4447,  
 und das Molekularvolum = 193.9.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem nach vorhergenanntem Muster habe ich nun die Lagen der verschiedenen Mischkrystalle eingezeichnet und alsdann das spezifische Volumen der Wismutkomponente ermittelt (Fig. 2).

Ich fand solcherart für das labile  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ :

das spezifische Gewicht = 2.762,  
 das spezifische Volum = 0.3620,  
 des Molekularvolum = 182.0.

Den so ermittelten Wert des spezifischen Volumens habe ich sodann in folgende von RËTGERS aufgestellte und leicht ableitbare Formel eingesetzt:

$$V = \frac{v_2 - v_1}{100} a_2 + v_1,$$

in welcher bedeutet:

$v_1$  = das spezifische Volumen des  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ ,  
 $v_2$  = das spezifische Volumen des  $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ ,  
 $a_2$  = das Gewichtsprozent des  $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ ,  
 $V$  = das berechnete spezifische Volum des Mischkrystalles.

Tabelle 8.

Nr.	Gewichtsproz. $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$	Spez. Gew.			Spez. Volumen		
		ber.	gefund.	Diff.	ber.	gefund.	Diff.
2	48.6	2.486	2.474	-0.012	0.4022	0.4042	+0.0020
3	51.8	2.477	2.468	-0.009	0.4039	0.4052	+0.0018
7	66.5	2.398	2.403	+0.005	0.4170	0.4161	-0.0009
8	71.1	2.377	2.387	+0.010	0.4208	0.4189	-0.0019
9	70.1	2.381	2.390	+0.009	0.4199	0.4184	-0.0015
10	71.3	2.375	2.386	+0.011	0.4210	0.4191	-0.0019
12	77.4	2.347	2.348	+0.001	0.4260	0.4259	-0.0001

In Tab. 8 sind die Resultate, die ich betreffend die Serie  $(\text{Di}, \text{Bi})(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$  erreicht habe, angegeben. In der ersten Reihe

<sup>1</sup> P. T. CLEVE, New researches on the compounds of didymium. Acta. Soc. Sc. Upsala 1885.

sind die Gewichtsprocente von  $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$ , berechnet aus vorher angegebenen Analysendaten, angegeben.

Die folgenden drei Reihen zeigen eine Vergleichung des berechneten mit dem gefundenen spezifischen Gewichte.

In den drei letzten findet sich ein ähnlicher Vergleich der spezifischen Volumina durchgeführt.

Die Differenzen mögen wohl bei der ersten Durchsicht recht groß erscheinen, zieht man aber die Fehlerquellen sowohl bei den spezifischen Gewichtsbestimmungen wie auch bei den Analysen in Erwägung, so kann man die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte als ganz gut ansehen.

In Tab. 9 werden gleicherweise die Mischkrystalle  $(\text{Bi}, \text{Di})(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq}$  behandelt. Um die berechneten spezifischen Volumina der Mischkrystalle zu ermitteln, war ich auch hier genötigt, das spezifische Volumen der labilen Komponente abzuleiten. Wohl hätte ich dabei wie im oben genannten Falle, den graphischen Weg benutzen können. Diese Methode habe ich aber hier nicht angewendet, sondern meine Überlegung wie folgt geführt.

Tabelle 9.

$(\text{Bi}, \text{Di})(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq}$ .

Nr.	Gewichtsproz. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq}$	Spez. Gew.			Spez. Volumen		
		ber.	gefund.	Diff.	ber.	gefund.	Diff.
3	88.51	2.754	2.776	+0.022	0.3631	0.3602	-0.0029
6	83.60	2.723	2.735	+0.012	0.3672	0.3656	-0.0012
7	81.57	2.707	2.700	-0.007	0.3694	0.3704	+0.0010

Es ist bekannt, daß isomorphe Körper naheliegende Molekularvolumina haben, oder daß im allgemeinen die Differenzen zwischen den Molekularvolumina der analogen Salze zweier isomorpher Grundstoffe beinahe konstant sind.

Wenn nun Wismutnitrat und Didymnitrat isomorph sind, so muß die Differenz der Molekularvolumina dieselbe sein, sowohl wenn sie beide vom Typus  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq}$  oder von dem von  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq}$  sind.

Das Molekularvolumen ist für  $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq} = 193.9$

„ „ „ „  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{aq} = 182.0$

Differenz = 11.9

Gemäß Bestimmungen, die ich selbst ausgeführt habe, ist das spezifische Gewicht des  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq} = 2.830$ .

Daraus ist zu erhalten:

$$\begin{array}{l} \text{das Molekularvolumen für } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq} = 171.3 \\ \text{also „ „ „ „ } \text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq} = 183.2 \\ \text{Differenz} = 11.9 \end{array}$$

Aus diesen Werten der Molekularvolumina erhält man

$$\begin{array}{l} \text{das spezifische Volumen des } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq} = 0.3534 \\ \text{„ „ „ „ } \text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{aq} = 0.4377 \end{array}$$

Es ist unter Anwendung dieser Werte von mir die Berechnung ausgeführt und so Tab. 9 aufgestellt worden. Auch bei dieser Serie sind die Differenzen nicht größer, als daß sie die Annahme von Isomorphie zwischen den fraglichen Nitraten erlauben. Größerer Übersichtlichkeit halber sind die Tabellen 8 und 9 in Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

Einen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und spezifischem Gewicht der Mischkrystalle von Lanthan- und Wismutnitrat habe ich nicht ableiten können, da meiner Ansicht nach zu wenig Thatsachen vorliegen, auf denen sich eine solche Berechnung aufbauen ließe.

Gehe ich so zu den Sulfatmischungen über, so gilt es auch hier, die spezifischen Volumina der labilen Komponente zuerst abzuleiten — wo dies möglich ist.

Um mit den Mischkrystallen der Zusammensetzung  $(\text{Di}, \text{Bi})_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$  anzufangen, ist also das spezifische Volumen für  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$  zu ermitteln. Zu diesem Zwecke mache ich hier dieselbe bei den Nitraten gemachte Annahme, d. h. daß die Differenz zwischen den Molekularvolumina der Komponente eine konstante ist und wie bei den Nitraten gleich 11.9.

O. PETERSSON giebt für  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$  folgende Konstante:

$$\begin{array}{l} \text{das Molekularvolumen} = 252.0, \\ \text{das spezifische Gewicht} = 2.882, \\ \text{das spezifische Volumen} = 0.3470. \end{array}$$

Daraus wird für  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$  berechnet:

$$\begin{array}{l} \text{das Molekularvolumen} = 240.1, \\ \text{das spezifische Gewicht} = 2.538, \\ \text{das spezifische Volumen} = 0.2827 \end{array}$$

Tabelle 10.  
 $(\text{Di}, \text{Bi})_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq.}$

Nr.	Gewichtsproz. $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$	Spez. Gew.			Spez. Volumen		
		ber.	gefund.	Diff.	ber.	gefund.	Diff.
2	61.50	3.102	3.067	-0.052	0.3224	0.3260	+0.0036
4	91.98	2.925	2.885	-0.040	0.3419	0.3466	+0.0047
5	92.39	2.923	0.901	-0.022	0.3421	0.3457	+0.0036
6	97.76	2.894	2.085	-0.044	0.3456	0.3509	+0.0053

b)							
Nr.	Gewichtsproz. $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$	ber.	gefund.	Diff.	ber.	gefund.	Diff.
2	61.50	3.077	3.067	-0.010	0.3250	0.3260	+0.0010
4	91.98	2.899	2.885	-0.014	0.3460	0.3466	+0.0006
5	92.39	2.887	2.901	+0.014	0.3463	0.3457	-0.0006
6	97.76	2.857	2.085	-0.007	0.3499	0.3509	+0.0010

Werden mit Hilfe dieser Werte die spezifischen Volumina der Mischkrystalle berechnet, so werden die in Tab. 10a angegebenen

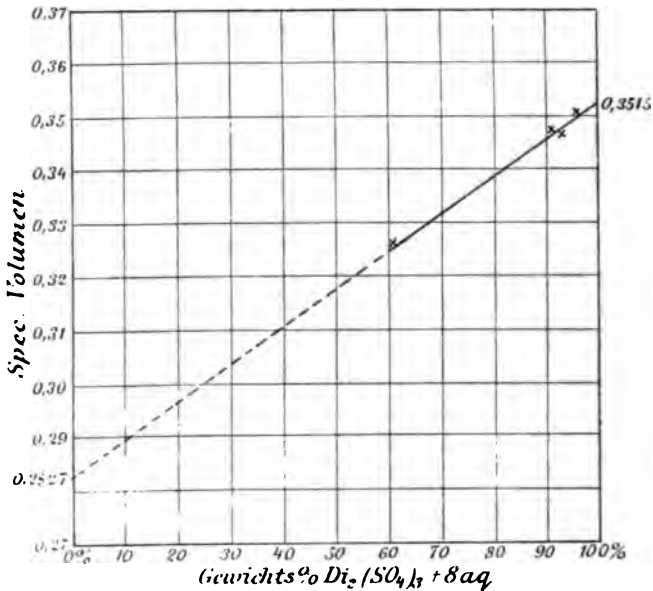


Fig. 3.

Zahlen erhalten. Es zeigen sich die experimentell ermittelten spezifischen Gewichte durchgehends kleiner als die berechneten; ja, bei Nr. 6 ist sogar das spezifische Gewicht des Mischkrystalles

kleiner als das von PETERSSON für  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$  angegebene. Für diese Eigentümlichkeit glaube ich eine Erklärung darin gefunden zu haben, daß PETERSSON mit einem Didymmateriale arbeitete, dessen Atomgewicht gleich 147 war.

Mit einem Atomgewicht = 142.3 erhält man unter Annahme, daß das Molekularvolumen 252.0 ist, für  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$

$$\begin{aligned} \text{das spezifische Gewicht} &= 2.845, \\ \text{das spezifische Volumen} &= 0.3515. \end{aligned}$$

Mit diesen neuen Werten habe ich die in Tab. 10b wiedergegebenen Resultate bekommen. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten ist hier ganz befriedigend und zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem spezifischen Volumen der Mischkrystalle. Graphisch wird diese Beziehung in Fig. 3 dargestellt.

Ich wende mich endlich zu den Mischkrystallen von Wismutsulfat mit Lanthansulfat. Da ich aber die Daten, die mir zur Verfügung stehen, für unzulänglich halte, um daraus die spezifischen Volumina der labilen  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{aq}$  und  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{aq}$  zu berechnen, habe ich mich darauf beschränken müssen, hier nur die qualitative Änderung des spezifischen Gewichtes mit den Variationen in chemischer Zusammensetzung anzugeben.

Tabelle 11.

$(\text{Y, Bi})_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$ .

Nr.	Gewichtsproz. $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{aq}$	Spez. Gew.			Spez. Volumen		
		ber.	gefund.	Diff.	ber.	gefund.	Diff.
2	85.5	2.648	2.651	+0.003	0.3776	0.3772	-0.0004
3	85.9	2.645	2.627	-0.018	0.3781	0.3807	+0.0026
5	88.3	2.627	2.629	+0.002	0.3807	0.3804	-0.0003
6	88.7	2.623	2.606	-0.017	0.3812	0.3837	+0.0025
8	90.8	2.608	2.613	+0.005	0.3835	0.3827	-0.0008
9	91.68	2.601	2.595	-0.006	0.3845	0.3853	+0.0008
10	94.5	2.580	2.587	+0.007	0.3876	0.3865	-0.0011
11	95.4	2.574	2.584	+0.010	0.3886	0.3870	-0.0016
12	95.5	2.573	2.575	+0.002	0.3887	0.3883	-0.0004
13	97.2	2.560	2.566	+0.006	0.3906	0.3897	-0.0009
14	96.6	2.564	2.555	-0.009	0.3900	0.3914	+0.0014
18	97.6	2.558	2.558	±0.000	0.3910	0.3909	-0.0001
20	98.9	2.548	2.558	+0.010	0.3925	0.3909	-0.0016
21	98.4	2.551	2.552	+0.001	0.3920	0.3919	-0.0001
22	97.6	2.558	2.551	-0.007	0.3910	0.3920	+0.0010

Schließlich betreffend die Mischkristalle von der Formel  $(Y, Bi)_2(SO_4)_3 + 8aq$  will ich erwähnen, daß ich beim Aufstellen von

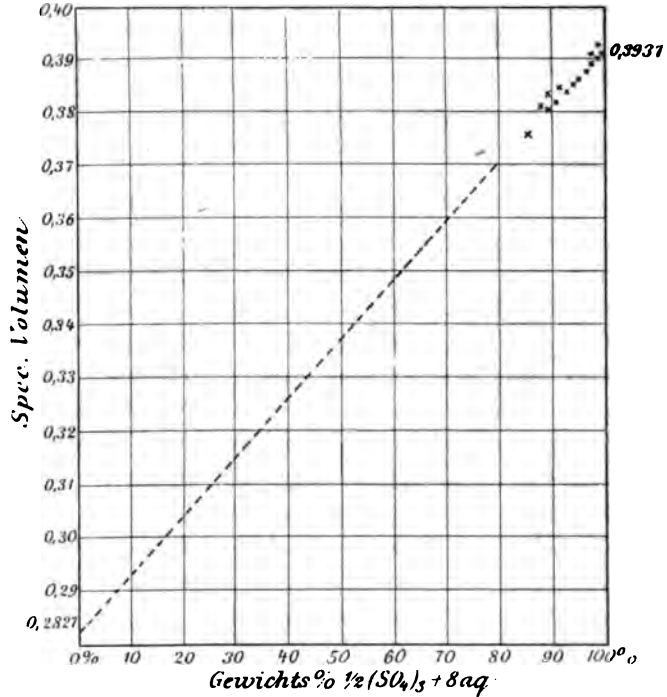
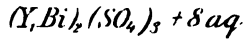


Fig. 4.

Tab. 11 und Fig. 4 für  $Y_2(SO_4)_3 + 8aq$  die von PETERSSON gegebene Konstante benutzt habe:

das spezifische Gewicht = 2.540,  
das spezifische Volumen = 0.3937.

Auch hier geht aus den Resultaten der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und spezifischem Volumen hervor.

Spezifische Volumina, spezifische Gewichte u. s. w.

	Spez. Vol.	Spez. Gew.	Mol. Vol.	Modifikation
$Bi(NO_3)_3 + 5aq$	0.3534	2.830	171.3	Stabil
$Di(NO_3)_3 + 5aq$	0.4377	2.284	183.2	Labil
$Bi(NO_3)_3 + 6aq$	0.3620	2.762	182.0	Labil
$Di(NO_3)_3 + 6aq$	0.4447	2.249	193.9	Stabil
$Bi_2(SO_4)_3 + 8aq$	0.2827	3.538	240.1	Labil
$Di_2(SO_4)_3 + 8aq$	0.3515	2.845	252.0	Stabil
$Y_2(SO_4)_3 + 8aq$	0.3937	2.540	240.4	Stabil



Das Gesamtergebnis meiner Arbeiten ist also, daß es wohl als bewiesen angesehen werden darf, daß zwischen den Nitraten und Sulfaten einerseits des Wismuts, andererseits der seltenen Erdmetalle: Didym, Yttrium und wahrscheinlich auch Lanthan, Isomorphie existiert.

Krystallographische Messungen sind nicht ausgeführt worden, da es sich gezeigt hat, teils daß die Nitrate auf Grund ihrer Unbeständigkeit in Luft dazu sehr ungeeignet sind, teils daß die Sulfate, obwohl für das bloße Auge zu solchen Messungen besonders einladend, doch unter dem Mikroskope so unebene und geriefelte Flächen haben, daß man bei ihnen keine scharfen Winkelwerte erhalten kann.

Wie ich oben angedeutet habe, werde ich künftig das Verhalten zwischen Wismut und dem dreiwertigen Cerium wie auch dem Praseodym untersuchen.

Herrn Professor Dr. P. T. CLEVE, der diese Untersuchungen veranlaßt hat, spreche ich hier meinen besten Dank aus für das rege Interesse und die wertvollen Ratschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit hat zu teil werden lassen.

*Upsala, Universitätslaboratorium, im Januar 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1901.

# Über einige Metaldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ROBERT COHN.<sup>1</sup>

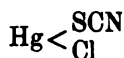
Während die Metaldoppelhalogenide und die Doppelcyanide als die am genauesten untersuchten Mischsalze zu bezeichnen sind, weist die Chemie der entsprechenden Rhodanverbindungen große Lücken auf. Um diese teilweise auszufüllen und um weitere Kenntnisse über die Stöchiometrie und die Dissoziationsverhältnisse der Doppelsalze zu sammeln, wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt.

## I. Quecksilberdoppelrhodanide.

Unter den bisher bekannten Doppelrhodaniden des zweiwertigen Quecksilbers sind drei verschiedene Verbindungsklassen zu unterscheiden:

1. die Quecksilbermonorhodanatosalze  $\text{Hg}(\text{SCN})\text{X}'$ ,
2. die Quecksilbertrirhodanide  $\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{M}'$ ,
3. die Quecksilbertetrarhodanide  $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{M}_2'$ .

Von den der ersten Verbindungsreihe zugehörigen Salzen sind schon bekannt ein Chlorid<sup>2</sup>



und ein Acetat<sup>3</sup>

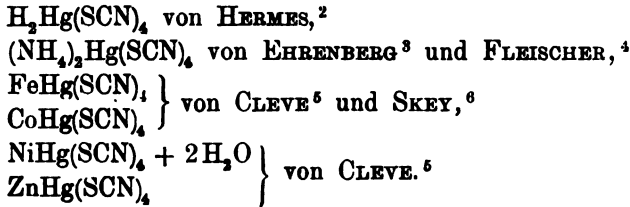


<sup>1</sup> Vergl. Vorläufige Mitteilung, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1111 und Inaugural-Dissertation von R. COHN (Berlin 1901).

<sup>2</sup> MURTEY, *Journ. Chem. Soc.* 55, 50.

<sup>3</sup> BYK, *Journ. prakt. Chem.* 20, 332.

Von den Quecksilbertrirhodaniden ist bisher nur das Kaliumsalz<sup>1</sup>  $\text{KHg}(\text{SCN})_3$  dargestellt, während von den Tetrarhodaniden die folgenden Verbindungen beschrieben sind:

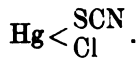


Es war von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die Tri- und Tetrarhodanide als komplexe Verbindungen zu betrachten seien, da sie in ihrer Zusammensetzung den Quecksilberdoppelcyaniden ganz entsprechen. Auch die Monorhodanatosalze konnten, besonders im Hinblick auf die Dissoziationsverhältnisse der Merkurihalogenverbindungen, als Verbindungen eines komplexen Kations  $\text{HgSCN}^+$  aufzufassen sein und würden dann einen sehr einfachen Fall eines komplexen Kations mit elektronegativem ionogenen Bestandteile<sup>7</sup> darstellen.

#### Quecksilbermonorhodanatosalze.

Das schon von MURTRY beschriebene Chlorid dieser Reihe wurde nach den Angaben des Entdeckers aus einer Lösung von 5 Gewichtsteilen Quecksilberrhodanid und 7 Teilen Quecksilberchlorid in heißem Wasser erhalten. Die weißen, glänzenden Nadeln der Verbindung sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Die Analyse der Verbindung bestätigt die Formel



	Berechnet:	Erhalten:	
Hg	68.14 %	68.25	68.00 %
S	11.22 „	10.85	11.09 „
Cl	12.09 „	11.42 %	

<sup>1</sup> CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 15, 401. — PHILIPP, *Pogg. Ann.* 181, 86.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* 97, 465.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 30, 61.

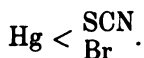
<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* 179, 225.

<sup>5</sup> *Journ. prakt. Chem.* 91, 227.

<sup>6</sup> *Chem. News* 30, 25.

<sup>7</sup> Vergl. AEBEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20, 480.

Das entsprechende Bromid wurde aus einer heißen wässrigen Lösung von je einem Grammmolekül Quecksilberbromid und Quecksilberrhodanid als ein in weissen Nadeln krystallisierendes Salz erhalten.

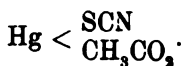


Berechnet:		Erhalten:	
Hg	59.17 %	59.33	59.39 %
S	9.47 „		9.48 %
Br	23.67 „	22.94	„

Die Krystalle dieser Verbindung sind dem Chlorid sehr ähnlich und besitzen nur einen etwas schwächeren Glanz, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, und wie dieses teilt es mit dem einfachen Quecksilberrhodanid die Eigenschaft, sich beim Erhitzen stark aufzublähen.

Ein Jodid dieser Reihe konnte nicht erhalten werden; denn aus gemischten Lösungen von Quecksilberjodid und -Rhodanid krystallisierten die Komponenten einzeln wieder aus. Ebensowenig gelang es ein Sulfat, Nitrat oder Cyanid darzustellen.

Das Acetat dieser Reihe wurde dagegen nach den Vorschriften von BYK<sup>1</sup> aus einer essigsäuren Lösung von Quecksilberrhodanid, die mit einem geringen Überschusse von Quecksilberoxyd gekocht wurde, gewonnen. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in prächtig glänzenden Blättchen ab.



Berechnet:		Erhalten:	
Hg	63.09 %	63.02	%
S	10.09 „	10.26	„

Ein direkter physikalischer Nachweis, ob in diesen Verbindungen Salze eines komplexen Kations  $\text{HgSCN}^+$  vorliegen, liefs sich nicht führen, da die Schwerlöslichkeit derselben in Wasser alle dahinzielenden Versuche verhinderten. Wurden die Salze längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, so trat Spaltung in Quecksilberrhodanid und Quecksilberchlorid bzw. Bromid oder Acetat ein.

Dagegen zeigte folgende Beobachtung, dafs diese Salze tatsächlich ein komplexes Kation enthalten: Quecksilberoxydsalze, sowohl das

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

fast undissociierte Chlorid, wie das stark dissociierte Nitrat geben in Lösung bei Zusatz von Alkalichromaten gelbrote Fällungen von Merkurichromat, die beim Stehen ziemlich schnell, beim Kochen sofort rot werden. Alkalibichromate erzeugen in Merkurichloridlösung keinen, in Nitratlösungen einen gelbbraunen Niederschlag. Die vorliegenden Salze dagegen sowie Quecksilberrhodanid selbst setzen sich mit Alkalichromat- und mit Bichromatlösungen sofort zu hellgelben Niederschlägen um, die sich weder beim Stehen noch bei anhaltendem Sieden irgendwie verändern. Diese Niederschläge enthalten sehr grosse Mengen von Rhodan chemisch gebunden, und wenn sie auch in ihrer Zusammensetzung dem Chromat eines komplexen  $\text{HgSCN}^-$ -Anions nicht entsprechen, so läßt sich doch mit Bestimmtheit behaupten, daß in ihnen Gemische eines solchen Chromates mit Quecksilberrhodanid vorliegen.

Es wurden fünf verschiedene derartige Niederschläge untersucht, die durch Umsetzung des Rhodanids und der drei anderen oben beschriebenen Verbindungen erhalten waren. Ihre Analysen ergaben die folgenden Resultate:

Berechnet für ( $\text{HgSCN}$ ) <sub>2</sub> $\text{CrO}_4$ :		Erhalten:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Hg	63.29 %	77.09	68.33	76.46	65.47	66.09 %
Cr	8.28 „	4.93	6.33	6.96	4.17	5.79 „
S	10.13 „	7.18	5.62	7.23	7.06	5.29 „

Trotz der grossen Differenzen dürfte es hiernach mehr als wahrscheinlich sein, daß die beschriebenen Verbindungen ein komplexes Kation enthalten, was übrigens in Anbetracht der anormalen Dissociationsverhältnisse anderer Quecksilberoxydsalze wie des Chlorids und besonders des Cyanids nicht weiter erstaunlich erscheint.

#### Quecksilbertrirhodanide.

Die gut krystallisierenden Salze dieser Reihe sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich, doch tritt hierbei bald Zersetzung ein, indem unter Abscheidung von Quecksilberrhodanid sich Tetra- und Trirhodanide bilden.

Das schon bekannte Kaliumsalz wurde nach der Vorschrift von PHILIPP dargestellt: Eine Suspension von Quecksilberoxydsulfat in Wasser wird so lange zu einer konzentrierten Rhodankaliumlösung hinzugesetzt, als sich das entstehende Quecksilberrhodanid darin löst; sobald sich ein bleibender Niederschlag bildet, erwärmt man

die Flüssigkeit gelinde, bis er sich wieder löst. Beim Erkalten scheiden sich dann weiße, glänzende Nadeln ab, die bisweilen eine Länge von mehreren Centimetern besitzen und die ganze Flüssigkeit durchsetzen.



Berechnet:		Erhalten:	
K	9.44 %		9.60 %
Hg	48.43 „		48.46 „
S	23.45 „		23.52 „

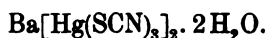
Ganz analog wurde das bisher noch unbekannte Ammoniumsalz erhalten, das aus einer auf dem Wasserbade etwas eingeeengten Lösung in kleinen weißen Nadeln auskrystallisiert.



Berechnet:		Erhalten:	
NH <sub>4</sub>	4.59 %		4.45 %
Hg	51.02 „	51.03	51.06 %
S	24.49 „		24.28 %

Eine Natriumverbindung dieser Reihe konnte nicht erhalten werden; alle dahinzielenden Versuche ergaben das entsprechende Tetrarhodanid. Dagegen konnte das Bariumsalz auf folgende Weise dargestellt werden:

Zu der heissen wässerigen Lösung von 1 g-Molekül Baryumrhodanid wurden allmählich 2 g-Moleküle Quecksilberrhodanid hinzugefügt; da diese sich nicht vollständig auflösen, so wurde dann noch gerade soviel Baryumrhodanid hinzugesetzt, bis eine klare Lösung entstand, und dann auf dem Wasserbade eingeeengt; schied sich hierbei noch etwas Quecksilberrhodanid ab, so wurde es abfiltriert. Im Exsikkator über Schwefelsäure eingeeengt, erstarrte die Lösung zu einer strahligen Krystallmasse, die auf Thon abgepresst fettglänzende, weiße, mikroskopische Kryställchen von sechseckiger Form lieferte.



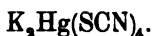
Berechnet:		Erhalten:	
Ba	14.88 %	15.09	14.95 %
Hg	43.43 „	43.24	43.16 „
S	20.85 „		20.87 %
H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	8.91 „		4.16 „

<sup>1</sup> Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 105° ausgeführt; eine Zersetzung trat hierbei nicht ein.

**Quecksilbertetrarhodanide.**

Das Ammoniumsalz dieser Reihe erhielt FLEISCHER durch Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in Rhodanammonium, sowie aus Lösungen der molekularen Mengen Quecksilber- und Ammoniumrhodanid. Es bildet weisse, hygroskopische Nadeln, die in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind.

Auf demselben Wege wurde das Kaliumsalz dargestellt; und zwar wurde 1 g-Molekül Quecksilberrhodanid in einer kochenden wässerigen Lösung von 2 g-Molekülen Kaliumrhodanid gelöst, das beim Erkalten sich abscheidende Schwefelquecksilber abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Die erkaltete Lösung erstarrte dann zu einer weissen, strahligen Krystallmasse, die aus kleinen in kaltem Wasser äusserst leicht löslichen, in kaltem Alkohol etwas weniger löslichen Nadeln bestand. Sie sind beständiger und weniger hygroskopisch wie das Ammoniumsalz.



	Berechnet:		Erhalten:
K	15.29 %		15.04 %
Hg	39.22 „		39.15 „
S	25.09 „		24.93 „

Das auf gleiche Weise dargestellte Natriumsalz ist so hygroskopisch, dafs es schon auf Thon zerfließt. Es war daher ein genaues Abwägen der Substanz zur Analyse nicht möglich; die Molekular-Quotienten bestätigen aber die Zugehörigkeit des Salzes zur vorliegenden Reihe.



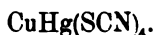
	Berechnet:		Erhalten:		
		I.	II.	III.	
Na	9.62 %	9.06	8.53	9.09 %	
Hg	41.84 „	38.95		38.11 „	
S	26.78 „	24.26	22.99 %		
		Na	Hg	S	
Molekularquotienten:		I. 0.394	0.192	0.758	
		Na		S	
		II. 0.371		0.718	
		Na	Hg		
		III. 0.395	0.195		

Auch von dieser Reihe wurde das Baryumsalz dargestellt; es besteht aus weissen, etwas hygroskopische Nadelchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.



Berechnet:		Erhalten:	
Ba	24.08 %	24.17 %	
Hg	35.15 „	35.22	35.11 %
S	22.49 „	22.68 %	

Durch doppelte Umsetzung von Lösungen der eben beschriebenen Alkali-quecksilberrhodanide mit Lösungen von Metallchloriden oder -Nitraten erhält man sehr leicht die Metallquecksilbertetrarhodanide, die früher CLEVE sowie SKRY<sup>1</sup> auf wesentlich umständlicherem Wege darstellten. Von den so gewonnenen Verbindungen ist das Kupfersalz bisher noch nicht beschrieben worden. Es scheidet sich als gelbgrüner mikrokristallinischer Niederschlag aus, ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, intensiv grün gefärbten Täfelchen von rhomboëdrischer Form wieder aus.



Berechnet:		Erhalten:	
Cu	12.82 %	12.40	12.49 %
Hg	40.36 „	39.99 %	
S	25.83 „	25.81	25.85 %

Es liefs sich leicht nachweisen, dafs, wie von vornherein ja auch zu erwarten war, sowohl die Quecksilbertrirhodanide wie auch die Tetrarhodanide Salze komplexer Anionen sind. Hierzu wurde mit gutem Erfolge der einfache von W. NERNST<sup>2</sup> beschriebene kleine Apparat zur Demonstration der Ionenwanderung verwendet. Ein U-Rohr wird vermittelst eines an der tiefsten Stelle angeschmolzenen Trichterrohres mit der zu untersuchenden Lösung derart gefüllt, dafs in beiden Schenkeln über der Lösung eine Schicht des Lösungsmittels, die durch einen Salzzusatz eventuell schwach leitend gemacht wird, stehen bleibt. In diese

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

<sup>2</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 808.



Schichten des Lösungsmittels tauchen die Elektroden ein, und nach kurzem Stromdurchgang kann man bei Anwendung eines gefärbten Elektrolyten, wie etwa Kupfersalze oder Permanganate beobachten, daß die farbige Schicht sich in dem U-Rohr nach der Kathode oder Anode verschiebt.

Dieser Apparat, der zunächst nur für die Demonstration mit gefärbten Ionen verwendet ist, läßt sich sehr bequem für den qualitativen Nachweis komplexer Ionen, auch wenn dieselben ungefärbt sind, gebrauchen. Eine wässrige Lösung von Kaliumquecksilbertetrarhodanid  $K_2Hg(SCN)_4$  wurde in dem U-Rohr beiderseits mit einer verdünnten Kaliumrhodanidlösung überschichtet. Nachdem der Strom ungefähr eine halbe Stunde hindurchgeleitet war, wurden vorsichtig die Elektroden herausgenommen und in jeden Schenkel ein bis zwei Tropfen Schwefelammonium gebracht derart, daß sie möglichst nur mit der obersten Schicht des Lösungsmittels in Berührung kamen. Hierbei entstand in dem Anodenschenkel ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, während der Kathodenschenkel völlig farblos blieb.

Das Quecksilber war also als Anion zusammen mit den Rhodanionen gewandert.

Dieses Ergebnis wurde durch eine Leitfähigkeitsbestimmung bestätigt, die für das Kaliumsalz folgende Werte ergab:

$\nu$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda$	92.9	97.4	101.10	103.9	106.1	113.6
			$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 20.7.$			

In derselben Weise konnte die Komplexität des Anions für das Kaliumquecksilberrhodanid  $KHg(SCN)_3$  nachgewiesen werden. Hier wurde der Wanderungsversuch in verdünnt-alkoholischer Lösung ausgeführt; in wässriger Lösung zersetzen sich die Trirohdanide allmählich, wie schon oben erwähnt.

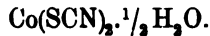
## II. Kobaltdoppelrhodanide.

Die Rhodanverbindungen des Kobalts sind bisher fast noch gar nicht untersucht.<sup>1</sup> MEIZENDORFF<sup>2</sup> stellte das Kobaltrhodanid durch

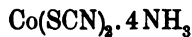
<sup>1</sup> Nach Vollendung der vorliegenden Versuche und nach ihrer „vorläufigen“ Veröffentlichung machten auch WALDEN (*Z. anorg. Chem.* 23, 373), sowie TREADWELL (*Z. anorg. Chem.* 26, 108) über einige hierher gehörige Verbindungen Mitteilung.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 56, 63.

Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Kolbatkarbonat dar und beschreibt es als eine gelblich-braune krystallinische Masse der Zusammensetzung

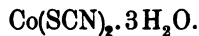


Ferner erhielt er eine Kobaltrhodanid-Ammoniakverbindung



als ein rotbraunes Pulver, durch Lösen des ersteren Salzes in Ammoniak. CLAUS und GROTHUSS<sup>1</sup> geben an, daß das Kobaltrhodanid in „schön dunkelvioletten Prismen“ krystallisiert.

Bei Anwendung einer möglichst konzentrierten Rhodanwasserstoffsäure<sup>2</sup> erhält man thatsächlich das Kobaltrhodanid in violetten, im durchscheinenden Licht rötlichen Krystallen; sie lösen sich in Wasser mit erst blauer, dann beim Verdünnen rosa Farbe, in Alkohol mit tiefblauer Farbe. Sie haben die Zusammensetzung:



	Berechnet:	Erhalten:	
Co	25.76 %	25.70	25.85 %
S	27.95 „	28.28	27.88 „
H <sub>2</sub> O <sup>3</sup>	23.58 „	23.45	23.33 „

Der bei der Wasserbestimmung erhaltene Rückstand war ein gelbbraunes Pulver, das sich klar mit rosa Farbe in Wasser löste.

Die krystallographische Untersuchung des Salzes, die Herr Dr. A. SACHS, Assistent am mineralogischen Universitätsinstitute in Breslau gütigst ausführte, hatte das folgende Ergebnis:

Krystallsystem: rhombisch,

Axenverhältnis: a : b : c = 1,2302 = 1 : 0,5824,

Beobachtete Formen: a=(100), o=(111), d=(101).

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 99, 49.

<sup>2</sup> Zur Darstellung der Rhodanwasserstoffsäure wurde Schwefelwasserstoff in eine Suspension von 1 Teil Quecksilberrhodanid in 3 Teilen Wasser eingeleitet, bis das Quecksilber als rotes Sulfid niedergeschlagen war. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde aus der filtrierten Lösung durch Kohlensäure ausgetrieben und so eine 10—12 %ige Säure vom spez. Gew. 1.04 erhalten. Diese Lösung, anfangs farblos, färbte sich nach einem Tage gelblich, hielt sich aber trotzdem einige Wochen und verlor auch ihre Brauchbarkeit nicht bei Abscheidung geringer Mengen Persulfocycansäure.

<sup>3</sup> Wasserverlust bei 105°.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Beobachtet:
a : d = (100) : (101)	—	* 64° 40
a : o = (100) : (111)	—	* 67° 45
o : o = (111) : (111)	55° 30	55° 24
o : o = (111) : (111)	106° 14	106° 25

Die tiefdunkel-violetten Krystalle sind tafelig nach der Querfläche ausgebildet. Die Domenflächen treten gegen die der Pyramide bedeutend zurück, fehlen oft gänzlich. Eine zweite steilere Pyramide wurde als Abstumpfung der Kante (100) (111) beobachtet, konnte aber nicht gemessen werden.

Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar.

Ebene der optischen Axen wahrscheinlich die Basis.

Eine nähere optische Untersuchung gestattete die ausserordentlich geringe Lichtdurchlässigkeit nicht.

Durch Zusatz von Alkalirhodaniden zu konzentrierten Lösungen von Kobaltrhodanid wurden tiefblau gefärbte Laugen erhalten, aus denen beim Stehen über Schwefelsäure sehr schön krystallisierende Alkalikobalttetrarhodanide sich ausschieden. Nach mehrfachen Versuchen wurde derart gearbeitet, daß 1 g-Molekül Kobaltkarbonat in 2 g-Molekülen Rhodanwasserstoffsäure gelöst wurde und diese Lösungen dann unter Zusatz von 2 Molekülen Rhodanalkali zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator eingengt wurden. Es wurden so dargestellt das Natrium-Ammonium- und Kaliumsalz in tief blauen, seidenglänzenden centimeterlangen Nadeln. Die Salze sind löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Aceton sowie in wasserhaltigem Äther mit tiefblauer Farbe; die konzentrierten wässerigen Lösungen hatten eine tiefblaue, die verdünnteren die hellrosa Kobaltfarbe. Die Verbindungen lassen sich aus Wasser sowie aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren.



Berechnet:		Erhalten:	
K	17.68 %	17.95	17.84
Co	13.38 „	13.49	13.68
S	29.03 „		29.26
H <sub>2</sub> O	16.82 „		29.13 %
			16.30 %



Berechnet:		Erhalten:	
Na	9.56 %	9.49	9.41 %
Co	12.26 „	11.88	12.31 „
S	26.61 „	26.24	26.53 „
H <sub>2</sub> O	29.95 „	—	—



Berechnet:		Erhalten:	
N <sub>4</sub> H	9.02 %		9.30 %
Co	14.79 „	14.67	14.84 %
S	32.08 „	31.93	32.04 „
H <sub>2</sub> O	18.05 „		17.86 %

WALDEN<sup>1</sup> teilt dem auch von ihm erhaltenen Kalium und Ammoniumsalze nach „vorläufigen Analysen“ ohne Angabe von Zahlenwerten, da dieselbe „durch unfreiwillige Zerstörung seiner Notizen“ unmöglich geworden ist, die Formel eines Hexarhodanides  $\text{R}_4\text{Co}(\text{SCN})_6$  zu. Dieselbe beruht unzweifelhaft auf einem Irrtume; trotz mehrfacher Versuche konnten nur Salze der obigen Zusammensetzung erhalten werden, und die Verbindungen von WALDEN sind ihren äusseren Eigenschaften nach mit den hier beschriebenen identisch. TREADWELL<sup>2</sup> erhielt das Kalium- und Ammoniumsalz aus amyalkoholischer Lösung und nach Umkrystallisieren aus Aceton wasserfrei. Diese wasserfreien Salze sollen sich an feuchter Luft zersetzen und sich daher nicht aus Wasser umkrystallisieren lassen. Diese Angabe konnte nicht bestätigt werden: die nach TREADWELL dargestellten wasserfreien Salze geben aus konzentrierter wässriger Lösung die obigen krystallwasserhaltigen Verbindungen.

Bei Anwendung von Baryumrhodanid wurde nach derselben Darstellungsmethode wie die Alkalisalze ein in indigoblauen Nadeln krystallisierendes Baryumkobalttetrarhodanid erhalten:



Berechnet:		Erhalten:	
Ba	23.09 %	23.36	22.89 %
Co	10.31 „	10.11	9.98 „
S	22.37 „	22.36	22.16 „
H <sub>2</sub> O	25.17 „		24.94 %

Digiert man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Kaliumkobaltrhodanid mit frisch gefälltem Silberrhodanid unter Zusatz von Rhodanwasserstoffsäure einige Zeit auf dem Wasserbade, so löst sich das Silberrhodanid zum grossen Teil auf, und aus der filtrierten Lösung fallen kleine dunkelblaue Krystallnadeln des Silberkobalttetrarhodanids aus; sie sind fast immer durch

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

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

Silberrhodanid verunreinigt und besitzen dann eine grüne Farbe. Dampft man zu weit ein, so scheidet sich auch oft das Kaliumkobaltrhodanid aus. Eine Reindarstellung dieses Salzes ist daher mit großen Schwierigkeiten verknüpft, und es wurde aus diesem Grunde auch nur einmal analysenrein erhalten. Das Salz ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich; durch Kochen mit Wasser zersetzt es sich quantitativ in Rhodansilber und in Kobaltrhodanid.



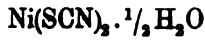
Berechnet:	Erhalten:
Ag 42.60 %	42.39 %
Co 11.64 „	11.78 „

In diesen Kobaltverbindungen liegen unzweifelhaft Salze eines komplexen Anions  $\text{Co}(\text{SCN})_4$  vor. Es spricht dafür die tiefblaue Färbung der Körper, die den komplexen Ionen des zweiwertigen Kobalts eigentümlich ist, die Löslichkeit derselben in zahlreichen organischen Solventien und die Existenz des Baryum- und Silbersalzes. Tatsächlich zeigten Versuche in alkoholischer und ganz konzentrierter wässriger Lösung im NERNST'schen Apparate, daß das Kobalt an die Anode wandert. Die hellrosa gefärbten verdünnten wässrigen Lösungen dagegen enthalten kein komplexes Anion mehr; dasselbe ist darin hydrolytisch gespalten, und in ihnen wandert das  $\text{Co}^{2+}$ -Ion an die Kathode.

Zahlreiche Versuche, Doppelrhodanide des dreiwertigen Kobalts darzustellen, verliefen ergebnislos. Dieselben erschienen von vornherein aussichtsvoll in Anbetracht der Beständigkeit der Kobaltnitrite, Sulfiten und besonders der Cyanide und zahlreicher Rhodanatokobaltlake. Alle Versuche jedoch, rhodanhaltige Kobaltsalzlösungen durch die verschiedensten Mittel zu oxydieren oder Rhodansalze auf Kobaltverbindungen einwirken zu lassen, führten stets nur zur Oxydation des Rhodanwasserstoffes zu Persulfocyan-säure und ähnlichen Verbindungen, niemals zur Oxydation des Kobalts.

### III. Nickeldoppelrhodanide.

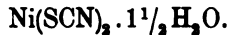
Wie beim Kobalt ist hier nur das einfache Rhodanid und eine Ammoniakverbindung von MEIZENDORFF<sup>1</sup> dargestellt. Das Rhodanid, ein gelbliches kristallinisches Pulver, soll die Zusammensetzung



zeigen.

Trotz vielfacher Modifikationen in der Darstellung gelang es nicht, dieses Salz in grösseren Krystallen zu erhalten. Die tiefgrüne Lösung von Nickelkarbonat in Rhodanwasserstoffsäure scheidet erst bei starker Konzentration das Nickelrhodanid als gelbbraunes krystallinisches Pulver ab, das in Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Beim Erhitzen färbt es sich dunkelbraun, löst sich aber auch dann mit grüner Farbe in Wasser leicht auf.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Produktes ergab einen von MEIZENDORFF's Angaben abweichenden Wassergehalt.



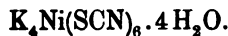
Berechnet:		Erhalten:	
Ni	28.86 %	28.69	28.97 %
S	31.84 „	31.81	31.88 „
H <sub>2</sub> O	13.43 „		12.87 %

Die Alkalinickelrhodanide wurden ebenso wie die Kobaltverbindungen dargestellt und als gut krystallisierende, etwas hygroskopische Salze erhalten. Sie zeigen die Ionenfärbung der Nickelsalze und sind teils hellgrün, teils blaugrün. Sie lösen sich in Wasser und heissem Äthylalkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer mit grüner Farbe, lassen sich aber nur aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren, während sie in wässriger Lösung in ihre Komponenten gespalten werden.

Die Zusammensetzung der drei dargestellten Alkalisalze ist nicht gleichartig; das Natriumsalz ist ein Tetrarhodanid, das Kalium- und Ammoniumsalz ein Hexarhodanid.



Berechnet:		Erhalten:	
Na	9.58 %	9.61	9.36 %
Ni	12.08 „	12.34	12.25 „
S	26.67 „	26.70	26.41 „
H <sub>2</sub> O	30.00 „		30.26 %



Berechnet:		Erhalten:	
K	24.61 %	24.76	24.69 %
Ni	9.15 „	9.55	9.77 „
S	30.28 „	30.40	30.42 „
H <sub>2</sub> O	11.35 „		10.65 %



Berechnet:	Erhalten:	
NH <sub>4</sub> 13.09 %	12.87 %	
Ni 10.55 „	10.74	10.76 %
S 34.91 „	34.76	34.45 „
H <sub>2</sub> O 13.09 „	—	

Nickeldoppelrhodanide der Erdalkalien ließen sich nicht darstellen; ebensowenig ein Silbersalz.

Zum Unterschied von den Kobaltverbindungen zeigen die Nickelsalze kein Characteristicum komplexer Salze. Sie haben die Ionenfärbung des Nickels in festem Zustande wie in Lösungen, lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht, lassen sich aus Wasser nicht umkrystallisieren und bilden keine Erdkali- oder Silberverbindungen. Versuche im NERNST'schen Apparate mit alkoholischen Salzlösungen ausgeführt, zeigten denn auch, daß das Nickel hier als Kation vorhanden ist, und daß mithin diese Verbindungen als Doppelsalze anzusprechen sind.

Dieses verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickeldoppelrhodanide bildet die Grundlage einer schon lange bekannten aber zu wenig beachteten qualitativen Probe auf Kobalt neben Nickel. VOGEL<sup>1</sup> weist im Anschlusse an eine ältere Arbeit von WOLFF<sup>2</sup> auf die intensive Blaufärbung hin, die man erhält, wenn man eine mit Alkalirhodaniden versetzte Nickel-Kobaltlösung mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther ausschüttelt. Er schreibt diese Färbung gelöstem Kobaltrhodanid zu, doch ist hier nach obigen Versuchen, wie auch neuerdings TREADWELL<sup>3</sup> nachgewiesen hat, ein Alkalikobaltrhodanid in Lösung gegangen.<sup>4</sup>

#### IV. Chromdoppelrhodanide.

Die Chromdoppelrhodanide sind schon lange bekannt und ziemlich eingehend untersucht. ROESLER<sup>5</sup> stellte durch Einwirkung von Alkalirhodaniden auf Chromalaunlösungen eine ganze Reihe dieser Salze dar, deren Zusammensetzung der Formel

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2314.

<sup>2</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 18, 38.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 26, 108.

<sup>4</sup> Diese Reaktion läßt sich auch zu einer sehr bequemen und genauen quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel verwenden. Mit den Versuchen hierüber, die demnächst beendet sind, ist gegenwärtig Herr stud. E. HULDSCHINSKY beschäftigt.

<sup>5</sup> Lieb. Ann. 141, 185.



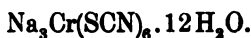
entsprechen. SPERANSKY<sup>1</sup> untersuchte dieselben in physikalischer Beziehung.

In den Kreis der vorliegenden Versuche wurden auch die Chromrhodanide hineingezogen, um festzustellen, ob neben der schon von ROESLER erhaltenen Verbindungsreihe nach Doppelverbindungen anderer Zusammensetzung, etwa den Chloriden  $R_2CrCl_6$  oder den merkwürdigen von KRÜSS und MORAHT beschriebenen Eisendoppelrhodaniden  $R'_2Fe(SCN)_{12}$  entsprechend, existenzfähig wären, oder ob hier ähnliche Isomerieerscheinungen zu beobachten wären, wie nach RECOURA's Arbeiten bei anderen Chromsalzen.

In beiden Richtungen verliefen die Versuche trotz vielfacher Abänderungen mit negativem Ergebnisse. Es wurden durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure und Alkalirhodaniden auf Chromhydroxyd stets nur die schon von ROESLER beschriebenen Salze erhalten. Analysiert wurden das Kalium und Natriumsalz.



Berechnet:		Erhalten:	
K	19.87 %	19.61	19.92 %
Cr	8.83 „	8.89	8.85 „
S	32.59 „		32.73 %
H <sub>2</sub> O	12.22 „		11.89 „



Berechnet:		Erhalten:	
Na	10.07 %	10.32	10.20 %
Cr	7.59 „	7.70	7.86 „
S	28.03 „	28.47	28.59 „
H <sub>2</sub> O	31.54 „		30.76 %

ROESLER fand im Natriumsalze nur 7 Moleküle Wasser, während A. CROCI<sup>2</sup> auch schon die Anwesenheit von 12 Molekülen feststellt.

Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit, ausgeführt mit Lösungen des Kaliumsalzes, bestätigten die Angaben der früheren Autoren, daß die Salze Verbindungen des komplexen Anions  $Cr(SCN)_6'''$  sind.

$\nu$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda$	98.3	107.0	110.2	115.2	118.9	127.1

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 28.8.$$

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 9, 238. Ref.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 19, 314.

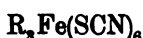


### V. Eisendoppelrhodanide.

Die Eisendoppelrhodanide sind in einer ausführlichen Arbeit von WÜSS und MORANT<sup>1</sup> eingehend bearbeitet. Diese Untersuchung, die ihrer Zeit wegen der Beziehung der Verbindungen zu der viel betzten Eisenrhodanreaktion Ansehen erregte — auf diese Beziehungen wird im nächsten Abschnitte eingegangen werden — gab, dafs zwei verschiedene Reihen von Eisendoppelrhodaniden existieren, die in ihrer Zusammensetzung durch die Formeln:



d



edergegeben werden.

Für ihre Darstellung wurden folgende Vorschriften gegeben:

„Zu einer bekannten Menge frisch gefällten, vollständig ausgewaschenen Eisenhydroxyds setzt man unter Umrühren so lange esserige Rhodanwasserstoffsäure bis eben alles gelöst ist, wobei die neutrale Lösung von reinem Eisenrhodanid resultiert. Zu dieser Lösung fügt man eine bestimmte Menge einer titrierten Rhodanalkalilösung je nachdem man Doppelsalze von grösserem oder geringerem Rhodanalkaligehalte darstellen will und lässt über Schwefeläther im luftverdünnten Raume längere Zeit stehen. Bei genügender Konzentration krystallisieren Eisendoppelrhodanide von verschiedenem Rhodanalkaligehalte aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden können.“

Die Verbindungen der ersten Salzreihe, die Dodekarhodanide, sind tiefdunkelrote, zerfliefsliche Krystalle, die sich durch einen intensiv grünen Reflex auszeichnen. Sie sind in Wasser sowie in Alkohol mit roter Farbe löslich, unlöslich dagegen in wasserfreiem Äther; durch wasserhaltigen Äther werden sie in ihre Komponenten zerfallen, indem das Eisenrhodanid mit roter Farbe gelöst wird, während das Alkalirhodanid ausfällt. Dargestellt wurde das Kalium-, Lithium-, Ammonium- und Lithiumsalz, von denen das Natriumsalz, die beständigste Verbindung dieser Reihe, in grossen, wohl ausgebildeten Rhomboëdern und hexagonalen Prismen krystallisiert; während die anderen Alkalisalze dem rhombischen Systeme angehören. Von den Verbindungen der zweiten Salzreihe, den Hexarhodaniden, wurden nur das Kalium- und Ammoniumsalz in ungemein zerfliefslichen, angeroteten mikroskopischen hexagonalen Prismen und Pyramiden,

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 260, 202.

denen der grüne Flächenschimmer der Dodekarhodonide ganz fehlte, erhalten. Der geringen Ausbeute und grossen Zerfließlichkeit der Verbindungen halber konnten hier nur Verhältnisbestimmungen ausgeführt werden, die zu obiger Formel führten.

Die Unmöglichkeit, beim Chromoxyd den Eisendodekarhodoniden analoge Salze darzustellen und die merkwürdige stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindungen überhaupt, die sich bei anderen Doppelsalzen kaum wiederfindet, gab Veranlassung, diese Angaben von KRÜSS und MORAHT nachzuprüfen; hierbei wurden die folgenden überraschenden Resultate erzielt.

#### Ferrihexarhodonide.

Genau nach den von KRÜSS und MORAHT zur Darstellung der Dodekareihe gegebenen Vorschriften wurde zur Gewinnung des Natriumsalzes, der luftbeständigsten dieser Verbindungen, eine bestimmte Menge Eisenhydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure gelöst und soviel Natriumrhodanid hinzugefügt, daß auf 1 Molekül Eisenrhodanid 9 Moleküle Natriumrhodanid kamen.<sup>1</sup> Die Lösung wurde nicht eingedampft, da hierbei die Rhodanwasserstoffsäure teilweise zu Persulfocycansäure oxydiert wird, sondern im Exsikkator über Schwefelsäure verdunstet. Nach einigen Wochen schied sich das Salz in dunklen Krystallen von 1—2 cm Länge und hexagonaler oder rhomboedrischer Form aus; sie zeigten intensiven grünen Reflex, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die von KRÜSS und MORAHT dargestellte Verbindung und waren unzweifelhaft identisch mit derselben.

Weitere Anschüsse dieser Lauge ergaben dieselben Krystalle vermischt mit Natriumrhodanid.

Die Analysen dieses Produktes ergaben nun sehr wesentlich von den Resultaten von KRÜSS und MORAHT abweichende Werte, die statt zu der von ihnen angegebenen Formel eines Dodekarhodonides  $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{SCN})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu der eines Hexarhodonides  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  führten. Die Darstellung des Salzes wurde daher vielfach wiederholt; die mit Eisenhydrat abgesättigte Sulfocycansäure wurde mit 3, 6, 9 oder 12 Molekülen Natriumrhodanid eingeengt; aber stets mit dem gleichen

---

<sup>1</sup> Ein Überschufs von Alkalirhodanid schadet nicht; denn nach KRÜSS und MORAHT scheidet sich auch dann zuerst jenes Doppelsalz ab, während erst zuletzt das überschüssige Alkalirhodanid auskrystallisiert.

folge: es entstanden immer die dunkelen grün reflektierenden rhombischen Krystalle des Dodekarhodanids von KRÜSS und MORAHT, es aber hier die Zusammensetzung des Hexarhodanids zeigte, und es den letzten Mutterlaugen krystallisierte das angewendete überflüssige Alkalirhodanid unverändert aus.

Die von KRÜSS und MORAHT beobachteten zerfließlichen orangefarbenen Krystalle, denen sie ihrerseits die Formel der Hexarhodanide erkennen, konnten weder mit Natriumrhodanid noch mit den anderen Alkalirhodaniden erhalten werden.

Auf eine Mitteilung über diese Resultate stellte Herr Dr. MORAHT einige Präparate aus der KRÜSS'schen Sammlung gütigst zur Verfügung, wofür ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.<sup>1</sup> Dieselben wiesen sich als gleich zusammengesetzt mit den hier erhaltenen Präparaten, so daß bei der Untersuchung von KRÜSS und MORAHT nur ein analytisches Versehen untergelaufen sein kann.

Es wurden die folgenden Werte bei den Analysen erhalten:



Berechnet:	Erhalten:							Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	für $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
10.01 %	11.70	11.77	11.95	11.19	11.76		11.84	20.00 %
8.13 „	8.12	7.91	7.42	7.95	7.84	7.79	7.78	5.43 „
27.87 „	27.18	26.01	25.43				25.08	37.24 „
O 31.35 „								7.07 „

Die unter I—VI angegebenen Werte beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellungen, teils umkrystallisiert, teils nicht umkrystallisiert. Unter VII sind die bei der Analyse des KRÜSS'schen Präparates erhaltenen Werte verzeichnet.

Es dürfte hiernach unzweifelhaft sein, daß diese Verbindung ein Hexarhodanid ist; immerhin stimmen die erhaltenen Analysenwerte mit den berechneten wenig überein: Alkali wurde stets zu hoch, Eisen und besonders Schwefel zu niedrig gefunden. Eine Aufklärung dieser Erscheinung gab die folgende Beobachtung:

Das Salz wird wie die anderen Metallrhodanide durch Ätzalkalien zersetzt; es scheidet sich dabei Ferrihydroxyd aus. Wurde diese Zersetzung in einem evakuierten Gefäß unter vollständigem

<sup>1</sup> Diese Salze waren für die Ausstellung einer Naturforscherversammlung dargestellt worden und allerdings damals nicht analysiert worden; sie waren jedoch allen Eigenschaften nach als identisch mit den in ihrer Arbeit betriebenen Salzen von den Herren K. u. M. betrachtet worden.

Luftabschluss ausgeführt, so fiel schwarzes Ferroferrihydroxyd aus, das erst beim Durchleiten von Luft in Ferrihydroxyd überging. Es hatte sich also bei der Bildung des Hexarhodanides etwas Rhodanwasserstoffsäure auf Kosten des Eisenoxydes oxydiert und dem Ferrihexarhodanid war etwas Ferrosalz beigemischt, auf das weiter unten eingegangen wird. Diese Beimischung an Ferrosalz konnte auch durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden; denn beim Lösen des Salzes trat immer wieder eine teilweise Oxydation der Sulfoeyansäure und damit verbunden eine geringe Reduktion des Eisenoxyds ein.

Das Natriumferrihexarhodanid ist in absolutem Alkohol mit violetter permanganatartiger Farbe löslich und läßt sich aus einer solchen Lösung umkrystallisieren. In verdünntem Alkohol und in Wasser löst sich das Salz mit der bekannten tiefblutroten Farbe, und aus solchen Lösungen kommt das Salz nicht ganz unzersetzt wieder heraus; es scheidet sich etwas Alkalirhodanid ab. In Äther spaltet sich das Salz den Angaben von KRÜSS und MORAHT entsprechend in Eisentrirhodanid, das sich löst und in Natriumrhodanid, das sich ausscheidet.

Ebenso wie das Natriumsalz wurde die Kalium- und Ammoniumverbindung dargestellt und in ihren Eigenschaften, nicht aber in der Zusammensetzung den Angaben von KRÜSS und MORAHT entsprechend gefunden.

Die Analysen dieser sehr hygroskopischen Salze hatten die folgenden Ergebnisse:



	Berechnet:	Erhalten:		Berechnet für $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SCN})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		I.	II.	
K	19.73 %	20.83	20.59 %	29.58 %
Fe	9.44 „	9.45	9.46 „	4.95 „
S	32.37 „	31.33	31.39 „	32.08 „

Unter II sind die an einem Präparate von KRÜSS erhaltenen Werte verzeichnet.



	Berechnet:	Erhalten:	Berechnet
			für $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SCN})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
NH <sub>4</sub>	10.19 %	10.94 %	16.31 %
Fe	10.57 „	10.52 „	5.64 „
S	36.81 „	35.24 „	38.82 „

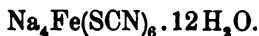
Ferrohexarhodanide.

Die zweite Reihe der Ferrirhodanide, die KRÜSS und MORAHT zerfließliche hellorangerote Salze beschrieben, und die sie als Hexarhodanide betrachteten, konnte, wie schon oben erwähnt, nicht nach den Angaben dieser Autoren erhalten werden. Da nun nachgewiesen war, daß die vermeintlichen Dodekarhodanide in Wirklichkeit die Zusammensetzung dieser Hexarhodanide hatten und ferner beobachtet war, daß bei der Einwirkung von Sulfoeyansäure auf Ferrisenoxyd eine teilweise Reduktion desselben oft stattfindet, so lag die Vermutung nahe, daß diese orangeroten Ferrihexarhodanide in Wirklichkeit Verbindungen des zweiwertigen Eisens seien.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurde die Darstellung von Ferridoppelrhodaniden versucht.

Eine bestimmte Menge Rhodanwasserstoffsäure wurde mit frisch gefälltem Ferrokarbonat gesättigt und dann zur erhaltenen Lösung auf 1 Molekül Ferrorhodanid 4 Moleküle Rhodannatrium zugesetzt. Die blaßrot gefärbte Lauge liefs sich im Gegensatz zu den Eisensalzlösungen auf dem Wasserbade einengen, da hier naturgemäß eine Oxydation der Sulfoeyansäure nicht stattfinden konnte, sondern sich im Vakuumexsikkator nach wenigen Tagen farblose bis schwach rot gefärbte, wohlausgebildete kleine Krystalle von rhombischem Habitus ab, die sich in Wasser sowie Alkohol mit hellrosafarbe lösten. An der Luft wurde die Farbe bald dunkler, und nach einigen Tagen waren die sonst beständigen Krystalle durch Oxydation an der Oberfläche dunkelrot gefärbt. In ihrer Lösung erzeugte Ammoniak eine tiefgrüne Fällung von Ferrohydroxyd.

Die Analyse dieses Salzes, das wie die anderen Verbindungen dieser Reihe nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten wurde, führte zur Formel:



Berechnet:	Erhalten:
Na 12.92 %	12.80 %
Fe 7.87 „	7.81 „
S 26.93 „	25.40 „

In derselben Weise wurde das Kalium- und Ammoniumsalz dargestellt und als hellrot gefärbte mikrokrystallinische auferstentlich hygroskopische Salze erhalten, die sich in Wasser mit hellrosafarbe lösen. Diese Eigenschaften entsprachen vollständig der Beschreibung, die KRÜSS und MORAHT von ihren Ferrihexa-

rhodaniden geben. Die beobachtete Färbung ist jedoch weder hier noch beim Natriumsalz die Eigenfarbe der Verbindungen, sondern nur auf eine sehr schnell eintretende oberflächliche Oxydation zurückzuführen. Die Verbindungen sind an und für sich farblos, wie man leicht feststellen kann, wenn man einen Tropfen einer konzentrierten Lösung unter dem Mikroskope krystallisieren läßt.

Eine Analyse konnte nur mit dem Kaliumsalze ausgeführt werden, das Ammoniumsalz war zu zerfließlich zur Abwägung.



	Berechnet:	Erhalten:
K	24.68 %	24.28 %
Fe	8.86 „	8.05 „

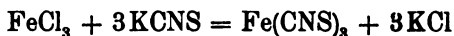
Die Ferrohexarhodanide entsprechen in ihrer Zusammensetzung also dem gelben Blutlaugensalze, die Ferriverbindungen dem roten Blutlaugensalze.

Überführungsversuche im NERNST'schen Apparate zeigten, daß die Ferrihexarhodanide in absoluter alkoholischer violetter Lösung Salze des komplexen Anions  $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$  sind, während die blutroten verdünnt-alkoholischen und wässrigen Lösungen kein komplexes Anion mehr enthalten.

Mit den Ferrohexarhodaniden konnten Überführungsversuche nicht ausgeführt werden.

#### VI. Über die Eisenrhodanreaktion.

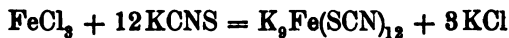
Während man früher die bekannte Eisenrhodanreaktion auf die Entstehung von Ferrirhodanid nach der Umsetzungsgleichung



zurückführte, glaubten KRÜSS und MORAET<sup>1</sup> auf Grund spektrophotometrischer Messungen gefunden zu haben, daß das Maximum der Rotfärbung bei der Reaktion zwischen dreiwertigem Eisen und löslichen Rhodaniden immer eintrete, wenn auf 1 Molekül des Eisensalzes 12 Moleküle Rhodansalz reagierten. Da sie ferner in dem in dem vorigen Abschnitte besprochenen Ferridoppelrhodaniden die

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

Dodekarhodanide erhalten zu haben glaubten, so stellten sie die Reaktionsgleichung



auf und führten die Farbenreaktion auf die Entstehung des Dodekarhodanides zurück.

Bald darauf zeigte nun MANGANINI,<sup>1</sup> daß die spektrophotometrischen Messungen von KRÜSS und MORAHT auf einem Irrtume beruhen, daß das Maximum der Extinktion durchaus nicht immer dem Malekularverhältnisse  $\text{FeCl}_3 : 12\text{KCNS}$  entspricht, sondern je nach Konzentration der Lösungen dem Massenwirkungsgesetze folgt. Die Färbung sei lediglich durch Entstehung undissozierten Eisenrhodanids bedingt; keinesfalls existiere das isolierte Dodekasalz in der Lösung.

KRÜSS und MORAHT<sup>2</sup> fanden bei einer daraufhin angestellten Kontrolle ihrer Messungen das Fehlerhafte ihrer Resultate, hielten aber immer noch daran fest, daß die Färbung wenigstens teilweise durch das in der Lösung vorhandene Dodekasalz verursacht sei.

Die vorliegenden Versuche bestätigen vollkommen die Anschauungen MANGANINI's, die übrigens bereits auch schon in einige moderne Lehrbücher<sup>3</sup> übergegangen sind.

Die Nichtexistenz der Dodekarhodanide macht die Umsetzungsgleichung von KRÜSS und MORAHT hinfällig; aber auch die Ferrihexarhodanide sind an der Reaktion nicht beteiligt. Das komplexe violette  $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ -Ion ist nur in absolut-alkoholischer Lösung vorhanden, in Wasser ist es gespalten in rotes  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Diese Eisenrhodanreaktion wird also nur durch das undissoziierte Ferrirhodanid bedingt.

Die Entstehung dieses undissozierten Körpers in Lösung ist nun natürlich den Gesetzen der Massenwirkung unterworfen, und daher kann die Farbeintensität einer eisen- und rhodanhaltigen Lösung durch Zusatz eines der Ionen bis zum Maximum erhöht werden. Dies gilt nun vor allem für schwachsaure Lösungen,<sup>4</sup> denn in ganz neutralen wässrigen Lösungen ist das Eisenrhodanid nicht elektrolytisch, sondern hydrolytisch gespalten.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 4.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 1, 399.

<sup>3</sup> Vergl. OSTWALD, „Grundlinien“ S. 585.

<sup>4</sup> Ausgenommen sind natürlich die Säuren, die mit dreiwertigem Eisen selbst undissoziierte Verbindungen bilden, wie Oxalsäure, Phosphorsäure, Fluorarsäure u. s. w.

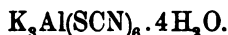
Das kann man sowohl an Lösungen von Alkaliferrihexarhoda- niden, wie an Lösungen von Ferrirhoda- niden selbst beobachten. Diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser vollständig entfärbt, indem offenbar eine Hydrolyse zu kolloidalem Ferrihydroxyd und Sulfo- cyanid- säure stattfindet. Reichert man in einer solchen ent- färbten Lösung die Sulfo- cyanid- anionen an, so tritt keine Rotfärbung ein, da keine Ferriionen, sondern kolloidales Hydroxyd vorhanden ist; bringt man dagegen Ferriionen in die Lösung, die natürlich auf Rhoda- nionen treffen, so wird sie sofort rot. Dasselbe erreicht man, wenn man die Lösung mit Salzsäure ansäuert, die das kolloidale Eisenhydroxyd löst und in Ferriionen überführt.<sup>1</sup>

Aus dieser Beobachtung folgt, daß die Eisenrhoda- niden in saurer Lösung auszuführen ist, eine Folgerung, die in der Praxis auch bei quantitativen kolorimetrischen Bestimmungen schon längst ihre Anwendung gefunden hat.<sup>2</sup>

#### VII. Aluminiumdoppelrhodanide.

Analog den Chrom- und Ferridoppelrhodaniden wurden Alu- miniumverbindungen durch Lösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in Rhoda- nwasserstoffsäure und Einengen der Lösungen unter Zusatz von Alkalirhoda- niden im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt. Auch hier wurden nur Hexarhoda- nide erhalten; sie krystallisieren aus fast syrupösen Laugen als farblose, sehr hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krusten aus.

Analysiert wurde nur das Kaliumsalz:



Berechnet:		Erhalten:	
K	20.74 %	20.89	21.09 20.77 %
Al	4.78 „	4.85	4.94 4.86 „
S	34.05 „	34.24	34.42 %

In Folgendem seien die wichtigsten Resultate vorstehender Versuche kurz zusammengestellt:

1. Von den Quecksilberdoppelrhodaniden sind die Quecksilber- rhodanasalze wahrscheinlich Verbindungen eines einwertigen kom-

<sup>1</sup> Die Hydrolyse des Ferrirhoda- niden wurde schon von LEY beobachtet *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 200.

<sup>2</sup> Vergl. MYLIUS und FÖRSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 675.



plexen Kations  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ; die Quecksilbertrirhodanide und Tetra-  
rhodanide sicher Salze ein- und zweiwertiger komplexer Anionen  
 $\text{Hg}(\text{SCN})_3$  bzw.  $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ .

2. Die Kobaltotettrahydrovanide sind Salze eines in konzentriert  
wässriger und in alkoholischer Lösung beständigen komplexen  
Anions  $\text{Co}(\text{SCN})_4$ , das jedoch in verdünnterer Lösung gespalten wird.

3. Die Nickeldoppelrhodanide sind keine komplexen Verbindungen,  
sondern Doppelsalze. Auf dieser Verschiedenheit der Kobalt- und  
Nickelrhodanide beruht der Nachweis des Kobalts neben Nickel nach  
VOGEL.

4. Die von KRÜSS und MORAHT als Dodekarhodanide gekennzeichneten  
Ferridoppelrhodanide sind Ferrihexarhodanide der Zusammensetzung  
 $\text{R}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6$ , entsprechend den schon bekannten Chromdoppelrhodaniden  
und den neu dargestellten Aluminiumdoppelrhodaniden. Sie sind Salze  
eines in alkoholischer Lösung beständigen violetten Kations  
 $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ , das in wässriger Lösung in rotes Eisenrhodanid  
 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  und Rhodan gespalten wird.

5. Die von KRÜSS und MORAHT als Ferrihexarhodanide angesprochenen  
Verbindungen sind Ferrohexarhodanide der Zusammensetzung  
 $\text{R}_4\text{Fe}(\text{SCN})_6$ . Die Ferri- und Ferrohexarhodanide entsprechen also  
in ihrer Zusammensetzung den Blutlaugensalzen.

6. Die Eisenrhodanreaktion beruht der Annahme MANGANINI's  
entsprechend auf der Entstehung von Eisenrhodanid  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Diese  
Verbindung wird in neutraler Lösung hydrolytisch in kolloidales  
Eisenhydrat und Rhodanwasserstoffsäure gespalten und dabei entfärbt,  
so daß für die Ausführung der Eisenrhodanreaktion die Anwendung  
schwach saurer Lösungen geboten ist.

*Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N., 18. März 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1901.

## Über Bleisuboxyd.

Von

S. TANATAR.

BOUSSINGAULT hat angegeben, daß bei der Erhitzung des Bleioxalats bis zur Schmelztemperatur des Bleis ein Bleisuboxyd von der Zusammensetzung  $Pb_2O$  entsteht. Er beschreibt diese Verbindung als eine sammetschwarze Masse, die bei Einwirkung von Säuren in sich lösendes Bleioxyd und metallisches Blei zerfällt. Als Beweis dafür, daß dieses Suboxyd nicht ein Gemisch von fein zertheiltem Blei mit Bleioxyd war, führt BOUSSINGAULT nur das an, daß ihm durch Quecksilber kein Blei entzogen wird.

WINKELBLECH<sup>1</sup> konnte dieses Suboxyd nicht erhalten. Er bekam ein schwarzes Pulver, das beinahe 70 % Blei neben Bleioxyd enthielt und nach seiner Meinung eben ein Gemisch von Blei und Bleioxyd war. MAUMENE<sup>2</sup> hat dieses Suboxyd auch nicht bekommen. Seitdem ist es unentschieden geblieben, ob wirklich ein Bleisuboxyd existiert oder nicht.

Ich habe die Untersuchung dieser Frage unternommen. Ich stellte das Bleisuboxyd nach Angabe von BOUSSINGAULT dar durch Erhitzen des Bleioxalats in einer Retorte oder in einer Röhre bei möglichst niedriger Temperatur. Dabei habe ich keinen Körper von der Zusammensetzung des Bleisuboxyds bekommen, sondern immer war der Gehalt an freiem Blei nach Abzug von Bleioxyd viel größer — 70—80 % anstatt 48 % Blei, die Bleisuboxyd neben Bleioxyd geben muß. Ich kann die Angabe WINKELBLECH's bestätigen, daß auf diese Weise ein Gemisch von fein verteiltem Blei und Bleioxyd entsteht, oder vielleicht ein Gemisch von Blei mit Bleisuboxyd. Daher habe ich die Darstellungsmethode etwas abgeändert.

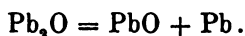
---

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 1837, 227.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. Chim.* 1872, 144.

1 Kohlenoxyd auf Bleisuboxyd reduzierend wirken und Blei ab-  
 2 reiden konnte, so suchte ich die Kohlenoxydatmosphäre während  
 3 der Zersetzung des Bleioxalats fortwährend zu verdünnen.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich das Bleioxalat in einer Ver-  
 4 ennungsröhre bei möglichst niedriger Temperatur unter fortwähren-  
 5 dem Durchleiten eines schnellen Stromes von trockener Kohlensäure.  
 6 Die Erhitzung dauert, bis beim Abstellen des Kohlensäurestromes  
 7 in Gas mehr sich entwickelt. Die Hauptsache ist, die Temperatur  
 8 möglichst niedrig und gleichmäÙsig zu halten. Dann entsteht ein  
 9 feines grauschwarzes Pulver, sonst entsteht ein dichteres graugrünes.  
 10 Beide zerfallen bei Behandlung mit Säuren in gleichviel Bleioxyd  
 11 und Blei, sind aber ganz verschiedene Körper: das schwarze Pulver  
 12 ist wirklich Bleisuboxyd, während das graugrüne ein Gemisch von  
 13 1 Mol Bleisuboxyd und 1 Atom Blei darstellt. Ich will sagen,  
 14 daß Bleisuboxyd bei höherer Temperatur glatt in Blei und Bleioxyd  
 15 zerfällt:



Manchmal enthält das so dargestellte Bleisuboxyd geringe  
 16 Mengen des unzersetzten Oxalats, das bei der Behandlung des Sub-  
 17 oxyds mit 5 %iger Essigsäure neben Blei im Rückstande bleibt,  
 18 während das Bleioxyd aufgelöst wird. In diesem Falle muß man  
 19 das Suboxyd nochmals ganz vorsichtig erhitzen, bis kein Gas mehr  
 20 entwickelt wird. Es ist gut, dabei nicht Kohlensäure, sondern Stick-  
 21 stoff durch die Röhre streichen zu lassen, um das Suboxyd frei von  
 22 etwas Kohlensäure zu bekommen, die es sonst immer enthält.

Das so dargestellte Bleisuboxyd ist ein grauschwarzes Pulver,  
 23 das sich an trockener Luft nicht verändert und vom Wasser weder  
 24 gelöst noch zersetzt wird. 10 %ige Natronlösung zersetzt es schon  
 25 bei der Kälte, indem Bleioxyd sich löst und Blei hinterbleibt. Säuren  
 26 zersetzen es sofort in Bleioxyd und Blei, das sich als feines Pulver  
 27 zersetzt und bald, besonders beim Erwärmen, in einen Klumpen sich  
 28 zusammenballt.

Wegen der kleinen Gewichtsvermehrung, die bei der Oxydation  
 29 des Suboxyds zu Oxyd (3.72 %) eintreten soll, und weil diese Ge-  
 30 wichtsvermehrung durch die Gegenwart kleiner Mengen Feuchtigkeit,  
 31 Kohlensäure und Bleioxalat sehr empfindlich herabgedrückt wird,  
 32 habe ich zuletzt vorgezogen, die Analyse des Suboxyds auf das  
 33 Erhalten dessen gegen Säuren zu gründen und das abgeschiedene  
 34 Blei direkt zu wägen. Ich digeriere 2—3 g Suboxyd mit 300 ccm

5%iger Essigsäure bei 50—60°, bis alles Blei sich in Klumpen zusammenballt und die Lösung ganz klar wird. Es dauert eine halbe Stunde, bis die feinsten Körner des Bleis sich absetzen. Dann wird dekantiert, filtriert und das Blei mit luftfreiem Wasser, zuletzt mit Alkohol und trockenem Äther, gewaschen und in einem kleinen Exsikkator, der evakuiert wird, trocken gelassen. Auf diese Weise habe ich gefunden, daß mein Bleisuboxyd verschiedener Darstellung,

47.72 — 48.51 — 48.35 — 48.63 — 48.90 — 47.91 %,

Blei hinterläßt, während Bleisuboxyd theoretisch (bei der Reaktion  $Pb_2O = PbO + Pb$ ) 48.14 % Blei bilden soll.

Damit ist es aber keineswegs bewiesen, daß in diesem Körper eine homogene Verbindung vorliegt. Es ist wohl möglich, daß es ein Gemisch von Blei und Bleioxyd wäre, um so mehr, da es Alkalien und Säuren gegenüber sich als solches verhält. Vergebens habe ich versucht, bei niedrigen Temperaturen die dem Suboxyd entsprechenden Oxydulsalze des Bleis zu bekommen. Doch unterliegt es keinem Zweifel, daß es wirklich das Bleisuboxyd ist, wie folgende Versuche es beweisen. Es muß ein Energieunterschied vorhanden sein zwischen der Verbindung Bleisuboxyd und dem Gemische von Blei und Bleioxyd. Essigsäure wird aus dem Gemische das freie Bleioxyd lösen, dagegen muß die Verbindung  $Pb_2O$  unter Zerfall erst Bleioxyd geben, und das muß mit einer Wärmetönung begleitet werden. Darauf ist gegründet die von mir angewandte thermochemische Prüfung der Frage, ob eine homogene Verbindung oder ein Gemisch in diesem Falle vorliegt. Ich brachte in einem Kalorimeter 500 ccm  $\frac{1}{2}$ -norm. Essigsäure mit 5—7 g Suboxyd zusammen. In 3—4 Minuten ist die Reaktion beendet, das Thermometer steigt nicht mehr, was für die Genauigkeit der Messungen vorteilhaft ist. Meine Versuche ergaben, daß bei dieser Reaktion 430 g Substanz (1 Mol  $Pb_2O$  entsprechend)

9.993 — 10.156 — 10.096 Cal., im Mittel 10.048 Cal.

entwickeln, während nach THOMSEN'S Messungen die Lösung des Bleioxyds in Essigsäure 15.500 Cal. entwickelt. Jedesmal wurde zur Kontrolle das Gewicht des rückständigen Bleis bestimmt. Es werden also bei der Zersetzung des Bleisuboxyds in Blei und Bleioxyd 5.452 Cal. verbraucht. Dieses Resultat wird durch das Ver-

**halten** im Kalorimeter des graugrünen Pulvers (das bei Behandlung mit Essigsäure ebensoviel Blei hinterläßt, wie Bleioxyd) noch **be-**  
**kräftigt**, wie weiter unten folgen wird.

Auch das spezifische Gewicht des Suboxyds ist von dem des Gemisches ( $\text{PbO} + \text{Pb}$ ) verschieden. Das spezifische Gewicht des Suboxydes bei  $18^\circ$  ist gefunden:

8.3475 — 8.3404 — 8.342,

während das spezifische Gewicht des Bleis mit

11.330 — 11.366

angegeben ist (DAMMER, Handbuch), und das des Bleioxyds mit

9.28 — 9,36.

Das graugrüne Pulver ist das Produkt des Zerfalls des Sub-Suboxyds bei höherer Temperatur. Es verhält sich im Kalorimeter bei der Behandlung mit Essigsäure ganz anders als das Suboxyd; 430 g Substanz entwickeln dabei

15.530 — 15.130 Cal.,

d. h. ebensoviel wie 1 Mol. Bleioxyd.

Auch das spezifische Gewicht dieses Gemisches ist beinahe das Mittel von dem des Bleis und Bleioxyds:

9.97309 — 9.979 bei  $18^\circ$ ,

während das Mittel der spezifischen Gewichte des Bleis und Bleioxyds beinahe 10.33 vorstellt.

Nächstens werde ich über Suboxyde des Cadmiums (richtiger Quadrantoxyd) und einiger anderer Metalle berichten.

*Odessa, chem. Laboratorium der Neuruss. Universität, 6/19. März 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1901.

## Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen.

Von

W. HERZ.

Ganz kürzlich habe ich, zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn DRUCKER zeigen können,<sup>1</sup> daß organische Basen mit hohen Dissoziationskonstanten, wie Guanidin oder Dimethylamin zu quantitativen Metallfällungen mit Erfolg verwendet werden können. Zur Erweiterung dieser Analysenresultate mögen noch folgende Angaben dienen.

Kupferbestimmung durch Guanidin:

Zu einer wässrigen Kupfersalzlösung wird die wie früher (26, 347) hergestellte Guanidinlösung gesetzt und ganz kurze Zeit schwach erwärmt. Der Niederschlag wird filtriert, getrocknet und nach dem Trocknen sorgfältig vom Filter entfernt; das Filter wird verascht und nach dem Erkalten mit dem Niederschlag zusammen schwach erhitzt.

0.4862 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  ergeben 0.1549 g  $\text{CuO}$ ,

ber. 25.4 % Cu,

gef. 25.4 % Cu.

Ganz vorzüglich läßt sich Piperidin mit der Dissoziationskonstanten 0.158<sup>2</sup> zu quantitativen Ausfällungen verwenden.

Magnesiumbestimmung durch Piperidin:

Zu der wässrigen Lösung des Magnesiumsalzes wird Piperidin in der Kälte gesetzt, der Niederschlag nach einigem Stehen filtriert, getrocknet und samt dem Filter verascht.

1.2438 g  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ergeben 0.2028 g  $\text{MgO}$ ,

ber. 9.9 % Mg,

gef. 9.85 % Mg.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 26, 90 und 347.

<sup>2</sup> BREDDIG, Zeitschr. phys. Chem. 13, 294.

	Temperatur	Spez. Gew.
. CuJ, gefällt und lufttrocken	15.0	5.563
. CuJ, gefällt neben H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> getrocknet	14.5	5.672
. CuJ, geschmolzen	16.7	5.619
. CuJ, komprimiert	15.0	5.677
		Mittel: 5.631

Die Substanz Nr. 1 enthielt noch 0.104% Feuchtigkeit, deshalb wurde ihr entsprechendes spez. Gew. bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

Wie ersichtlich, ist das spez. Gew. des CuJ weit größer als 4.41. Da dieser enorme Unterschied seinen Grund in dem Umstande haben konnte, daß SCHIFF seine Substanz, direkt als Präcipitat, ohne sie vorher zu trocknen, benutzte, arbeitete ich schließlich genau nach SCHIFF's Angaben und gelangte nun zu der Größe 5.289. Wenn diese allerdings kleiner als die vorhergehenden ist, so weicht sie doch so sehr von 4.41 ab, daß es nicht statthaft ist, auf einen physikalischen bezw. chemischen Unterschied zwischen feuchtem und trockenem CuJ zu schliessen.

Berechnet man nun das spez. Volumen des CuJ nach dem Mittelwert 5.653, so ergibt sich:  $\frac{190}{5.653} = 33.61$ , also ein Volumen, welches kleiner ist als die Summa der Atomvolumina. Die Bildung von CuJ ist also von einer Kontraktion begleitet, wie es allgemein der Fall ist.

*Lüttich, chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1901.

## Litteraturübersicht.

### Anorganische Chemie.

**Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride,**  
von W. v. TIESENHOLT. (*Journ. prakt. Chem.* [2] **63**, 30—40.)

**Zur Kenntnis der Überchlorsäure,** von C. HÄUSSERMANN und ALB.  
SIGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3598—3599.)

**Über das Verhalten des Jods und Broms gegen Chlorheptoxyd und  
Perchlorsäure,** von A. MICHAEL und WALLACE T. CONN. (*Amer. Chem.  
Journ.* **25**, 89—96.)

Die Angabe von KÄMMERN, daß Chlor direkt von Brom und Jod  
ersetzt werde, konnte nicht bestätigt werden. Aus wasserfreier Perchlorsäure  
und Jod entstand eine Säure  $HJ_2O_3$ . Die Verf. schlossen hieraus,  
daß die feste Jodmolekel aus mehr als 2 Atomen bestehe, daß die große  
Molekel durch gelinde Oxydation teilweise gespalten werde (!!).

F. W. Küster.

**Darstellung von Jodsäure,** von A. SCOTT und W. ARBUCKLE. (*Proc.  
Chem. Soc.* **17**, 2.)

**Über den Selengehalt der Schwefelsäure,** von N. A. ORLOW. (*Chem.  
Ztg.* **25**, 66.)

**Über eine neue gasförmige Verbindung, das Sulfarülchlorid,** von  
H. MOISSAN und P. LEBEAU. (*Compt. rend.* **132**, 374—381.)

**Über die Einwirkung von Persulfaten auf Jod,** von HUGH MARSHALL.  
(*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **22**, 388—390.)

**Berichtigung bezüglich der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd  
auf Thiosulfate,** von A. NABL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3554  
bis 3555.)

**Vorlesungsversuch zur Darstellung von Stickoxyd,** von ALFRED SENIER.  
*Proc. Chem. Soc.* **16**, 227.)



**Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung; 2. Teil. Absorptionsvermögen verdünnter Alkalimetallsalzlösungen, von H. M. Dawson und J. Mac Crae. (Proc. Chem. Soc. 17, 5—6.)**

Die Arbeit behandelt denselben Gegenstand, wie die in dieser Zeitschrift (25, 236) von GAUS publizierte, nur daß andere Hilfsmittel zur Messung des Ammoniakdruckes angewendet wurden. Wenn der Verf. auch wesentlich weiter vorgedrungen ist als GAUS, so lassen sich doch auch aus seinen Resultaten noch keine endgültigen Schlüsse ziehen. Für die verdünnteren Ammoniaklösungen (bis 0.5 normal) sind die Dampfdruckänderungen der zugesetzten Salzmenge proportional, die Wirkung der Salze selbst aber soll sich additiv aus der Wirkung des Kations und des Anions zusammensetzen. *F. W. Kiister.*

**Argon und seine Begleiter, von WILLIAM RAMSAY und MORRIS W. TRAVERS. (Proc. Roy. Soc. London 67, 329—333.)**

Metargon hat sich nur als unreines Argon herausgestellt. Krypton und Xenon wurden isoliert, jedes von ihnen ist schwerer flüchtig als Argon. Beim Siedepunkt der Luft hat Krypton einen ziemlich großen, Xenon keinen nachweisbaren Dampfdruck. Neon und Helium wurden durch Abkühlen mit flüssigem Wasserstoff getrennt, bei welcher Temperatur nur Helium flüssig blieb. Alle diese Gase sind nach der KUNDT'schen Methode einatomig.

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Brechungsvermögen, Luft = 1	0.1238	1.2345	0.968	1.449	2.364
Gasdichte, Sauerstoff = 16	1.98	9.97	19.96	40.88	64
Siedepunkt 760 mm, abs. T.	—	—	86.9	121.33	163.9
Kritische Temperatur (abs.)	—	< 68°	155.6	210.5	287.7
Kritischer Druck (m Hg)	—	—	40.2	41.24	43.5
Dichte der Flüssigkeit	—	—	1.212	2.155	3.52
Molekularvolum	—	—	32.92	37.84	36.40

Die Elemente reihen sich wie folgt in das periodische System ein:

Wasserstoff	Helium	Lithium	Beryllium
1	4	7	9
Fluor	Neon	Natrium	Magnesium
18	20	23	24
Chlor	Argon	Kalium	Calcium
35.5	40	39	40
Brom	Krypton	Rubidium	Strontium
80	82	85	87
Jod	Xenon	Cäsium	Baryum
127	128	133	137

*F. W. Kiister.*

**Über das Phosphorsuboxyd**, von A. MICHAELIS und K. VON AREND.  
(*Lieb. Ann.* **314**, 259—275.)

Die Verf. beschreiben Reinigung, Darstellung und Eigenschaften des interessanten Phosphorsuboxydes  $P_4O$ .  
F. W. Küster.

**Scheidung des Arsens**, von MARTIN ROHMER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 33—37.)

Beschreibung einer abgeänderten Form, das Arsen als Chlorür überzudestillieren.  
F. W. Küster.

**Über den Nachweis von Stickstoff in Arsen und die Umwandlung von Arsen in Antimon**, von F. FITTICA. (*Chem. Ztg.* **25**, 41.)

**Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutsulfür**, von H. PELABON.  
(*Compt. rend.* **132**, 78—80.)

**Über die Verbrennung der Gase**, von S. TANATAB. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 225—226.)

Die hier mitgeteilten Resultate des Verf. sind nicht minder interessant und merkwürdig, als die früheren. Ein Gemisch von 6 Volumen Knallgas mit nur 1 Volumen Propylen läßt sich nicht mehr durch den Funken zur Explosion bringen. Läßt man längere Zeit den Funkenstrom durch das Gemisch schlagen, so tritt eine Volumverminderung von 10 % ein, das Propylen wird zu Kohlenoxyd verbrannt, aber nur eine Spur des Wasserstoffes wird mit verbrannt. Entzündet man das Gasgemisch mit einer Flamme, so verbrennt es mit ruhiger, leuchtender Flamme, ohne eine Spur von Explosion. — Das Propylen übt also auf den Wasserstoff eine ganz merkwürdige, schützende Wirkung aus, es fungiert als negativer Katalysator.  
F. W. Küster.

**Über explosive Gasgemenge**, von F. EMICH. (*Monatsh. Chem.* **21**, 1061—1078.)

**Fernere Mitteilungen über das Siliciumspektrum**, von NORMAN LOCKYER.  
(*Proc. Roy. Soc. London* **67**, 403—409.)

**Zusammensetzung von Thoriumhydrür und Thoriumnitrid**, von C. MATIGNON und M. DELÉPINE. (*Compt. rend.* **132**, 36—38.)

**Einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds**, von GEORGE F. JAUBERT.  
(*Compt. rend.* **132**, 35—36.)

**Über einige Eigenschaften des Natriumdioxydes**, von DE FORCRAND.  
(*Compt. rend.* **132**, 131—133.)

**Neue Methode zur Darstellung von Natriumperoxyhydraten und ihre Eigenschaften**, von GEORGE F. JAUBERT. (*Compt. rend.* **132**, 86—88.)

**Über die Natriumsalze der Chromsäure. Studien über die Löslichkeit der Salze**, von F. MYLIUS und R. FUNK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 3686—3689.)

**Über die Natriumsalze einiger der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren.** Studien über die Löslichkeit der Salze, VI, von ROBERT FUNK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3696—3703.)

Die fraglichen Salze bilden zum Teil ganz analoge Hydrate, wie das Natriumsulfat, die auch dieselben charakteristischen Löslichkeitsveränderungen mit der Temperatur zeigen. Die Resultate der in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Arbeit sind in zahlreichen Kurven übersichtlich dargestellt. F. W. Küster.

**Über die Doppelsalze des Quecksilberjodids mit dem Jodkalium,** von WLADIMIR PAWLOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **32**, 732—741; nach *Chem. Centrbl.* 1901, I, 368.)

**Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalkes,** von HUGO DITZ. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14**, 3—14, 25—31, 49—57, 105—111.)

**Über das Calciumchromat.** Studien über die Löslichkeit der Salze, V, von F. MYLIUS und J. VON WROCHEM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2689—2696.)

**Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers.** Die Bildung von Syngenit  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  bei 25°; von J. H. VAN'T HOFF und H. A. WILSON. (*Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss.* **53**, 1142—1149.)

**Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft,** von W. EIDMANN und L. MOESER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 370—373.)

**Über die Borate des Magnesiumoxydes und der Alkalierdmetalle,** von L. OUVARD. (*Compt. rend.* **132**, 257—259.)

**Über die Reduktion der Quecksilbersalze durch Wasserstoffsperoxyd** von A. KOLB. (*Chem. Ztg.* **25**, 21.)

**Wirkung kleiner Mengen von Arsen auf Kupfer,** von ERNEST A. LEWIS. (*Chem. News* **83**, 3.)

**Über die Alkalikupfercarbonate,** von MAX GRÖGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 429—432.)

**Über die Anfänge der chemischen Verbindung. Vereinigung von Silber mit Sauerstoff,** von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **131**, 1189 bis 1166.)

**Kohlenoxyd und Silber,** von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **131**, 1167 bis 1169.)

**Wasserstoff und Silber,** von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **131**, 1169 bis 1170.)

Der Verf. vorstehend genannter drei Arbeiten glaubt beim Erhitzen von Silber in den angeführten Gasen auf 300—500° merkwürdige Verbindungen erhalten zu haben. F. W. Küster.

**Über den Schmelzpunkt des Goldes**, von L. HOLBORN und A. DAY.  
(*Ann. d. Phys.* [4] 4, 99—103.)

Von den Verff. wurde in der physikalisch-technischen Reichsanstalt der Schmelzpunkt des Goldes dadurch auf das genaueste bestimmt, daß 450 g des Metalles in Kohlendioxydatmosphäre elektrisch erhitzt wurden. Die Aufnahme der Temperaturkurve ergab sowohl beim Anheizen wie beim Abkühlen den Schmelzpunkt 1063.5°. In Sauerstoffatmosphäre treten Störungen auf, da sich Sauerstoff im geschmolzenen Golde löst. Mit nur 0.03 g Gold läßt sich der Schmelzpunkt des Goldes dadurch bestimmen, daß man etwas von dem Metalle an der Lötstelle eines Thermoelementes einfügt. So wurde der Schmelzpunkt 1063.9 gefunden. Der große Wert so genauer Schmelzpunktbestimmungen leicht zu reinigender Metalle liegt darin, daß man dann Thermoelemente sehr genau prüfen kann. Hierfür kann man z. B. auch Kupfer nehmen, das in Luft bei 1064.9° schmilzt.

F. W. Küster.

**Über radioaktive Stoffe**, von F. GIEBEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3569—3571.)

Trotz aller aufgewendeten Arbeit will der die radioaktiven Stoffe eingehüllende geheimnisvolle Schleier sich immer noch nicht lüften. Wenn auch Tonnen aktiver Substanz auf die eigentlichen Träger der Aktivität verarbeitet werden und sich deren Wirkungen bis zu erstaunlichem Grade anreichern lassen, so gelingt doch nie die eigentliche Reindarstellung.

F. W. Küster.

**Über das radioaktive Blei**, von KARL A. HOFMANN und EDWARD STRAUSS.  
(*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 8—11.)

Die Verff. glauben im radioaktiven Blei ein neues, dem Blei sehr ähnliches Element nachgewiesen zu haben.

F. W. Küster.

**Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen**, von K. A. HOFMANN, A. KORN und E. STRAUSS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 407—409.)

**Gaspolarisation im Bleiakкумуляtor**, von C. J. REED. (*Journ. Phys. Chem.* 5, 1—16.)

Entgegen der Angabe von NERNST und DOLEZALEK, daß sich im Bleiakкумуляtor Sauerstoff und Wasserstoff erst bei Spannungen oberhalb 1.7 Volt entwickle, stellt der Verf. folgende Sätze auf: 1. Wasserstoff wird aus verdünnter Schwefelsäure zwischen Elektroden aus reinem Blei elektrolytisch in unbegrenzter Menge schon von Spannungen unter 0.5 Volt entwickelt. 2. Die elektromotorische Kraft, bei welcher ein dauernder Strom zwischen Bleielektroden durchgeht, ist kleiner als 0.01 Volt. 3. Das tritt ein, ohne daß Bleisulfat in der Lösung oder auf der Kathode vorhanden ist und sich an dem Vorgange beteiligt.

4. Die zur Ladung eines Akkumulators nötige Spannung ist in keiner Weise abhängig oder verknüpft mit der Entwicklung von Wasserstoff oder Sauerstoff im Bleiakкумуляtor, noch ist dieselbe abhängig von der Okklusion der Gase im Blei. — Der Referent kann zwischen diesen Sätzen und der oben citierten Angabe von NERNST und DOLEZALEK keinen Widerspruch finden.

F. W. Küster.

**Über die Thalliumchlorobromide vom Typus  $TlX_3 \cdot 3TlX$ , von V. THOMAS.**  
(*Compt. rend.* 132, 80—83.)

**Über komplexe Platinsalze. IV. Oxalonitrite der Erdalkalimetalle,**  
von M. VĚZES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 25, 157—165.)

Den beschriebenen Verbindungen liegen die Säuren  $H_2Pt(C_2O_4)(NO_2)_2$ ;  $H_2PtCl_2(NO_2)_2$  und  $H_4Pt(C_2O_4)(NO_2)_4$  zu Grunde.

F. W. Küster.

**Über die Pentachlorplatinsäure,** von A. MIOLATI und J. BELLUCCI.  
(*Gazz. chim.* 30, II, 565—579.)

**Über das Platintetrabromid,** von A. MIOLATI und J. BELLUCCI. (*Gazz. chim.* 30, II, 580—587.)

**Über einige Verbindungen des Platins,** von A. MIOLATI u. J. BELLUCCI.  
(*Gazz. chim.* 30, II, 588—596.)

**Über einige Verbindungen des Rutheniums,** von A. MIOLATI und C. TAGIURI. (*Gazz. chim.* 30, II, 511—529.)

**Beiträge zur Kenntnis des Rutheniums und seiner Verbindungen, IV,**  
von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. chim.* 30, II, 539—544.)

**Über Verbindungen von Borbromid mit den Phosphorchloriden,** von TARBLE. (*Compt. rend.* 132, 83—85.)

**Einwirkung von Borbromid auf die Phosphorjodide und auf die Halogenverbindungen des Arsens und Antimons,** von TARBLE.  
(*Compt. rend.* 132, 204—207.)

**Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid,** von ALFRED STOCK und OTTO POPPENBERG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 399—403.)

Während Borchlorid mit Schwefelwasserstoff nur schwer reagiert, giebt das Bromid ganz glatt Sulfometaborsäure  $H_2B_2S_4$ , die beim Erhitzen Borsulfid  $B_2S_3$  hinterläßt.

F. W. Küster.

**Über Verbindungen von Ammoniak mit Aluminiumchlorid,** von E. BAUD. (*Compt. rend.* 132, 134—136.)

**Isolierung von Yttrium, Ytterbium und Neocerbium,** von G. und E. URBAIN. (*Compt. rend.* 132, 136—138.)

- Über das Cerium**, von G. P. DROSSBACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3506—3508.)
- Die Stellung des Indiums in der Reihe der Elemente**, von C. CHABRIÉ und E. RENGADE. (*Compt. rend.* **131**, 1300—1303.)
- Über das Hexahydrat des Doppelsalzes aus Manganjodür und Quecksilberjodid**, von D. DOBROSERDOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* **32**, 742—744; nach *Chem. Centrbl.* **1901**, I, 363.)
- Darstellung von Wolfram und Molybdänlegierungen im elektrischen Ofen**, von CHARLES L. SARGENT. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 783—790.)
- Über ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxyd**, von PETER KLASON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 148—153.)
- Beiträge zur Kenntnis der Molybdänsäure**, von PETER KLASON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 153—158.)
- Über Molybdänblau**, von PETER KLASON. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 158—160.)
- Einwirkung von Wasser auf Molybdänpentachlorid**, von MARCEL GUICHARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 188—191.)
- Über ein neues Wolframphosphid**, von ED. DEFACQZ. (*Compt. rend.* **132**, 32—35.)
- Über ein Wolframarsenid und ein Wolframchlorarsenid**, von E. DEFACQZ. (*Compt. rend.* **132**, 138—140.)
- Untersuchung von Urannitrat**, von OECHSNER DE CONINCK. (*Compt. rend.* **132**, 90—91.)
- Über Alkaliuranyldoppelchloride und Chlorwasserstoffuranylchlorid**, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 153—155.)
- Über das Uranrot**, von VOLKMAR KOHLSCHÜTTER. (*Lieb. Ann.* **314**, 311—330.)
- Der Verfasser schreibt der Substanz die sehr komplizierte Formel  $U(OH)(S.SR)(O.UO_2OR)_4$  zu, die vielleicht noch infolge von Wasserabspaltung zu verdoppeln ist. F. W. Küster.

#### Analytische Chemie.

- Über das Verhalten der arsenigen Säure gegen Permanganat**, von O. KÜHLING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 404—406.)
- Die arsenige Säure läßt sich in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titrieren. F. W. Küster.

**Bestimmung des Kaliums mittels Überchlorsäure bei Handelsanalysen,** von MONTANARI. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **33**, 454—462.)

**Ätzsublimat zum Nachweis von Ammoniak,** von A. FERRARO. (*Boll. chim. Farm.* **39**, 797—798.)

#### Apparate.

**Über einen kleinen Laboratoriumsofen,** von ALBERT BRUNO. (*Compt. rend.* **132**, 276—277.)

Die über der Bunsenflamme zu glühenden Tiegel werden von zwei kleinen abgestumpften Kegeln umgeben, die mit der Basis aufeinander gestellt sind. Die Kegel sind aus dünnem Schwarzblech gebogen und mit Asbestpappe ausgekleidet. Die Hitze wird durch diese kleine Vorrichtung so vortrefflich zusammen gehalten, daß über der Bunsenflamme 10 g Calciumcarbonat binnen 10 Minuten vollständig in Calciumoxyd übergehen.

F. W. Küster.

**Glashahn mit Universalquecksilberdichtung,** von HEINRICH GÖCKEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 1238—1239.)

**Über eine Verbesserung am Geissler'schen Kaliapparate,** von J. WETZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3393—3394.)

In die drei birnenförmigen Absorptionsgefäße des GEISSLER'schen Kaliapparates sind drei kleine bewegliche Glocken aus Glas eingesetzt, unter denen sich das Gas auf dem Wege durch die Kalilauge anstaut und so längere Zeit mit der Kalilauge in Berührung bleibt, so daß auch bei schnellem Gange des Gasstromes die Absorption doch eine vollständige ist.

F. W. Küster.

**Neue Tropf- und Scheidetrichter,** von P. N. RAIKOW. (*Chem. Ztg.* **24**, 1089—1090.)

**Rührer mit gasdichtem Verschluss,** von B. NEUMANN. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 359.)

**Über den Widerstand von Bleiakkulatoren und seine Verteilung auf die beiden Elektroden,** von F. DOLEZALEK und R. GAHL. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 424—433.)

Der Widerstand des Akkulators ist zu wenigstens 95 % im Widerstande der Säure zu suchen. Die Spannungsänderung während der Entladung ist wesentlich auf die Säurekonzentrationsveränderungen an den Elektroden zurückzuführen.

F. W. Küster.

**Das Ampèremanometer und seine weitere Anwendung in der Elektrochemie,** von ANDRE JOB. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 421—423.)

In dem beschriebenen Ampèremeter findet ein noch größerer Spannungsverlust statt, als in dem BREIDIG'schen, da die Elektroden durch eine Thonzelle getrennt sind. Durch diese Trennung wird allerdings ermöglicht, den Apparat zum Verfolgen elektrischer Reaktionen nach dem Prinzip von ORTEL zu benutzen.

*F. W. Küster.*

**Die Osmiumglühlampe von Auer von Welsbach, von SCHOLZ.** (*Journ. Gasbel.* **44**, 101—102.)

Die Lampe ist ganz so konstruiert, wie die gewöhnlichen elektrischen Glühlampen, nur daß der Kohlefaden durch einen Osmiumfaden ersetzt ist. Sie leuchtet sofort nach Stromschluß, braucht nur 25 Volt und konsumiert pro Kerzenstärke 1.5 Watt. Nach 1500 Brennstunden steigt der Verbrauch auf 1.7 Watt. Wird der Osmiumfaden mit seltenen Erden überzogen, so wird der Nutzeffekt geringer — wie zu erwarten war.

*F. W. Küster.*



## Untersuchungen über Manganverbindungen.

### II.

#### Manganacetat und Alaune des Mangans.

Von

ODIN T. CHRISTENSEN.

Im Jahre 1883 habe ich in einer Abhandlung „Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Mangans“<sup>1</sup> das Manganacetat beschrieben und ein Darstellungsverfahren für dieses Salz angegeben. Es war mir damals der Hauptsache nach daran gelegen, die Einwirkung des Eisessigs auf Manganoxyduloxyd nachzuweisen und eine Beschreibung des dabei gebildeten Produktes zu geben. Schon dann erwies sich das Acetat als brauchbar zur Darstellung von einzelnen anderen Manganisalzen; aber ich hatte doch nicht Anlafs, dasselbe in sehr bedeutender Menge herzustellen, und ich reinigte es lediglich durch Auswaschen mit Eisessig, indem ich keine Umkrystallisation des Salzes versuchte.

Nachdem aber bei meinen späteren Untersuchungen das Manganacetat sich als besonders anwendbar zur Darstellung vieler Manganverbindungen erwiesen hat, habe ich das früher angewendete Darstellungsverfahren durchgearbeitet und bin vermittelst einzelner kleinerer, aber wesentlicher Änderungen an demselben dazu gelangt, das Acetat in bedeutender Menge darzustellen, sowie es mir auch gelungen ist, es durch Umkrystallisation zu reinigen. Zugleich habe ich auch ein anderes Darstellungsverfahren für dasselbe gefunden, welches besonders dann anwendbar ist, wenn es sich darum handelt, es mittelst leicht zugänglicher Rohmaterialien schnell zuwege zu bringen. Als Ausgangspunkt für die erste Darstellungsmethode benutze ich, wie früher, Manganoxyduloxydhydrat. Dieses stelle ich

---

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] 28, 1.  
*Z. anorg. Chem.* XXVII.

zum Teil nach Otto's Methode<sup>1</sup> aus Mangansuperoxydhydrat und einer ammoniakalischen, salmiakhaltigen Auflösung von Chlormangan her.

Im nachfolgenden werde ich nun eine vollständige Beschreibung des Verfahrens geben, nachdem ich zuerst ein schnelles Darstellungsverfahren für das zu verwendende Mangansuperoxydhydrat angegeben habe.

### Mangansuperoxydhydrat.

Dieses wird nach der Gleichung:



dargestellt durch Einwirkung von Manganacetat auf Kaliumpermanganat in essigsaurer Flüssigkeit, wobei diese beiden Salze in dem Zustande, in welchem sie im Handel sind, verwendet werden.

79 g Kaliumpermanganat werden in wenigstens 1500 ccm warmen Wassers aufgelöst; der warmen Auflösung wird unter Umrühren nach und nach eine warme Auflösung von 180 g krystallisiertem Manganacetat (welches ca 23% Mn enthielt)<sup>2</sup> in wenigstens 2l Wasser, welches im voraus mit einer reichlichen Menge konzentrierter Essigsäure versetzt wurde, beigelegt. Hierdurch wird augenblicklich ein Mangansuperoxydhydrat ausgefällt. Letzteres wird zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen. Zum Gebrauche für andere Zwecke wird es an der Luft getrocknet; wenn es aber zur Darstellung von Manganiacetat verwendet werden soll, wird es unter Wasser aufbewahrt, nachdem man es vorher hiermit sorgfältig ausgerührt hat, damit es in der Mischung keine zusammengeballte Massen gebe.

### Manganoxyduloxydhydrat

stellte ich aus dem obenerwähnten Superoxydhydrat auf folgende Weise her (zum Teil nach Otto's Methode):

250 g entwässertes Manganochlorid oder eine entsprechende Menge wasserhaltiges Chlorid wird in einer reichlichen Menge Wasser aufgelöst; dieser Auflösung werden ca. 200 g trönblierter Salmiak

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 93, 372.

<sup>2</sup> Das benutzte Acetat war von E. DE HAEN, LIST, Hannover, bezogen.

beigefügt, und, nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird unter Umrühren überschüssiges Ammoniakwasser hinzugefügt. Die ammoniakalische Auflösung wird erwärmt, und der warmen Auflösung wird jetzt das oben beschriebene, mit Wasser sorgfältig ausgerührte Mangansuperoxydhydrat nach und nach, in kleineren Portionen, zugesetzt, unter fortwährendem Umrühren und Erwärmen. Die dunkle Farbe des Niederschlages geht allmählich in eine zimtbraune über, indem das Superoxydhydrat sich mit Manganhydroxyd zu Manganoxyduloxydhydrat verbindet. Setzt man zu viel Superoxydhydrat hinzu, nimmt der Niederschlag zuletzt wieder eine dunkle Färbung an, welche sich, selbst bei weiter fortgesetzter Erwärmung, hält. Man setzt in dem Falle zu der fortwährend erwärmten ammoniakalischen Flüssigkeit eine Auflösung von Manganochlorid, bis der Niederschlag wieder die richtige Zimtfarbe angenommen hat,

Das so gewonnene Manganoxyduloxydhydrat wird mit Wasser durch Dekantieren und Filtrieren ausgewaschen. Soll es zu anderen Zwecken angewendet werden, kann es an der Luft getrocknet werden; aber zum Gebrauche bei der Darstellung von Manganiacetat wird es, wie oben erwähnt wurde, in nassem Zustande verwendet.

#### Manganiacetat.

Erste Methode. Anstatt, wie früher,<sup>1</sup> den Essig auf lufttrockenes Manganoxyduloxydhydrat oder auf geglühtes Manganioxyduloxyd einwirken zu lassen, benutze ich jetzt das oben erwähnte nasse Manganoxyduloxydhydrat zur Darstellung des Acetates.

Das unter Wasser stehende, ausgewaschene Manganioxyduloxydhydrat wird auf dem Saugfilter ausgewaschen, zuerst ein einzelnes Mal mit Wasser, dann ein paar Mal mit 96%igem Alkohol, und schliesslich wird der Alkohol durch Durchsaugen von etwas Eisessig verdrängt, bis das durchlaufende Filtrat eine deutliche braune Farbe anzunehmen beginnt. Das Hydrat wird dann in eine Porzellanschale übertragen und hier bei gewöhnlicher Temperatur mit einer reichlichen Menge Essig zu einem sehr dünnen Brei ausgerührt; man rührt die Mischung um, während der ersten Stunde recht häufig, später ab und zu. Im Laufe von wenigen Stunden wird die Wirkung der Säure dadurch erkennbar, dass die Mischung immer dicker wird, und wenn nicht zu viel überschüssiger Eisessig verwendet wurde, wird sie am folgenden Tage zu einer, aus einer Mischung von Mangani- und Man-

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

ganoacetat bestehenden, zusammenhängenden Masse erstarren. Läßt man diese Masse, nachdem man sie zerbrochen hat, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, nimmt man wahr, daß Manganacetat an der Oberfläche auswittert. Das gewonnene Rohprodukt wird zermalmt und dann mit sehr viel überschüssigem Essig erwärmt, bis eine sehr dunkle Auflösung gebildet ist; diese wird filtriert und das Filtrat unter Umrühren mit einigen Kubikcentimeter Wasser versetzt.<sup>1</sup> Nach einige Tage langem Stehenlassen krystallisiert alles Manganiacetat aus; geht die Krystallisation zu langsam vor sich, setzt man noch wenig Wasser unter Umrühren zu und reibt mit einer Glasstange gegen die Seiten des Glases. Dadurch wird die Krystallisation oft erheblich beschleunigt. Das auskrystallisierte Salz wird mit Eisessig ausgewaschen. Die Ausbeute ist eine sehr ausgiebige, und man kann mit beliebig großen Mengen arbeiten.

Das so gewonnene Produkt wird in starkem Luftzuge oder über gebranntem Kalk getrocknet und dann auf folgende Weise umkrystallisiert, wodurch es von etwas Manganacetat gereinigt wird:

75 g Manganiacetat werden mit 500 ccm Eisessig erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist; die Auflösung wird in ein Becherglas hineinfltriert; nach Abkühlung werden 10 ccm Wasser unter Umrühren zugegeben, und das Ganze wird bis zum folgenden Tage stehen gelassen. In der Regel wird dann an den Seiten des Glases eine Auskrystallisation begonnen haben; es werden jetzt wieder 5—10 ccm Wasser zugesetzt unter Umrühren und Reiben mit einer Glasstange gegen die Wände des Glases. Im Laufe einiger Tage wird nach täglichem Umrühren alles Manganiacetat auskrystallisiert und die Mutterlauge beinahe farblos sein. Das auskrystallisierte Acetat wird vor dem Sauger mit etwas Eisessig ausgewaschen und so trocken als möglich gesogen, wonach es über gebranntem Kalk getrocknet wird.

Es geht aus dem Gesagten hervor, daß die hauptsächlichsten Modifikationen an dem von mir früher angegebenen Verfahren zur Darstellung von Manganiacetat folgende sind:

1. Daß Manganoxyduloxydhydrat aus einem frisch zubereiteten Mangansuperoxydhydrat hergestellt wird, welches schnell erhalten wird durch Einwirkung der berechneten Menge Manganacetat in essigsaurer Auflösung auf eine Lösung von Kaliumpermanganat.

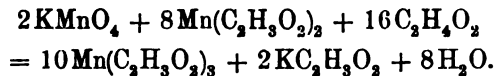
<sup>1</sup> 10—20 ccm Wasser auf jeden Liter Auflösung.

2. Dafs man von frisch hergestelltem, nicht getrocknetem, sondern mit Eisessig durchfeuchtetem Manganoxyduloxyhydrat ausgeht, welches schneller als das getrocknete vom Eisessig angegriffen wird.

3. Dafs die Reinigung des Manganiacetats durch Umkrystallisation statt durch Auswaschen geschieht.

Zweite Methode. RICHARD J. MEYER und H. BEST teilen in einer interessanten Abhandlung „Über Mangantrichlorid und Mangan-tetrachlorid“<sup>1</sup> mit, dafs man durch Erwärmung von Kaliumpermanganat mit Eisessig Mangandioxydmanganiacetat erhalte, und dafs die Mutterlauge das von mir dargestellte Manganiacetat geben könne.

Schnell und leicht erhält man Manganiacetat nach dem von mir im Jahre 1896 angegebenen Prinzip für Darstellung von Manganisalzen<sup>2</sup> durch Einwirkung der berechneten Menge Kaliumpermanganat auf Manganosalz in der Gegenwart von einem Überschusse der betreffenden Säure. Im vorliegenden Falle läfst man Kaliumpermanganat auf eine Auflösung von Manganooacetat in Eisessig einwirken nach der Gleichung



Man verfährt dann folgendermassen:

Ca. 200 Teile Eisessig werden in einer Schale bis gegen Eintritt des Kochens erwärmt; dann wird nach Umrühren eine 13.8 Teilen wasserfreien  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  entsprechende Menge pulverisiertes Manganooacetat zugesetzt. Nachdem das Acetat vollständig in Lösung gegangen ist, werden nach und nach 3.1 Teile pulverisiertes Kaliumpermanganat beigefügt, und die Erwärmung wird kurze Zeit fortgesetzt, unter fortwährendem Umrühren der Mischung. Die Oxydation des Manganosalzes tritt sogleich ein, und die Auflösung wird dunkelbraun. Sie wird in ein Becherglas übertragen und nach Abkühlung mit wenigen Kubikcentimeter Wasser versetzt (unter Umrühren), wonach sie bis zum folgenden Tag stehen gelassen wird; wenn dann nur ein wenig krystallinischer Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird wieder ein wenig Wasser zugesetzt, und man rührt schnell um, indem man zugleich die Glasstange gegen die Wände des Glases reibt. Im Laufe von etwa einer Stunde wird die ganze Flüssigkeit mit einem krystallinischen Niederschlag von Mangani-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 22 (1899). 184.

<sup>2</sup> Oversigt over kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1896, S. 96.

acetat aufgefüllt, und bei weiterem Stehenlassen erstarrt das Ganze im Laufe einiger Stunden zu einem dicken Brei. Das Produkt wird mit Essig ausgewaschen und — wie oben bei der ersten Methode beschrieben — umkrystallisiert, wonach es über gebranntem Kalk oder Kaliumhydroxyd getrocknet wird.

Die letzterwähnte Methode zur Darstellung von Manganiacetat ist sicherlich schneller als die erstere, da man der vorhergehenden Herstellung von Mangansuperoxydhydrat und Manganioxyduloxyd überhoben wird; allein der ersteren kommen doch in mehreren Beziehungen gewisse Vorzüge zu, indem dabei nur Mangan und Essigsäure in den Prozess, bei welchem Manganiacetat gebildet wird, eingeführt werden, während man bei der zweiten Methode auch noch grössere Mengen Kalium einführt. Will man dieses vermeiden, kann man statt Kaliumpermanganat Ammoniumpermanganat, auf die von mir früher angegebene Weise hergestellt, benutzen. Das letztgenannte Salz hat man aber nicht so leicht zur Verfügung wie das Kaliumsalz; deshalb wird es zweckmässig sein, Manganiacetat in denjenigen Fällen nach der ersteren Methode darzustellen, in welchen ein möglichst reines Ausgangsmaterial erwünscht ist, beispielsweise zur Darstellung solcher Manganverbindungen, welche kalifrei sein sollen. In anderen Fällen wird man mit Vorteil die zweite Methode anwenden können. Da Manganiacetat nach der oben angegebenen Methode sich fast ohne Verlust aus Eisessig umkrystallisieren lässt, wird man es ohne Zweifel auch durch wiederholte Umkrystallisation in vollständig reinem Zustande erhalten können, mag es auf eine oder auf die andere Weise hergestellt sein.

In meiner früheren Abhandlung habe ich schon die meisten von den Reaktionen des Manganiacetats beschrieben. So habe ich angeführt, dass es bei Zusatz von Oxalsäure eine braune Auflösung giebt, und dass seine Auflösung in Eisessig beim Schütteln mit fester Oxalsäure einen braunen krystallinischen Niederschlag giebt; letzterer ist sehr unbeständig und besteht wahrscheinlich aus Manganioxalat.

Es seien hier einige Aufschlüsse über das Verhalten des Acetats gegenüber Oxalsäure in Gegenwart von Alkalisalzen hinzugefügt.

Löst man das Manganiacetat in einer wässrigen Oxalsäureauflösung auf und setzt man gleich danach eine Auflösung von Kaliumacetat hinzu, nimmt die Mischung eine schöne, rote Farbe an; sie enthält dann gewiss Kaliummanganioxalat.

Wenn man pulverisiertes Manganiacetat mit etwas 96prozentigem Alkohol umrührt, dann eine alkoholische Auflösung von Oxalsäure zusetzt, die Mischung umrührt und danach die gebildete Auflösung schnell in eine wässrige Lösung von Kaliumacetat (1:4) hineinfltriert, welche ununterbrochen umgerührt wird, — so bildet sich ein schön penseefarbener krystallinischer Niederschlag, welcher wohl mit dem von SOUCHAY und LENSSEN<sup>1</sup> beschriebenen krystallinischen Kaliummanganioxalat, vielleicht auch mit KEHRMANN's Salz,<sup>2</sup> identisch ist.

Das nämliche krystallinische Doppeloalat erhält man noch leichter, wenn man zu 30 ccm von einer 25prozentigen Auflösung von normalem Kaliumoxalat, welches mit ein paar Tropfen Oxalsäureauflösung versetzt wurde, unter Umrühren 5 g pulverisiertes Manganiacetat setzt. Nachdem die Umsetzung stattgefunden hat, werden 10 ccm Wasser beigefügt. Man hat dann eine Auflösung von tieferer Farbe, welche bei langsamer Zugabe von einem ebenso großen Volumen 96prozentigen Alkohols unter ununterbrochenem Umrühren und nachfolgendem Stehenlassen im Dunkeln einen schönen krystallinischen Niederschlag giebt. Dieser kann vor dem Sauger abfiltriert und ein paarmal mit ein wenig halbverdünntem Alkohol abgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 6—7 g. Das Produkt ist höchst unbeständig im Lichte und büßt darin bald seine Farbe ein. In einer späteren Abhandlung wird dieses Salz näher beschrieben werden. Die rote Auflösung, welche bei Zusatz von Kaliumacetat zu einer Auflösung von Manganiacetat in wässriger Oxalsäureauflösung gebildet wird, ist gegenüber der Einwirkung des Lichtes höchst empfindlich; stellt man dieselbe in direktes Sonnenlicht, tritt bald eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, wobei die Flüssigkeit gleichzeitig entfärbt wird. Im zerstreuten Tageslichte geht die Dekomposition viel langsamer vor sich; aber selbst im Dunkel wird die Mischung nach längerer Zeit vollständig entfärbt sein.

Die Auflösung wird sich vielleicht zum Messen der chemischen Wirkungen des Lichtes anwenden lassen.

Auch ein Natriummanganioxalat kann gebildet werden, ist jedoch wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumoxalats schwerlich in gleichmäßigem Zustande zu gewinnen. Löst man Manganiacetat in einer Oxalsäureauflösung bei gewöhnlicher Temperatur auf, und

<sup>1</sup> SOUCHAY und LENSSEN, *Lieb. Ann.* 105 (1858), 254.

<sup>2</sup> KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887), 1595.

tröpfelt man dann eine Auflösung, von Natriumacetat hinzu, so erhält man zuletzt eine Auflösung, welche dieselbe rote Farbe hat wie die obenerwähnte Auflösung des Kaliumdoppelsalzes. Auf Zusatz von etwas Alkohol unter Umrühren giebt die rote Auflösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope sich als ein Gemisch von farblosen Krystallen (Natriumoxalat) und schönen, roten, tafelförmigen Krystallen, vermeintlich Natrummanganoxalat, erweist.

Das Verhalten des Manganiacetats gegenüber anderen Reagentien wird aus den Anwendungen hervorgehen, welche in der gegenwärtigen und später folgenden Abhandlungen davon zur Darstellung anderer Manganverbindungen gemacht werden. Besonders zur Darstellung anderer Manganverbindungen eignet es sich vorzüglich, weil die Essigsäure sich leicht durch anderen Säuren austreiben läßt, und weil man, da die Zusammensetzung des Salzes bekannt und einigermaßen konstant ist, mit genau berechneten Mengen arbeiten kann.

In der gegenwärtigen Arbeit soll seine Anwendung zur Darstellung der Alaune des Mangans besonders beschrieben werden.

#### Die Alaune des Mangans.

Sowohl in meiner im Jahre 1883 veröffentlichten Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Mangans“:<sup>1</sup> als auch in einer 1896 herausgegebenen Abhandlung: „Om dannelsen af Manganiforbindelser“:<sup>2</sup> habe ich mehrere Versuche mitgeteilt, welche ich gemacht hatte, Kalium- und Ammoniumalaune aus Mangan darzustellen, ohne dafs dies mir gelingen wollte, weder auf die von MITSCHERLICH angegebene noch auf irgend eine andere Weise. Wenn man nach MITSCHERLICH's Vorschrift arbeitet, erhält man allerdings ein krystallinisches Produkt, dessen Farbe zu seinen Angaben stimmt; allein dasselbe hat nicht  $24\text{H}_2\text{O}$  wie die Alaune (siehe darüber weiter unten) und enthält oft aufer Manganisalz noch Manganosalz. In der letzteren der obengenannten Abhandlungen hob ich es als eine Möglichkeit hervor, dafs es in Anbetracht der schönen Resultate, welche MARSHALL<sup>3</sup> und PICCINI<sup>4</sup> mit Kobaltalaun bzw. mit Vanadin-

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

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

<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* 59 (1891), 760.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 106.



alaun erzielt hatten, etwa gelingen könne, die fraglichen Alaune durch Abänderungen der versuchten Methoden darzustellen.

Die Sache lag nämlich so, daß das Mangan ebenso abgeneigt erschien, einen Kaliumalaun zu bilden wie Titan, dessen Kaliumalaun EBELMEN<sup>1</sup> vergebens darzustellen versucht hatte. Jedenfalls war es ausgemacht, daß es auf einem bloßen Ungefähr und zufällig glücklichen Versuchsbedingungen beruhen mußte, wenn MITSCHERLICH einen Kaliummanganalaun mit 24 H<sub>2</sub>O in Händen gehabt hatte.

Es gelang dann im Jahre 1898 PICCINI<sup>2</sup> zu zeigen, daß Titan dazu gebracht werden könne, einen Cäsiumalaun zu bilden, und er wies zugleich nach, daß Cäsium- und Rubidiumsulfat die besten Reagentien zum Nachweis der Neigung eines Sulfats zur Bildung von Alaunen seien, weil die Cäsium- und Rubidiumalaune in der Regel weit schwerlöslicher sind als die Kalium- und Ammoniumalaune. Zum Beweis hierfür konnte er zugleich darthun, daß Mangan einen Cäsiumalaun bildet, und er hat in einer späteren Abhandlung<sup>3</sup> die Darstellung dieses Salzes und dessen wesentlichste Eigenschaften des näheren erörtert.

Im nachfolgenden werde ich die Ergebnisse meiner weiter fortgesetzten Untersuchungen über die Darstellung der Alaune des Mangans mitteilen.

#### Cäsiummanganalaun.



PICCINI's Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung durch Elektrolyse einer schwefelsauren Auflösung von Mangansulfat und Cäsiumsulfat bei sehr schwachem Strom (ca. 50 Milliampère) und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur habe ich geprüft und kann die Richtigkeit seiner Angabe vollständig bestätigen.

Bei weiter fortgesetzten Versuchen habe ich mit großem Vorteil das oben angewendete Manganiacetat zum Ausgangspunkt für die Darstellung von Cäsiummanganalaun benutzt. Es wird dadurch ermöglicht, dieses Salz in beliebig großer Menge und innerhalb kurzer Zeit herzustellen. Man verfährt folgendermaßen:

5.3 g (d. h. ca.  $\frac{1}{100}$  g-Molekül) Manganiacetat werden bei gewöhnlicher Temperatur in 30 ccm einer durch Mischung von 1 Volumen

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 20 (1847), 394.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 355.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 12.

konzentrierter Schwefelsäure mit 3 Volumen Wasser zubereiteten und vorher auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Schwefelsäure aufgelöst; dieser Auflösung wird unter Umrühren eine Auflösung von 3.6 g (d. h. ca.  $\frac{1}{100}$  g-Molekül) Cäsiumsulfat in 10 ccm der genannten Schwefelsäure zugegeben. Die Mischung wird in eine kleine Glaschale gebracht, welche bei einer Temperatur von  $\div 2$  bis  $\div 5^{\circ}$  stehen gelassen wird;<sup>1</sup> an einem Frosttage stellte ich sie im Freien die Nacht über bei dieser Temperatur und fand am anderen Tage schöne und wohlentwickelte oktaëdrische Krystalle des gewünschten Alauns in sehr reichlicher Menge vor. Noch rascher geht die Krystallbildung vor sich, wenn man die Schale mit der Auflösung in einem mit Deckel und Thermometer versehenen Metallbehälter stellt, welcher mit einem anderen, isolierten Behälter umgeben wird, in welchen letzteren so viel feste Kohlensäure gebracht wird, daß die Temperatur in dem inneren Behälter nach und nach auf  $\div 20 - \div 25^{\circ}$  sinkt und dann wieder langsam steigt. Es wird dabei nicht sehr viel Kohlensäure verbraucht. Verwendet man zu viel Kohlensäure, so geht die Temperatur im inneren Behälter auf  $\div 30$  bis  $\div 40^{\circ}$  hinunter, was nicht notwendig ist. Im Laufe von zwei Stunden krystallisierte in dieser Weise eine bedeutende Menge Cäsiummanganalaun in Oktaëdern aus, deren Kantenlänge 4—5 mm betrug. Diese Krystalle waren sehr weich und bildeten, als sie aus der Schale herausgenommen wurden, einen Krystallbrei von kleinen Oktaëdern.

Es versteht sich von selbst, daß man mit weit größeren Mengen Mangansalz und Cäsiumsulfat als den hier angeführten arbeiten kann.

Daß man auch dann ein Resultat erreichen kann, wenn man von den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere Mangan-oxyde gebildeten roten Auflösungen ausgeht, ergibt sich von selbst; die oben angeführte Methode ist aber entschieden vorzuziehen, weil man bei ihr die nötige, in Arbeit zu nehmende Menge Mangani- und Cäsiumsalz genau berechnen kann, und weil das Manganiacetat augenblicklich in der Schwefelsäure aufgelöst wird, während diese auf die höheren Oxyde viel langsamer wirkt, zudem oft unter gleichzeitiger Bildung von etwas Manganosalz.

<sup>1</sup> Wenn man das Cäsiumsulfat zuerst in 20—30 ccm der genannten Schwefelsäure auflöst und dann diese Auflösung auf das Manganiacetat gießt, erhält man eine stärkere Auflösung, welche bei 24stündigem Stehenlassen bei  $0-5^{\circ}$  Alaunkrystalle giebt.

Wünscht man die Bildung von Cäsiummanganalaun im Laufe von wenigen Minuten zu demonstrieren, so bringt man ein wenig von der oben erwähnten schwefelsauren Auflösung von Manganiacetat und Cäsiumsulfat in eine kleine Platinschale und stellt diese direkt in ein wenig feste Kohlensäure, welche mit ein wenig Äther gemischt wird; wenn man dann ununterbrochen umrührt, wird im Laufe von wenigen Minuten eine reichliche Ausscheidung von feinkrystallinischem, korallenrotem Cäsiummanganalaun beginnen; bei weitersfortgesetztem Abkühlen und Umrühren wird beinahe alles Mangan endlich als Alaun aus der Auflösung ausscheiden; die Mischung wird ganz dickflüssig und der Niederschlag enthält zugleich ein krystallisiertes Schwefelsäurehydrat, welches jedoch, sobald die Temperatur über  $-30^{\circ}$  steigt, wieder schmilzt. Man kann dann den Niederschlag auf einem mittelst fester Kohlensäure abgekühlten Trichter absaugen und auf porösem Porzellan trocknen.

Das auf die beiden ersterwähnten Weisen gewonnene, mehr grofskrystallinische Produkt wird auf eine poröse Porzellanplatte gebracht; nachdem diese die Hauptmenge der anhängenden Mutterlauge eingesogen hat, werden die Krystalle zwischen zwei poröse Porzellanplatten gebracht und ein paar Stunden lang zwischen diesen geprefst. Danach werden sie sogleich in ein Glas mit dichtschiessendem Stöpsel gebracht.

Schon PICCINI hat mitgeteilt, dafs man zur Darstellung besonders wohlentwickelter Krystalle die Krystallisation sehr langsam bei  $5-10^{\circ}$  vor sich gehen lassen müsse.

Das Cäsiummanganalaun ist in feinkrystallinischem Zustande korallenrot, in gröfseren Krystallen, wenn dieselben bei  $0-5^{\circ}$  gebildet sind, fast granatenrot. Gleichwie andere lösliche Mangansalze wird er von Wasser sogleich dekomponiert unter Ausscheidung von Manganhydroxyd; durch kalte Salzsäure wird er mit brauner Färbung aufgelöst, indem Manganichlorid gebildet wird. Er schmilzt im eigenen Krystallwasser bereits bei ca.  $40^{\circ}$  — laut der Angabe PICCINI's —; aber schon etwas unter dieser Temperatur beginnt er sich zu spalten, was sich dadurch kundgiebt, dafs die korallenrote Farbe sich allmählich verliert, indem der Stoff bräunlichschwarz wird. Dies ist schon bemerkbar, wenn man das Krystallpulver einige Zeit in der warmen Hand hält. In einem gut verschlossenen Glase, welches zum gröfsten Teile mit dem Stoffe gefüllt ist, hält dieser sich ganz gut; wenn Cäsiummanganalaun dagegen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur an der Luft liegt, verändert er sich

nach und nach und verliert langsam an Gewicht, indem er etwas Wasser verliert. In wie hohem Grade diese Veränderung vor sich geht, scheint von dem Feuchtigkeitsgrad der Luft abzuhängen.

Cäsiummanganalaun löst sich in verdünnter Schwefelsäure (d. h. 1 Vol.  $H_2SO_4$  + 3 Volumen Wasser) mit weinroter Farbe aus; ist die Schwefelsäure etwas stärker (1 Vol. : 1 Vol.), wird die Farbe der Auflösung eine mehr violettrote.

Oxalsäure löst Cäsiumalaun mit brauner Farbe bei gewöhnlicher Temperatur auf; setzt man Kaliumacetat zu dieser Auflösung, nimmt sie eine schönrote Färbung an (siehe Seite 326).

Der korallenrote, feinkrystallinische Cäsiummanganalaun wechselt bei Umschütteln mit Eisessig sogleich die Farbe; anscheinend geht nichts in Lösung; das Krystallpulver wird aber dunkelbraun. Wird dasselbe einige Stunden mit Eisessig stehen gelassen und dann auf das Filter gebracht und (nach Auswaschen mit etwas Eisessig) an der Luft getrocknet, hat es ungefähr dieselbe Farbe wie roter Phosphor. Ein solches Produkt zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 18.69%  $MnO$ , 1.65% wirksamen Sauerstoff und 34.72%  $SO_3$ , während Cäsiummanganalaun 11.91%  $MnO$ , 1.34% wirksamen Sauerstoffes und 26.9%  $SO_3$ . Der Alaun hat sich also durch die Einwirkung des Eisessigs vollständig verändert; dafs er dabei etwas Krystallwasser verliert, ist ja nicht zu verwundern.

**Analyse des krystallinischen Cäsiumalauns:**

0.957 g gebrauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 16.0 ccm  $\frac{2}{10}$  normale Natriumthiosulfatauflösung entsprechend 0.0128 g wirksamem Sauerstoff oder 1.34%.

0.8657 g gaben nach Auflösung in Salzsäure, Eindämpfen, Fällung mit Ammoniumkarbonat und Glühen des Niederschlages 0.1108 g  $Mn_2O_3$ , entsprechen 0.0799 g Mn oder 9.23%.

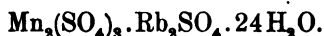
0.738 g gaben nach Auflösung in Salzsäure, Fällung mit Chlorbaryum u. s. w. 0.5830 g  $BaSO_4$  entsprechend 0.20015 g  $SO_3$  oder 27.11%.

	Berechnet:	Gefunden:
Mn . . . . .	9.23	9.23
$SO_3$ . . . . .	26.90	27.11
Wirksames O . . .	1.34	1.34

Es geht aus der oben gegebenen Beschreibung des Cäsiummanganalauns hervor, daß diese Verbindung nur bei Temperaturen, welche unter 40° liegen, existiert, ja sogar bei etwas über der gewöhnlichen Temperatur langsam dekomponiert zu werden beginnt. Wenn die schwerer lösliche Cäsiumverbindung so unbeständig ist, wäre im vornherein zu erwarten, daß Rubidiummanganalaun bei noch niedriger Temperatur Wasser abgeben würde, und daß Kalium- und Ammoniumalaun bereits bei einer unter der gewöhnlichen liegenden Temperatur einen Teil ihres Krystallwassers abgeben und demnach bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht mit 24H<sub>2</sub>O bestehen könne.

Die Versuche, welche ich bisher zur Darstellung dieser Alaune angestellt habe, und über die ich im nachfolgenden berichten werde, haben diese Vermutungen bestätigt. Es kann mit voller Sicherheit bewiesen werden, daß Rubidiummanganalaun existiert; es giebt aber bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (18—20°) sein Krystallwasser schnell ab. Daß Ammonium- und Kaliumalaun jedenfalls bei niedriger Temperatur existieren, wird auch aus dem Nachfolgenden hervorgehen; aber keinen von diesen beiden Alaunen habe ich bisher in einem solchen Zustande erhalten, daß ich ihn vollständig analysieren könnte, ehe er dekomponiert wäre. Bei niedriger Temperatur können sie in großen Mengen hergestellt werden; bei gewöhnlicher Temperatur habe ich sie bisher nicht bewahren können. Es ist mir denn auch aus diesem Grunde unbegreiflich, wie MITSCHERLICH diese beiden Alaune mit 24H<sub>2</sub>O bei Eindämpfen einer schwefelsauren Auflösung der gemischten Sulfate durch gelinde Erwärmung und nachfolgendes Stehenlassen der Auflösung hätte bekommen können.

#### Rubidiummanganalaun.



Dieser Alaun wird aus Manganiacetat, Rubidiumsulfat und Schwefelsäure dargestellt.

2.66 g Rubidiumsulfat werden in 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3 Vol. Wasser) aufgelöst; die gebildete Auflösung wird auf 5.36 g pulverisiertes Manganiacetat gegossen, und man rührt die Mischung um, bis das letztere Salz in Lösung gegangen ist, was bei gewöhnlicher Temperatur schnell geschieht. Die Auflösung wird dann in dem oben beschriebenen Metallbehälter stehen gelassen, welcher in ein paar Stunden durch feste Kohlen-

säure auf ca.  $\div 30^{\circ}$  abgekühlt wird, oder man bringt sie in eine Platinschale in eine Mischung von fester Kohlensäure und Äther, indem im letzteren Falle öfters umgerührt wird. Es wird sich dann nach und nach eine reichliche Menge Rubidiummanganalaun, als ein korallenrotes, feinkristallinisches Pulver, ausscheiden; das Produkt wird, wenn es bei Temperaturen unter  $\div 30^{\circ}$  gebildet wurde, etwas krystallisiertes Schwefelsäurehydrat enthalten. Die anhangende Mutterlauge läßt sich nicht dadurch entfernen, wenn man das nasse Krystallpulver bei gewöhnlicher Temperatur auf einer porösen Porzellanplatte ausbreitet; denn es schmilzt dann sogleich und löst sich in der anhangenden Säure auf. Es ist mir jedoch gelungen, das Produkt in solchem Zustande zu verschaffen, dafs ich seinen Gehalt an wirksamem Sauerstoff und an Mangan bestimmen konnte. Man kann nämlich den korallenroten Niederschlag von der Mutterlauge auf dem Saugtrichter mit Filterscheiben abfiltrieren, wenn der Trichter während des Filtrierens mit einer gröfseren konischen Hülle umgeben ist und der Zwischenraum zwischen der Hülle und dem Trichter mit fester Kohlensäure gefüllt wird. Nachdem die Mutterlauge auf diese Weise abgesogen ist, wird das Krystallpulver auf eine durch Kohlensäure abgekühlte poröse Porzellanplatte ausgebreitet; gleich nachdem diese die noch anhangende Feuchtigkeit eingesogen hat, mufs das Produkt analysiert werden; denn bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wird es schnell dunkelbraun und giebt sein Krystallwasser ab, was bei Cäsiummanganalaun erst bei  $40^{\circ}$  geschah.

0.906 g gebrauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 16.1 ccm  $\frac{2}{10}$  normale Natriumthiosulfatauflösung, entsprechend 0.01288 g wirksamem Sauerstoff oder 1.42%.

1.113 g gaben nach Auflösung in Salzsäure, Eindämpfen, Fällung mit kohlensaurem Ammoniak und weiterer Behandlung auf gewöhnliche Weise 0.1510 g  $Mn_2O_3$ , entsprechend 0.1088 g Mangan oder 9.78%.

	Berechnet:	Gefunden:
Mn . . . . .	10.03	9.77
Wirksamer Sauerstoff. .	1.46	1.42

Sowohl nach dem Aussehen des Produktes, welches dem des Cäsiumalauns ganz gleich war, als auch nach den beiden ausgeführten Bestimmungen unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs das dargestellte Produkt Rubidiummanganalaun gewesen ist. Wahrscheinlich

wird es gelingen, diesen Alaun dadurch in größeren Krystallen zu gewinnen, daß die obenerwähnte Auflösung 24 Stunden lang bei strengem Frost — wohl bei einer Temperatur zwischen  $\div 10$  und  $\div 20^{\circ}$  — stehen gelassen wird. Solche Krystalle werden dann bei niedriger Temperatur schneller getrocknet werden können.

### Kaliummanganalaun.

Nach dem Ausfall der Versuche, Rubidiummanganalaun darzustellen, stand es zu erwarten, daß die Darstellung von Kaliummanganalaun dieselben oder vielmehr noch größere Schwierigkeiten darbieten würde in Beziehung auf Zuwegebringung eines auch nur einigermaßen trockenen Produktes, welches zur Analyse verwendet werden könnte. Das Resultat meiner Versuche ist denn auch dieses gewesen, daß es leicht genug ist, bei niedriger Temperatur ein Produkt darzustellen, welches seinem Ansehen nach unzweifelhaft Kaliummanganalaun ist, daß es mir aber doch nicht gelungen ist, das Produkt in solchem Zustande zu beschaffen, daß ich es hätte analysieren können.

Man erhält Kaliummanganalaun, wenn man 1.74 g pulverisiertes Kaliumsulfat in 10—15 ccm der obengenannten verdünnten Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  + 3 Vol. Wasser) auflöst und dann diese Auflösung mit einer Auflösung von 5.36 g pulverisiertem Manganiacetat in 30 ccm derselben Schwefelsäure mischt und diese Mischung in eine Platinschale bringt, welche in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gestellt wird. Man rührt die Mischung öfters um. Es scheidet sich dann zuletzt in reichlicher Menge ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach Abgießen der Mutterlauge eben dieselbe Farbe wie der feinkrystallinische Cäsiummanganalaun zeigt; läßt man den Niederschlag zusammen mit der Mutterlauge kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, löst er sich wieder in dieser vollständig auf. Der Niederschlag enthält außer Kaliummanganalaun noch das oben erwähnte krystallisierte Schwefelsäurehydrat, solange die Temperatur unter  $\div 30^{\circ}$  ist. Daher beobachtet man denn auch, wenn man ihn auf den oben erwähnten, durch feste Kohlensäure abgekühlten Saugtrichter bringt, daß er anfänglich sehr voluminös ist, während des Filtrierens aber einschwindet. Wenn man nach Absaugen der Mutterlauge mit abgekühlter Schwefelsäure von der oben angegebenen Stärke auswäscht oder den Stoff auf eine abgekühlte poröse Porzellanplatte zu bringen versucht, ver-

fließt er sogleich, und es ist mir, wie oben gesagt wurde, noch nicht gelungen, das Produkt in solchem Zustande zu erhalten, das es zur Analyse geeignet wäre; ich bezweifle jedoch nicht, daß dies sich thun lassen kann, wenn man sich darauf einrichten könnte, die gesamte Präparation in einem auf niedrige Temperatur abgekühlten Raume auszuführen, oder wenn man die Auflösung, in welcher der Alaun gebildet wird, zu langsamer und lange dauernder Krystallisation bei einer Temperatur zwischen  $\div 20^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  stehen lassen könnte, wodurch man wahrscheinlich grössere Krystalle erhalten würde, welche bei der gleichen niedrigen Temperatur sich leichter von der Mutterlauge befreien ließen und danach sogleich abgewägt werden könnten. Einen dahin gehenden Versuch gedenke ich bei Gelegenheit anzustellen.

Daß auch Thallium einen den obenerwähnten Verbindungen entsprechenden Thallomanganalaun bildet, welcher aus Thallsulfat, Manganiacetat und verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. : 3 Vol.) bei niedriger Temperatur hergestellt wird und ein korallenrotes Krystallpulver bildet, — davon habe ich mich überzeugt. Eine schwefelsaure Auflösung dieser Verbindung scheint nach und nach sich zu spalten, indem Manganosulfat und Thallsulfat gebildet werden.

#### Ammoniummanganalaun.



Auch diese Verbindung wird aus Manganiacetat, Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bei niedriger Temperatur gebildet, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fast ebenso unbeständig wie die Kaliumverbindung. Man erhält sie auf folgende Weise:

1.32 g Ammoniumsulfat werden in 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3 Vol. Wasser) aufgelöst; diese Auflösung wird bei gewöhnlicher Temperatur zu 5.36 g pulverisiertem Manganiacetat gesetzt, welche durch Umrühren darin aufgelöst werden. Die gebildete Auflösung wird in eine Platinschale gebracht, welche in einem Gemische von fester Kohlensäure und Äther abgekühlt wird; bei  $\div 30$  bis  $\div 40^{\circ}$  scheidet sich bei Umrühren der Auflösung ein korallenroter, krystallinischer Niederschlag aus, welcher dem Cäsiumalaun ganz ähnlich sieht. Der Niederschlag läßt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur abfiltrieren; denn es geht dann in der



Mutterlauge auf dem Filter wieder in Lösung. Dagegen ist es mir gelungen, denselben in folgender Weise fast vollständig von der Mutterlauge zu befreien:

Eine poröse Porzellanplatte wird in oben erwähnten, mittelst fester Kohlensäure abgekühlten „Kühlkasten“ gelegt; die Temperatur im letzteren wird bei  $\div 25$  bis  $\div 30^{\circ}$  (nicht niedriger) gehalten. Nachdem die Platte ca. 1 Stunde lang sich im Kasten befunden hat, breitet man den krystallinischen Niederschlag, welcher mit der anhängenden Mutterlauge eine breiartige Masse bildet, rasch auf der Platte aus, ohne letztere aus dem Kasten zu nehmen. Der Deckel wird schnell aufgelegt, und man hält fortwährend die Temperatur des Kastens ca. 1 Stunde lang auf  $\div 25$  bis  $\div 30^{\circ}$  (nicht noch niedriger). Man wird dann bei Öffnung des Kastens finden, daß die Mutterlauge von der Porzellanplatte eingesogen ist, und daß Ammoniummanganalaun als ein dünner, hellrötlicher Überzug die ganze Platte bedeckt und mit einem Spatel sich abschaben läßt. In demselben Augenblicke, wo das Produkt bei gewöhnlicher Temperatur von der Platte auf ein Glas übertragen wird, fängt es in seinem Krystallwasser zu schmelzen an und bildet nach wenigen Minuten eine dunkle, beinahe schwarze Flüssigkeit. Obgleich es bei der beschriebenen Behandlung nicht ganz trocken sein konnte, wog ich doch augenblicklich, gleich nachdem es von der Porzellanplatte entfernt war, etwas davon ab zur Bestimmung von Mangan und wirksamem Sauerstoff.

0.4962 g gebrauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 9.7 ccm  $\frac{2}{10}$  normaler Thiosulfatauflösung, entsprechend 0.00776 g wirksamem Sauerstoff oder 1.56%. Berechnet: 1.66%.

Die Auflösung gab danach bei weiterer Behandlung und Fällung mit Ammoniumkarbonat u. s. w. 0.078 g  $Mn_3O_4$ , entsprechend 0.05618 g Mangan oder 11.32%. Berechnet: 11.44%.

Es ergibt sich also, daß der Mangengehalt der berechneten Menge so nahe kommt, wie man nur erwarten könnte, wenn das zur Analyse verwendete Produkt nicht absolut trocken ist.

---

Als Hauptresultat der in gegenwärtiger Abhandlung beschriebenen Untersuchungen über die Alaune des Mangans geht also hervor, daß dieselben allerdings existieren, daß aber die meisten von ihnen außerordentlich unbeständig sind, so daß jedenfalls Kalium- und Ammoniumalaun bei gewöhnlicher Temperatur

nur schwierig bestehen können. Cäsiummanganalaun ist, wie zu erwarten war, der beständigste Manganalaun, wird jedoch bereits bei 40° dekomponiert und spaltet sich langsam bei Aufbewahrung in nicht zugedecktem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie ich dies schon früher gesagt habe, gelang es nicht, Kalium- oder Ammoniummanganalaun auf die von MITSCHERLICH angegebene Weise zu erhalten; daß dies sich nicht thun liefs, war wahrscheinlich eine Folge der Unbeständigkeit dieser Alaune bei gewöhnlicher Temperatur.

Sucht man Ammoniummanganalaun nach MITSCHERLICH's Vorschrift<sup>1</sup> darzustellen, so verläuft die Präparation der Beschreibung gemäß, aber das Produkt ist nicht Ammoniummanganalaun, wie dies aus dem folgenden Versuche hervorgeht:

Braunsteinhydrat wurde mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem flüssigen Brei ausgerührt, welcher dann unter Umrühren mit einem Thermometer auf 140—150° erwärmt wurde, bis die Sauerstoffentwicklung aufhörte und die Mischung wegen der Bildung von Manganisulfat eine grüne Farbe angenommen hatte. Danach wurde das Produkt unter Abkühlen mit einer abgekühlten Mischung von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser verdünnt; diese verdünnte Säure wird nach und nach unter stetem Umrühren hinzugesetzt. Der hierdurch gebildeten dunkelroten Auflösung wurde eine nicht überschüssige kalte, gesättigte Auflösung von Ammoniumsulfat in derselben verdünnten Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol.) beigegefügt, wonach die gebildeten Auflösungen filtriert werden. Das Filtrat wurde durch gelinde Erwärmung (ca. 60°) im Trockenkasten eingedampft und wieder in demselben langsam abgekühlt. Es schieden sich dabei anscheinend gleichartige, dunkle Krystallgruppen aus. Die Krystalle wurden auf porösem Porzellan ausgebreitet und, nachdem die anhangende Mutterlauge zum größten Teil in dasselbe eingedrungen war, zwischen zwei porösen Porzellanplatten einige Stunden hindurch geklemmt, wonach sie analysiert wurden. Das Produkt war unter dem Mikroskop, wenngleich nicht vollkommen, doch beinahe gleichmäßig.

0.5507 g gebrauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 20.5 ccm  $\frac{2}{10}$  normale Thiosulfatauflösung, entsprechend 0.0164 g wirksamem Sauerstoff oder 2.97%.

---

<sup>1</sup> Siehe GMELIN, Handbuch d. Chemie. 4. Aufl., 1844, 2. Bd., S. 665 und 660.

0.561 g gaben nach Auflösung in Salzsäure und Weiterbehandlung auf die gewöhnliche Weise, Fällung mit Ammoniumkarbonat u. s. w. 0.1465 g  $Mn_2O_3$ , entsprechend 0.10552 g Mangan oder 18.80%.

0.9475 g gaben nach Destillation mit Natron 0.051 g  $NH_3$  oder 5.38%.

0.355 g gaben nach Auflösung in Salzsäure, Fällung mit Chlorbaryum u. s. w. 0.530 g  $BaSO_4$ , entsprechend 0.18195 g  $SO_3$  oder 51.25%.

Es erhellt aus dem Ergebnisse der Analyse, daß das Produkt gar nicht Ammoniummanganalaun ist, da dieser 11.44% Mangan und 33.26  $SO_3$  enthält.

Zunächst entspricht das Analysenresultat einem Kaliummanganisulfat, welches anstatt der 24 Mol. Wasser des Alauns eine weit geringere Wassermenge (4—5 Mol.) enthält. Nach MITSCHERLICH'S Methode, so wie diese in den mir bekannten Handbüchern beschrieben ist, erhält man also allerdings ein Doppelsalz von Ammoniumsulfat und Manganisulfat, allein dasselbe ist kein Alaun, da es nicht 24 Mol. Wasser enthält, selbst wenn es bei Stehenlassen der Auflösung zur Krystallisation unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) gebildet wird. Erst bei Abkühlung auf niedrige Temperatur giebt die Auflösung, gleich wie die oben (S. 336) erwähnte Auflösung, einen gleichmäßigen Manganalaun mit  $24H_2O$ . Bei Abdampfen einer schwefelsauren Auflösung von Ammoniummanganisulfat unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur habe ich eine krystallinische Kruste und Krystalle erhalten, welche als ein Gemisch von mehr und weniger wasserhaltigem Doppelsalz, darunter vielleicht auch etwas Alaun, erschienen. Es findet sich in den aus älterer Zeit vorliegenden Mitteilungen über die Darstellung von Kalium- und Ammoniummanganalaun nach MITSCHERLICH'S Methode gar keine Angabe, daß die Krystallisation bei besonders starker Abkühlung vor sich gehen solle; aber besonders in betreff des Kaliummanganalauns findet man die Vorschrift, daß man bei schwacher Wärme auf Sirupkonsistenz eindampfen und dann die Auflösung langsam sich abkühlen lassen solle.<sup>1</sup> Diese Vorschrift ist es, die ich für die Ammoniumverbindung befolgt habe; Versuche über die Kaliumverbindung führen zu einem entsprechenden Resultat; es ist aber hier noch schwieriger, ein gleichmäßiges Produkt zu erhalten. Eine

<sup>1</sup> Gmelin, Handbuch d. Chemie. 4. Aufl., 1844, Bd. 2, S. 665.

Analyse der Manganalaune MITSCHERLICH's scheint, wie schon früher bemerkt wurde,<sup>1</sup> niemals vorgenommen worden zu sein.

Durch PICCINI's Darstellung von Cäsiummanganalaun und durch meine oben beschriebenen Untersuchungen, welchen später eine Ergänzung folgen wird, ist indess dargethan worden, daß Mangan bei niedriger Temperatur Alaune bilden kann, und damit wird zugleich bewiesen sein, daß die Manganverbindungen in ihrer Struktur mit den Ferriverbindungen übereinstimmen, daher kein besonderer Grund vorhanden ist, den Manganverbindungen eine andere Konstitutionsformel als den Ferriverbindungen zuzuteilen, wenngleich Manganoxyd durch Säuren leicht zerlegt wird.

Weitere Untersuchungen über Manganalaune und andere Manganisalze werden in den folgenden Abschnitten mitgeteilt werden, welche auch Manganidoppelsalze einzelner organischer Säuren abhandeln werden.

---

<sup>1</sup> Oversigt over kgl. danske Vidensk. Selks. Forhandl. 1896, S. 96.

*Kopenhagen, Chem. Laboratorium der kgl. landw. Hochschule, 15. März 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1901.

## Über Baryumnitrit.

Von

KURT ARNDT.

Für eine physikalisch-chemische Untersuchung benötigte ich chemisch reinen Baryumnitrits. Da das von E. MERCK geführte Baryum nitrosum purissimum sich als nicht genügend rein erwies, so war ich veranlaßt, mich über die Herstellungsweisen und die Eigenschaften des Baryumnitrits näher zu unterrichten.

Zuerst ist diese Substanz wohl im Jahre 1828 von Dr. HERMANN HESS in Irkutsk hergestellt worden, der sie unter dem Namen „Stickstoffoxydbaryt“ beschreibt.<sup>1</sup> Er sagt:<sup>2</sup>

„Stickstoffoxydbaryt. Wird aus dem salpetersauren Salze durch Glühen erhalten. Es bedarf keiner starken und anhaltenden Hitze; je mehr man glüht, desto mehr Baryterde erhält man. Die geglühte Masse wird in Wasser aufgelöst und abgedampft. Es krystallisiert wie das salpetersaure Salz. Man muß es abermals auflösen, um es von anhängendem kohlensauren Baryt zu trennen.

201 Teile dieses Salzes durch Salzsäure zersetzt, gaben 193 krystallisiertes Chlorbaryum, welche = 167.95 Chlorbaryum.

Das Salz bestand also aus:

Baryt . . . . .	123.66	enthält	Oxygen	12.96
Stickstoffoxyd . . . .	48.43	„	„	—
Verlust als Wasser . .	28.91	„	„	25.52
				201.00

<sup>1</sup> Versuch über einige stickstoffoxydsäure Salze, *Pogg. Ann.* 12 (1828), 257.  
— In DAMMER's Handbuch der anorganischen Chemie sind unter dem Titel „Baryumnitrit“ mehrere falsche Citate, die sich schon mit dem gleichen Fehler bei GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, II. 1 (6. Aufl.), S. 306 vorfinden.

<sup>2</sup> l. c., S. 260.

Man sieht also, daß das Salz eine Menge Krystallisationswasser enthält, deren Sauerstoff das Doppelte von dem Sauerstoff der Base ist.

Berechnet ist seine Zusammensetzung folgende:

Baryt . . . . .	61.47
Stickstoffoxyd . . . . .	24.07
Wasser . . . . .	14.46
	100.00

Das Wasser kann durch Hitze nicht vertrieben werden.“

Im Jahre 1840 veröffentlichte J. FRITZSCHE eine Arbeit „Über die Bildung salpetrigsaurer Salze auf direktem Wege“, in welcher er sagt:<sup>1</sup>

„Ich liefs die aus rauchender Salpetersäure durch gelinde Erwärmung sich entwickelnden roten Dämpfe durch Kalilauge streichen, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte, fällte sie nun mit salpetersaurem Silberoxyd und erhielt so eine sehr bedeutende Menge salpetrigsauren Silberoxyds. Ätznatronlösung gab ein ganz gleiches Resultat. — Ich wiederholte denselben Versuch mit Ätzbarytlösung, dampfte die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne ein und laugte die Salzmasse mit wenig Wasser aus; es blieb salpetersaurer Baryt ungelöst zurück und aus der Auflösung erhielt ich nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine nicht unbedeutende Menge Krystalle von salpetrigsauerm Baryt.“

Über die Herstellung des Baryumnitrits durch Glühen von Baryumnitrat berichtet N. W. FISCHER 1848.<sup>2</sup>

„Zur Reindarstellung aus dem geglühten salpetersauren Salz wird die freie Baryterde aus der Auflösung der geglühten Salzmasse durch hineingeleitete Kohlensäure abgeschieden, das Filtrat zur Trockne abgedampft, in der geringsten Menge Wasser gelöst und die doppelte Menge Weingeist zugesetzt, wodurch der größte Teil des salpetersauren Salzes abgeschieden wird. Die geringe Menge dieses Salzes, welche noch mit dem salpetrichtsauren in dem wässrigen Weingeist zurückgeblieben ist, krystallisiert beim gelinden Verdampfen.

Dieses Salz krystallisiert in zwei Formen: als sehr feine Nadeln

<sup>1</sup> Aus dem *Bullet. scient. der Petersb. Akad.* T. VI., S. 183; *Pogg. Ann.* 49 (1840), 134.

<sup>2</sup> „Über die salpetrichtsauren Salze“, *Pogg. Ann.* 74 (1848), 115. Das Citat befindet sich auf S. 118.

— sechsseitige reguläre Prismen — und als kurze dicke Säulen des isoklinischen 2- und 2-gliedrigen Systems, rhombische Prismen von  $71\frac{3}{4}^{\circ}$  mit der Basis. Es ist vollkommen luftbeständig, in Wasser leicht auflöslich und auch im Weingeist von der angegebenen Konzentration.“

Des weiteren veröffentlichte J. LANG 1863 einen „Beitrag zur Kenntnis salpétrigsaurer Salze“ mit eingestreuten Bemerkungen von RAMMELSBURG, worin LANG über salpétrigsauren Baryt folgendes mitteilt.<sup>1</sup>

„Durch Glühen von salpétrisaurem Baryt erhält man eine geringe Ausbeute (10—15 %), weil, wie es scheint, die Zersetzungstemperatur beider Salze sehr nahe liegt. Der Nachteil zu starker Erhitzung ist deshalb bei größeren Quantitäten geringer. Scheidet man das unzersetzte Nitrat zuerst durch Krystallisation aus und fällt den freien Baryt vorsichtig durch Kohlensäure, so liefert das freiwillige Verdunsten ein reines Salz. Oder man vermischt die konzentrierte Auflösung (nach der Behandlung mit Kohlensäure) allmählich mit kleinen Portionen Alkohol, wodurch im Anfang noch etwas Nitrat krystallinisch gefällt wird, bis eine flockige Fällung des Nitrits anfängt. Läßt man das Ganze dann stehen, so krystallisiert das Salz teilweise heraus, während der Rest durch Alkohol vollständig gefällt werden kann. Kocht man ein Gemenge beider Salze mit Alkohol, so setzt die kochend heifs filtrierte Flüssigkeit das Salz beim Erkalten ab.

Wenn man, wie A. STROMEYER für das Kalisalz passend vorgeschlagen hat, den salpétrisauren Baryt mit Blei erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaktion und man erhält nur Spuren von salpétrigsaurem Salz.

1. 1.3095 g wogen nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  1.2135; sie gaben 1.235 schwefelsauren Baryt = 0.81127 Baryt.

2. Aus 0.911 g wurden 0.0665 g Wasser und 0.861 schwefelsaurer Baryt = 0.562 Baryt erhalten.

3. 1.125 g oxydierten 0.66 Eisenoxydul, entsprechend 0.3483 salpétriger Säure.

4. 1.267 g = 0.7425 g Eisenoxydul = 0.3918 salpétriger Säure.

	1.	2.	3.	4.
Salpétrige Säure	—	—	30.96	30.92
Baryt . . . .	61.95	62.00		
Wasser . . . .	7.33	7.29		

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 116 (1863), 285.

Die Formel  $Ba \cdot N^{III} + aq$  verlangt:

1 At. salpetrige Säure	= 39	= 30.77
1 At. Baryt . . . .	= 76.5	= 61.94
1 At. Wasser . . . .	= 9	= 7.29
	123.5	100.00

Die Krystalle sind regelmässig sechsseitige Prismen, die meist konzentrisch strahlig gruppiert sind. Wie schon erwähnt, lösen sie sich in kochendem, 94%igem Alkohol in beträchtlicher Menge, während 1 Teil bei gewöhnlicher Temperatur 64 Teile Alkohol zur Lösung bedarf. Sie sind durchaus luftbeständig, leicht löslich und schwach alkoholisch. Die Auflösung hat keine Neigung sich an der Luft zu oxydieren.

[Hess erhielt aus seinem Stickstoffoxydbaryt 61.46% Baryt, hatte also offenbar dasselbe Salz unter den Händen.

Ich<sup>1</sup> habe das Salz durch Zersetzung des Silbersalzes mittels Chlorbaryum erhalten.]“

Zu gleicher Zeit beschäftigte sich W. HAMPE mit „Untersuchungen über die salpetrigsauren Salze.“<sup>2</sup> Über das Bariumsalz macht er folgende Angaben:

„Salpetrigsaurer Baryt. — Man stellt dieses Salz gewöhnlich nach zwei verschiedenen Methoden dar, nämlich entweder durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Salzes oder durch Einleiten von Untersalpetersäuredämpfen in Ätzbarytlösung.

Ersteres Verfahren liefert eine verhältnismässig geringe Ausbeute und letzteres ist dann unvorteilhaft, wenn man den Ätzbaryt erst aus dem salpetersauren Salze, sei es nun durch heftiges Glühen, desselben für sich oder mit Eisen gewinnt, da man hierbei den im Anfange entstehenden salpetrigsauren Baryt unnötigerweise später wieder zerstört.

Vorteilhafter verfährt man daher in der Weise, dass man den salpetersauren Baryt in einem hessischen Tiegel nur so lange bei niedriger Temperatur im Schmelzen erhält, bis er der Hauptsache nach in ein Gemenge von Ätzbaryt und Barytnitrit übergegangen ist, was man an dem Dickflüssigwerden der Masse erkennen kann, ihn dann ausgießt, in viel Wasser löst und in diese Lösung so lange Untersalpetersäuredämpfe (die man aus einem Gemisch von Stärke und Salpetersäure entwickelt) leitet, bis die Flüssigkeit nur

<sup>1</sup> D. h. RAMELSBERG.

<sup>2</sup> Dissertation, Göttingen 1862; *Lieb. Ann.* 125 (1863), 337.



noch schwach alkalisch reagiert. Sie enthält dann aufer Nitrit nur noch salpetersauren, sowie etwas freien Ätzbaryt.

Hat man nicht gerade jenes Salz zur Verfügung, so kann man auch recht gut in Wasser verteilten kohlen-sauren Baryt so lange mit Untersalpetersäure behandeln bis er beinahe ganz gelöst ist; nur muß man auf 1 Teil desselben wenigstens 12 Teile Wasser nehmen. Läßt man das Einleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens reichen, so wird schon durch den Gasstrom selbst der kohlen-saure Baryt im Wasser suspendiert erhalten, was man durch zeitweiliges Umschütteln befördert. Die Ausbeute, die man auf diese Weise bekommt, ist ganz befriedigend, jedoch nicht so groß, als wenn man dieselbe Quantität von kohlen-saurem Baryt vorher in salpetersauren verwandelt und nach der zuerst angegebenen Methode verfahren hätte.

Versuche durch gleichzeitiges Einleiten von Luft und überschüssigem Stickoxydgase in Ätzbarytlösung reinen salpetrigsauren Baryt zu gewinnen, mißglückten insofern als zwar eine große Menge dieses Salzes entstand, dasselbe aber stets mit etwas salpetersaurem Baryt verunreinigt war.

Um nun das nach dem ersten Verfahren erhaltene Gemenge auf Nitrit zu verarbeiten, verfährt man am besten, nach der Vorschrift von FISCHER, folgendermaßen:

Zuerst entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure und Filtrieren allen freien Baryt, dampft das Filtrat stark ein, läßt erkalten und gießt die Lösung vom auskrystallisierten salpetersauren Baryt ab, worauf man sie mit ungefähr dem doppelten Volumen 90%igen Alkohols versetzt, um die letzten noch in Lösung gebliebenen Mengen jenes Salzes niederschlagen. War die wässrige Lösung äußerst konzentriert, so fällt zugleich etwas salpetrigsaurer Baryt mit aus, den man durch Erhitzen bis zum Sieden wieder in Lösung bringt.

Das Filtrat hinterläßt noch dem Abdestillieren des Weingeistes eine gelbe, sehr konzentrierte, wässrige Lösung des Barytnitrits, welche bei 100° bis zu einem gewissen Punkte eingedunstet, bei dem Erkalten zu einem Aggregat sehr feiner Nadeln erstarrt. Setzt man dagegen das Abdampfen bei gelinder Wärme allmählich noch weiter fort, so erhält man neben jenen auch noch größere Krystalle, welche aus einer sechsseitigen Säule mit sechsseitiger Pyramide bestehen.

Noch leichter und reichlicher bekommt man diese Krystalle,

wenn man auf eine sehr konzentrierte wässrige Lösung des Barytnitrits vorsichtig eine hinreichende Menge absoluten Alkohols gießt, daß sich derselbe nicht mit ersterer mischt, und dann das gut bedeckte Gefäß vor Erschütterungen geschützt längere Zeit stehen läßt. Indem der Alkohol jener Lösung ganz allmählich Wasser entzieht, entsteht zuerst an der Berührungsfläche beider Schichten eine dünne Haut, deren kleine Krystalle langsam von oben nach unten fortwachsen.

Dieselben sind luftbeständig, in Wasser äußerst leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht und in 90%igem schwer löslich. Mit steigendem Wassergehalte des Weingeistes nimmt ihre Löslichkeit bedeutend zu.

Ihre Analyse ergab folgendes:

2.2215 g des wohl getrockneten Salzes lieferten 2.0918 g  $\text{BaOSO}_3$  = 1.3741 g BaO = 61.85% BaO.

1.5213 g gaben 1.433 g  $\text{BaOSO}_3$  = 0.9413 g BaO = 61.87% BaO.

Formel:  $\text{BaONO}_3 + \text{HO}$ .

Berechnet:		Gefunden:
BaO	76.59    61.97	61.86
$\text{NO}_3$	38.00    30.75	—
HO	9.00    7.28	—
	123.59   100.00	

LANG fand dieselbe Formel.

Das Salz reagiert neutral.“

Auf ganz anderem Wege gewann ZORN Bariumnitrit. Er benötigte des Salzes zur Darstellung von Verbindungen der untersalpetrigen Säure.

Bei ihm finden wir folgende Angaben:<sup>1</sup>

„Ich versuchte daher, ob sich nicht ein anderes Nitrit, welches leicht und rein darstellbar sein mußte, sich zu meinem Zwecke anwenden lasse, und fand, daß sich hierzu das Baryumnitrit in jeder Beziehung am besten eignet.

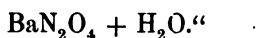
Da dieses bisher nur durch Erhitzen von Baryumnitrat erhalten wurde, eine Darstellungsweise, welche sehr geringe Ausbeute lieferte, weil die Zersetzungstemperatur des Baryumnitrits nur wenig höher als die des Nitrats liegt, so versuchte ich das Nitrit auf eine andere Weise zu erhalten, welche eine bessere Ausbeute liefert.

<sup>1</sup> ZORN, Untersalpetrige Säure, Heidelberg (Habilitationsschrift), 1878, S. 11.

Da auch für andere Zwecke als den genannten eine Methode, nach welcher sehr leicht und billig ein ganz reines Nitrit darzustellen ist, von praktischem Interesse sein dürfte, so gebe ich in folgendem kurz das von mir befolgte Verfahren zur Darstellung von reinem Baryumnitrat an.

Dasselbe beruht auf der von mir gemachten Beobachtung, daß eine Lösung von Baryumnitrat durch schwammiges metallisches Blei beim Kochen leicht und vollständig zu Nitrit reduziert wird.

Ich verfuhr demnach in der Weise, daß ich eine Lösung von Baryumnitrat mit etwas mehr als der berechneten Menge Bleischwamm (erhalten durch Reduktion einer verdünnten Bleizuckerlösung mit Zink) so lange zum Kochen erhitzte, bis alles Blei verschwunden und in krystallinisches Bleioxyd verwandelt war, was bei Anwendung von 1 Kilo Bleinitrat in etwa einer Stunde der Fall ist. Nach Abgießen der Lösung entfernt man aus derselben das meiste gelöste Bleioxyd durch Einleiten von Kohlensäure, die letzte Spur desselben durch Schwefelwasserstoffwasser. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt schließlicb ein dickes Öl ohne Spur von Krystallisation, woraus die Abwesenheit irgendwie erheblicher Mengen von unzersetztem Nitrat hervorgeht; die ölige Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse von Baryumnitrit, welches für den genannten Zweck genügend rein ist. Will man dasselbe chemisch rein erhalten, so braucht man es nur aus etwa 80% igem Alkohol, in welchem es in der Siedehitze sehr leicht löslich ist, während das Nitrat so gut wie unlöslich darin ist, ein- oder zweimal umkrystallisieren zu lassen. Man erhält so leicht zolllange Nadeln von der Zusammensetzung



Wenn wir nun alle diese Veröffentlichungen kritisch betrachten, so fällt auf, daß in keiner derselben eine vollständige einwandfreie Analyse des Baryumnitrits gegeben wird und somit auch der strikte Beweis der Reinheit des hergestellten Präparates fehlt.

Hess und Hampe haben den Baryumgehalt des Salzes bestimmt; Fritzsche, N. W. Fischer und Zorn teilen gar keine Zahlen mit. Die vollständigste Analyse giebt Lang; er bestimmte Barium, Wasser und angeblich auch salpetrige Säure. Da er aber die salpetrige Säure durch ihre Oxydationswirkung auf Eisenoxydul mißt und Salpetersäure auch auf Eisenoxydulsalze einwirkt, so

ist seine Methode unrichtig, wenn ein Gemenge von Nitrit und Nitrat vorliegt.

Die Prüfung der Reinheit durch die Baryumbestimmung ist unzuverlässig, da  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  52.5% Ba und  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  55.5% Ba enthält, also eine Beimengung von 1% Baryumnitrat den Baryumgehalt nur um 0.03% ändert. Da die Wasserbestimmung gleichfalls zur Kontrolle nicht geeignet erscheint, so ist die direkte Bestimmung der salpetrigen Säure notwendig.

Salpetrige Säure in Nitriten kann durch Titration mit Permanganat bestimmt werden, indem man die Nitritlösung aus einer Bürette langsam zu der angesäuerten und erwärmten Permanganatlösung unter Umrühren fließen läßt. Zwar macht sich trotz aller Vorsicht ein deutlicher Geruch nach Stickstoffoxyden bemerkbar, aber der Verlust an salpetriger Säure ist so minimal, daß er auf die Titration keinen Einfluß ausübt.

Bequemer ist in vielen Fällen die Methode, daß man zur Nitritlösung einen Überschufs von Permanganat zugiebt und mit Oxalsäure in der Siedehitze zurücktitriert.

Ich verfuhr derart, daß ich eine gewogene Menge Nitrit in Wasser löste, erwärmte, dann eine überschüssige Menge Permanganat zusetzte und nun unter Umrühren die warme Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerte.

Besondere Versuche ergaben, daß nach beiden Methoden auch im vorliegenden Falle die gleichen Resultate erhalten wurden.

Etwas störend wirkt das gefällte Baryumsulfat, ebenso ausgeschiedenes und am Glase haftendes Mangansuperoxyd. Die braunen Flecken verschwinden vollständig durch die entsprechende Menge Oxalsäure, das Bariumsulfat behält auch bei einem Überschufs von Oxalsäure eine schwache Rosafärbung; jedoch erhält man bei einiger Vorsicht und Übung eine scharfe Endreaktion.

Als nun auf diese Art der Nitritgehalt des MÉRCK'schen Baryum nitrosum purissimum bestimmt wurde, ergab sich für das bessere der beiden Präparate ein Gehalt von 70% Baryumnitrat ( $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Wie sich aus der Baryum- und Stickstoffbestimmung<sup>1</sup> ergab, lag ein Gemenge von Baryumnitrit und Baryumnitrat vor.

Bevor ich an die Reinigung dieses Präparates ging, stellte ich Versuche über die Beständigkeit von Baryumnitritlösungen an.

<sup>1</sup> Die salpetrige Säure wurde durch Permanganat in Salpetersäure verwandelt und diese nach ULSCH mit ferrum reductum in Ammoniak übergeführt.

10 ccm wässriger Lösung, enthaltend 0.5515 g des MERCK'schen Präparates, wurden in offenem Becherglase 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, der Rückstand in Wasser gelöst und titriert. Der Nitritgehalt war unverändert. Ein anderer Teil derselben Lösung verblieb einen Monat lang in einer bedeckten Glashahnbürette; obwohl sich Flocken abgeschieden hatten, war der Gehalt an salpetriger Säure nicht geringer geworden.

Nun wurde versucht, das 70%ige Präparat durch fraktionierte Krystallisation zu reinigen. 100 g wurden in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, bis etwa die Hälfte auskrystallisiert war. Die abfiltrierte tiefgelbe Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse; sie wurde zwischen Fließpapier abgepresst. Von den erhaltenen 45 g Substanz wurden 0.4891 g in Wasser gelöst (leichte Trübung) und titriert. Es ergab sich ein Gehalt von 0.1420 g  $\text{NO}_2 = 29.0\%$ . Da  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  37.2%  $\text{NO}_2$  enthält, so war das Resultat der Reinigung ein 78%iges Präparat.

Ein Versuch durch Auskrystallisieren bei  $-2^\circ \text{C}$ . die Mutterlauge zu reinigen lieferte kein brauchbares Resultat, da unter  $+10^\circ$  die Löslichkeit des Baryumnitrits rasch abnimmt.

Weiter versuchte ich durch Lösen in einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Wassermenge die Substanz vom schwerer löslichen Nitrat zu befreien. Das Filtrat vom Ungelösten ergab nach dem Eindampfen eine 78%ige Substanz.

Auch Eindampfen bei niederer Temperatur im Vakuum ergab kein genügendes Resultat.

Jetzt wurden Versuche mit Alkoholzusatz gemacht.

100 g des MERCK'schen 70%igen Präparates wurden in 150 ccm Wasser gelöst, gemäß der Vorschrift von HAMPE Kohlensäure eingeleitet und filtriert. Zum Filtrat wurde das doppelte Volumen, also 300 ccm, 90%igen Alkohols zugesetzt und kalt filtriert. Es blieb ein sehr großer Rückstand auf dem Filter. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol abdestilliert, die zurückbleibende wässrige Lösung eingedampft. Das Ergebnis war ein 83%iges Baryumnitrit.

Das 83%ige Produkt wurde mit wenig Wasser behandelt, vom Ungelösten abfiltriert und eingedampft. Es ergab sich ein Salz mit 88% Nitrit. Hiervon wurden 10 g in möglichst wenig Wasser gelöst und durch vorsichtigen Alkoholzusatz teilweise ausgefällt. In dem Filtrat wurde durch weiteren reichlichen Alkoholzusatz eine

neue Fällung bewirkt; diese enthielt nach dem Trocknen 83% Nitrit.

Noch einmal wurden alle Rückstände von den mißglückten Reinigungsversuchen vereinigt und in heißem Wasser gelöst, die Lösung bis auf 100 ccm eingedampft, dann mit kaltem Wasser gekühlt und von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. Als das Filtrat mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt wurde, trat eine dicke Fällung ein. Auf dem Wasserbade wurde unter Umrühren zum Sieden erhitzt und durch ein warmes Filter gegossen. Auf dem Wasserbade wurde aus dem Filtrat der Alkohol verjagt und die zurückbleibende wässrige Lösung stark eingengt, so daß sie beim Erkalten erstarrte. Von der noch etwas feuchten Substanz enthielten 0.5264 g 0.1523 g  $\text{NO}_2$ , woraus ein Gehalt von 78% Baryumnitrit folgt.

Alle Versuche, durch Auskrystallisieren bei verschiedenen Temperaturen, durch Lösen in Wassermengen, die zur vollständigen Lösung unzureichend waren, durch fraktionierte Fällung mit Alkohol Baryumnitrit und Baryumnitrat voneinander zu trennen, waren also vergeblich. Im besten Falle enthielt das Endprodukt noch 12% Verunreinigung.

Im folgenden wurden nun die Verfahren zur Herstellung von Baryumnitrit einer Prüfung unterzogen.

240 g Baryumnitrat wurden in Wasser gelöst und mit 400 g elektrolytisch gewonnenem Bleischwamm 3 Stunden lang gekocht, bis alles Blei oxydiert war. Von Anfang an trat ein starker Ammoniakgeruch auf. Durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff wurde das Blei ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Ich erhielt 132 g Substanz.

0.5092 g davon enthielten 0.1408 g  $\text{NO}_2 = 27.6\%$   $\text{NO}_2$  und gaben 0.4289 g  $\text{BaSO}_4 = 0.2522 \text{ Ba} = 49.5\%$  Ba.

Nimmt man an, der Baryumgehalt sei deshalb so niedrig gefunden worden, weil das Salz noch etwas Feuchtigkeit enthielt, so ergäbe sich für das trockene Salz ein Nitritgehalt von 83%.<sup>1</sup>

Von dieser Substanz wurden 130 g in einem ERLÉNMEYER mit 260 ccm 80%igem Alkohol (spez. Gew. 0.862)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, siedend heiß durch ein warmes Filter gegossen und bei  $-1^\circ$  der Krystallisation überlassen. Die Krystalle wurden abgesogen und auf dem Wasserbade getrocknet, bis der

<sup>1</sup>  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  enthält 37.20%  $\text{NO}_2$   
und 55.52% Ba.

Geruch nach Alkohol verschwunden war. Von den erhaltenen 14 g weissen Pulvers enthielten 0.4880 g  $0.1523 \text{ g NO}_2 = 31.2\%$ ; also enthielt diese Portion **83.9%** Nitrit.

Mit dem abfiltrierten Alkohol wurde der im ERLÉNMEYER gebliebene Rückstand noch einmal  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler ausgekocht. Diesmal krystallisierten aus dem Filtrat 12 g aus, von denen 0.5056 g  $0.1580 \text{ g NO}_2$  enthielten, entsprechend ebenfalls **83.9%** Nitrit. Der Baryumgehalt betrug **55.3%**.

Der nach einem dritten Auskochen mit  $80\%$ igem Alkohol noch im ERLÉNMEYER verbliebene Rückstand betrug getrocknet 58 g. Von ihm enthielten 0.4942 g  $0.1569 \text{ g NO}_2$ , entsprechend **85.3%** Nitrit. Der Baryumgehalt betrug **55.4%**, der Stickstoffgehalt **11.02%**.

Also war der in siedendem  $80\%$ igem Alkohol nicht gelöste Rückstand reicher an Nitrit als die Krystalle, welche sich beim Erkalten aus dem Alkohol ausgeschieden hatten.

Der von diesen Krystallen abfiltrierte Alkohol hinterliess beim Abdampfen 4.7 g Substanz, von denen 0.5020 g  $0.1637 \text{ g NO}_2$  enthielten, entsprechend **87.7%** Nitrit.

Durch Umkrystallisieren aus  $80\%$ igem Alkohol liess sich also kein reines Baryumnitrit gewinnen.

Um Baryumnitrit aus Baryumhydroxyd nach FRITZSCHE darzustellen, wurden 500 g krystallisiertes Baryumhydrat in  $1\frac{1}{2}$  l heissen Wassers gelöst und salpetrigsaure Dämpfe (aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1.30 und Stücken glasiger arseniger Säure entwickelt) bis zur schwach alkalischen Reaktion eingeleitet. Dann wurde mit Kohlensäure behandelt und durch Einengen der Lösung und Auskrystallisieren der grössere Teil des Baryumnitrats entfernt. Das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, bis ein beträchtlicher Teil der Substanz auffiel, der in der Kälte abgesogen und auf dem Wasserbade getrocknet wurde. Es wurden 55 g Substanz erhalten mit **89%** Nitrit.

Da LANG angiebt, dass sich Baryumnitrit in kochendem  $94\%$ igem Alkohol in beträchtlicher Menge löst, so wurde auch mit Alkohol von dieser Konzentration ein Versuch gemacht.

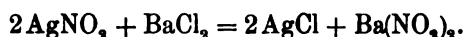
20 g von dem  $89\%$ igem Präparat wurden mit 100 ccm  $94\%$ igem Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Es löste sich nur sehr wenig, da der Rückstand, ungerechnet die Verluste im Filter u. s. w. 18.2 g wog. Von diesem Rückstand enthielten 0.5038 g  $0.1672 \text{ g NO}_2$ , entsprechend **89.2%** Nitrit.

Nun zog ich die Möglichkeit in Betracht, dafs ich bei dem Verfahren nach ZORN vielleicht nicht genug Bleischwamm angewendet hätte, obwohl ich genau nach Vorschrift etwas mehr als die berechnete Menge zugegeben hatte. Vielleicht konnte durch erneutes Kochen mit Bleischwamm ein reines Baryumnitrit gewonnen werden.

25 g des 84<sup>o</sup>/<sub>o</sub>igen Präparates wurden in Wasser gelöst und mit 25 g Bleischwamm  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Auch hier trat eine, allerdings schwache Ammoniakentwicklung ein. Das Resultat waren 17 g Baryumsalz, von denen 0.4996 g 0.1699 g NO<sub>2</sub> enthielten, entsprechend 91.5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Nitrit.

Nachdem ich so trotz aller Mühe nach den angegebenen Methoden kein reines Baryumnitrit erhalten hatte, schlug ich den letzten möglichen Weg ein, nämlich den Umweg über das Silber-salz der salpetrigen Säure.

Silbernitrit ist sehr schwer löslich (1 g AgNO<sub>2</sub> in etwa 200 Teilen kalten Wassers), läfst sich daher leicht rein darstellen, wenn man auf die Zersetzlichkeit beim Erwärmen und die Lichtempfindlichkeit Rücksicht nimmt. In Wasser aufgeschlämmt setzt es sich mit Chloriden zu Chlorsilber um:



Zur Herstellung von Silbernitrit giebt VICTOR MEYER<sup>1</sup> folgende Vorschrift:<sup>2</sup>

„Um gröfsere Mengen Silbernitrit herzustellen, fanden wir es sehr zweckmäfsig, konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g) lauwarm miteinander zu vermischen und alsdann erkalten zu lassen; der Niederschlag wird dann viel leichter und schneller auswaschbar; das Auswaschen gelingt mit der BUNSEN'schen Pumpe sehr schnell, das erhaltene Silbernitrit wird dann im Wasserbade getrocknet.“

Da Natriumnitrat viel leichter löslich ist als Kaliumnitrat, demgemäfs sich auch leichter aus dem gefällten Silbernitrit auswaschen läfst, so verwendete ich das Natriumsalz der salpetrigen Säure und zwar benutzte ich von KAHLBAUM geliefertes „Krystallisiertes Natriumnitrit“, das, wie die Titration ergab, über 98<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Nitrit enthielt.

50 g Silbernitrat wurden in 25 ccm Wasser und 20 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser gelöst. Die lauwarne Lösung des Natrium-

<sup>1</sup> Über die Nitroverbindungen der Fettreihe, *Lieb. Ann.* 171 (1874), 1—56.

<sup>2</sup> l. c., S. 23.



nitrits wurde in die lauwarme Silbernitratlösung unter Umrühren gegossen. Unter starker Erhitzung entstand ein weißgelber Brei, so daß schleunigst kaltes Wasser hinzugegeben und auch von außen gekühlt wurde. Nach dem Erkalten wurde der Brei abgesogen, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet, bis sehr bald der Geruch nach Stickoxyden auftrat.

Das erhaltene Präparat war gelbgrün mit einem Stich ins Graue und enthielt noch etwa 25% Wasser. Durch die Analyse ergab sich, daß die Substanz weniger Nitrit enthielt als dem Gehalt an Silber entsprach. Auch erneutes Auswaschen mit Wasser besserte das Ergebnis nicht. Das Präparat wurde daher durch Eindampfen mit Salpetersäure in Silbernitrat zurückverwandelt.

Bei einem zweiten Versuche wurden verdünntere Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt und das ausgefallene Silbernitrit über Schwefelsäure getrocknet. Die nun erhaltene leicht zerreibliche gelblichweiße Masse erwies sich als reines  $\text{AgNO}_2$ , das es 29.89%  $\text{NO}_2$  (theoretisch 29.87%) und 70.10% Ag (theoretisch 70.13%) enthielt.

Dieses reine Silbernitrit wurde nun in Wasser aufgeschlämmt und unter Schütteln Baryumchloridlösung hinzugegeben, bis die überstehende klare Lösung Chlorreaktion gab. Dann wurde vorsichtig wieder Silbernitrit zugefügt, bis die Chlorreaktion eben wieder verschwand, vom Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat stark eingeeengt und durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol das Baryumnitrit ausgefällt. Das abgesogene, mit absolutem Alkohol gewaschene und auf dem Wasserbade getrocknete schneeweiße Pulver war reines Baryumnitrit.

Somit war endlich das Ziel erreicht; aber die Ausbeute war noch ungenügend, nur 30% des angewandten Silbernitrats.

Dies konnte darin seinen Grund haben, daß das bei der Umsetzung gebildete Chlorsilber einen Teil des Silbernitrits umhüllte und so der Einwirkung des Baryumchlorids entzog. Die Chlorreaktion war auch schon nach Zusatz einer viel geringeren Baryumchloridmenge aufgetreten, als berechnet war.

Ablilfe verschaffte ein Zusatz von feingesiebttem Seesand, der zur Reinigung mit Salzsäure ausgekocht und in einer Platinschale geglüht worden war.

125 g Silbernitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 55 g Natriumnitrit (etwas mehr als die berechnete Menge), ebenfalls in 200 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren dazu gegossen. Die Lösung

erwärmt sich etwas, Silbernitrit fällt sehr voluminös aus. Man läßt unter öfterem Umrühren vollständig erkalten, saugt dann auf einer Filterplatte ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus und preßt energisch die Feuchtigkeit ab. Vorsichtshalber kann man die halbtrockene Masse noch einmal in Wasser aufschlämmen und wieder absaugen.

Das erhaltene, noch feuchte Silbernitrit wurde in einem Stehkolben mit 200 ccm Wasser übergossen, 60 g gereinigter Seesand dazugegeben und durch andauerndes Schütteln das Silbernitrit sorgfältig fein geschlämmt. Dann liefs ich aus einer Bürette Baryumchloridlösung in kleinen Mengen fließen, schüttelte nach jeder Zugabe, bis sich die überstehende Flüssigkeit klärte, entnahm von dieser mit einer Pipette einige Tropfen, kochte sie mit Salpetersäure und fügte Silbernitratlösung hinzu. Entstand in der Probe keine Trübung, so liefs ich wieder Baryumchloridlösung zuzuließen. — Man konnte auch an der nun eintretenden Fällung von Chlorsilber in der überstehenden klaren Flüssigkeit den Verlauf der Reaktion kontrollieren. — Nachdem 81 g Baryumchlorid ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben waren, gab die Probe eine sehr schwache Chlorreaktion, welche bei erneutem Umschütteln eben wieder verschwand. Nun wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Bei sehr vorsichtigem Eindampfen erhielt ich schöne Krystalle, welche aber teilweise einen schmutzig-braunen Anflug hatten. Ich löste in wenig warmem Wasser, filtrierte,<sup>1</sup> gab etwa das 5fache Volumen absoluten Alkohol hinzu, liefs vollständig erkalten, sog das ausgefallene Baryumnitrat ab und trocknete es auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden war.

Das erhaltene feine weisse Pulver wog 70 g und erwies sich als chlor- und silberfrei.

Aus dem Alkohol wurden durch Abdampfen noch 7 g Substanz gewonnen, welche aber silberhaltig waren.

---

Es war mir nun interessant, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des gewonnenen reinen Baryumnitrits näher zu studieren.

---

<sup>1</sup> Die auf dem Filter zurückgebliebene sehr kleine Menge brauner Substanz löste sich in Salpetersäure und gab mit Salzsäure eine Fällung von Chlorsilber.

Nach der Formel  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  ist die Zusammensetzung des Salzes:

Ba	=	55.52 %
$(\text{NO}_3)_2$	=	37.20 „
$\text{H}_2\text{O}$	=	7.28 „
		100.00 %

Um den Krystallwassergehalt meines Präparates zu bestimmen, wärmte ich im Platintiegel 0.4285 g auf  $110^\circ$ . Nach 30 Minutenigem Erhitzen wog die Substanz noch 0.4053, hatte also 0.0232 g verloren = 5.41%. Es schien also noch nicht alles Wasser entzogen zu sein. Daher wurde weiter erhitzt:

Zeit in Minuten	Temperatur	Gewicht	Gesamtverlust in %
15	$110^\circ$	0.4049	
15	$125^\circ$	0.4045	
nach eintägigem Stehen im Exsikkator 0.4049			
20	$120^\circ$	0.4049	
15	$143^\circ$	0.4044	
15	$158^\circ$	0.4039	
15	$200-220^\circ$	0.3934	

e Substanz war geschmolzen:

15	$205^\circ$	0.3989	6.91 %
nach zweitägigem Stehen im Exsikkator 0.3999			
15	$215^\circ$	0.3989	
20	$230^\circ$	0.3973	7.28 %
15	$230^\circ$	0.3958	

Das Gewicht nahm also fortdauernd ab.

Ein zweiter Versuch mit 0.5028 g ergab folgendes:

Zeit in Minuten	Temperatur	Gewicht	Gesamtverlust
10	$220^\circ$	0.4688	6.76 %
15	$225^\circ$	0.4682	
15	$250^\circ$	0.4671	7.10 %
15	$265^\circ$	0.4667	7.18 %

e Substanz zeigt große Blasen, riecht etwas nach Stickstoffoxyden.

15	$275^\circ$	0.4655	7.42 %
15	$275^\circ$	0.4637	
15	$290^\circ$	0.4613	8.25 %

Die Titration ergab, daß die Substanz 9.4% ihres Gehaltes an  $\text{NO}_2$  verloren hatte.

Nunmehr wurden zur direkten Wasserbestimmung 1.0610 g

Substanz in einem Platinschiffchen in einem Rohre aus schwer-schmelzbarem Glase in langsamem Strome trockener Luft zum Schmelzen erhitzt und zwischen Substanz und den gewogenen Chlorcalciumapparat zwei rotglühende Kupferspiralen eingeschaltet, um die Stickstoffoxyde unschädlich zu machen.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres betrug 0.0564 g, entsprechend 5.33%  $H_2O$ .

Als die Substanz weiter bis zum Glühen erhitzt wurde, nahm das Gewicht des Chlorcalciumrohres nicht mehr zu.

In einem zweiten Versuche wurden 1.0037 g bis zum Schmelzen erhitzt; die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres betrug 0.0530 g, entsprechend 5.28%  $H_2O$ .

Die Substanz enthielt also thatsächlich weniger als die theoretische Wassermenge (7.28%), im Mittel 5.31%.

Damit stimmte auch überein, dafs auffälligerweise der Gehalt des Präparates an  $NO_2$  und Ba höher gefunden war als der Formel entsprach.

Es entfärbten nämlich 0.4999 g Substanz 16.45 ccm Permanganatlösung, von der 1 ccm 0.01148 g  $NO_2$  entsprach; 0.4999 g Substanz enthielten also 0.1888 g  $NO_2 = 37.78\%$   $NO_2$ .

0.5656 g Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure im Platintiegel eingedampft und geglüht 0.5469 g  $BaSO_4 = 0.3216$  g Ba = 56.86%.

Die Zusammensetzung meines Präparates war also:

Ba	56.86 %
$NO_2$	37.78 „
$H_2O$	5.31 „
	<hr/>
	99.95 %

Was die Löslichkeit des Baryumnitrits anbetrifft, so bedarf es bei Zimmertemperatur etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Wasser zur Lösung. Bei der Auflösung kühlt sich die Flüssigkeit stark ab.

Das spezifische Gewicht einer Lösung, die in 100 ccm 15.0005 g meines Baryumnitrits enthielt, war bei  $+16^\circ$  1.1140.

Die Lösung ist farblos. Rotes Lackmuspapier ändert beim Eintauchen seine Farbe nicht, läßt man es aber nun trocknen, so wird es blau.<sup>1</sup> Man könnte vielleicht denken, der Lackmusfarbstoff

<sup>1</sup> Die Lösung des „krystallisierten Natriumnitrits“ giebt übrigens die gleiche Einwirkung auf Lakmus, während Kaliumnitrit sofort blau färbt.

sei durch das Nitrit unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft in eine blaue Nitrosoverbindung übergeführt worden; das ist aber nicht der Fall, weil das gebläute Lackmuspapier schon durch sehr verdünnte Essigsäure sofort wieder geröthet wird. Ich deute den Vorgang so, daß beim Eintrocknen das Salz sich spurenweise zersetzt und das freigewordene Baryumoxyd die alkalische Reaktion verursacht. Auf diese Zersetzung deutet auch der Umstand hin, daß mir nie gelang aus dem getrockneten Salze eine vollkommen klare Lösung zu erzielen; stets war sie ein wenig trübe und mußte durch Filtrieren geklärt werden. Ebenso deutet die Gelbfärbung beim Eindampfen auf merkliche Dissoziation.

So läßt sich auch die Angabe von LANG, daß die Lösung des Baryumnitrits neutral reagiere, mit der Behauptung von HAMPE, daß sie schwach alkalisch wäre, vereinigen.

Leitet man in die Lösung Kohlensäure ein, so bleibt sie klar; kocht man sie aber nun, so trübt sie sich. Vermutlich war lösliches Baryumbikarbonat entstanden, das beim Kochen in Baryumkarbonat übergeht.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei etwa  $220^{\circ}$ . Auch nach längerem Glühen enthielt das Salz noch kleine Mengen von Nitrit.

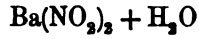
Um ein Salz von normalem Krystallwassergehalt zu gewinnen, wurden 1.8758 g des oben beschriebenen Präparates, entsprechend 1.7764 g wasserfreien Baryumnitrits, in einer Platinschale in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bei mäßiger Wärme abgedampft. Nach dem Eindampfen betrug das Gewicht des Salzes 1.8929 g, der Wassergehalt also 6.15%.

Nun wurde wieder Wasser hinzugegeben und im Exsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einer Woche fand keine Gewichtsabnahme mehr statt, auch nicht, als die entstandenen Krystalle fein gepulvert worden waren. Das Gewicht betrug konstant 1.9245 g, also war der Wassergehalt 7.70%.

Nach der Vorschrift von HAMPE erhielt ich aus einer mit absolutem Alkohol überschichteten, konzentrierten wässrigen Baryumnitritlösung nach einigen Tagen 4.2 g Krystalle, welche bei  $110^{\circ}$  noch nicht alles Wasser abgaben und bei weiterem Erhitzen sich merklich zersetzten unter Abgabe von Stickstoffoxyden. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf  $125^{\circ}$  betrug die gesamte Gewichtsabnahme 6.98%.

Eine andere Bestimmung im Verbrennungsrohr, zu der 0.8706 g obiger Krystalle verwandt wurden, ergab  $0.0589\% \text{H}_2\text{O} = 6.77\%$ .

Alle diese Ergebnisse weisen darauf hin, dafs im Baryumnitrit normal 1 Molekül Krystallwasser enthalten ist und dafs die Formel



zu Recht besteht.

*Charlottenburg, Elektrochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, 2. April 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1901.

## Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums.

Von

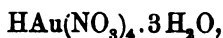
RICHARD JOS. MEYER und RICHARD JACOBY.

Mit 2 Figuren im Text.

In dem Maße als sich die anorganisch-chemische Forschung wieder mehr und mehr dem Studium der Doppelsalze, überhaupt den sogenannten „Molekülverbindungen“ zuwendet, steigert sich das Interesse besonders an den Verbindungen, die auf der Grundlage der Valenzlehre bisher keine befriedigende Erklärung und strukturchemische Formulierung gefunden haben. Es sind dies in erster Linie die Doppelverbindungen einbasischer Säuren. Unter diesen haben naturgemäß besondere Beachtung die Doppelchloride und -cyanide gefunden, weil sie infolge ihrer einfachen Bildungsweise und ihrer großen Beständigkeit der chemischen und physikalischen Untersuchung am leichtesten zugänglich sind. Auch die Doppelverbindungen der salpetrigen Säure, die infolge ihrer schwach-sauren Natur eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von interessanten Komplexverbindungen zeigt, sind eingehend studiert worden; sehr wenig weiß man dagegen bisher über die Doppelnitrate, über die Abhängigkeit ihrer Bildung von dem Charakter ihrer basischen Bestandteile und über ihre Eigenschaften.

Augenscheinlich zeigen nur die Nitrate der drei- und höherwertigen Elemente einige Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Sieht man von vereinzelt unsicheren Angaben über Doppelnitrate des Quecksilbers und des Nickels ab, so finden sich in der Litteratur keinerlei Beobachtungen über die Existenzfähigkeit von Doppelverbindungen der Nitrate zweiwertiger Metalle. Doppelnitrate von dreiwertigen Elementen sind dagegen bekannt, und zwar zeichnen sich unter dieser Kategorie ganz besonders die der „seltenen Erden“ durch ihre Beständigkeit und hervorragende Krystallisationsfähigkeit, auch bei Gegenwart von Wasser, aus. Schreitet man dann zu den Nitraten schwächerer Basen fort, die an

sich durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden, so zeigt sich, daß deren Doppelverbindungen, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, sich nur bei Gegenwart eines Überschusses von Salpetersäure bilden und durch Wasser in mehr oder weniger hohem Grade zersetzt werden. Zu dieser Klasse gehören die von SCHOTTLÄNDER<sup>1</sup> studierten Golddoppelnitrate, welche besonders dadurch bemerkenswert sind, daß sich die ihnen zu Grunde liegende „freie Säure“, die Goldnitratsalpetersäure von der Form



die der Goldchloridchlorwasserstoffsäure  $\text{HAu}(\text{Cl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  vollkommen analog ist, in gut krystallisierter Form isolieren läßt. Ein solches saures Nitrat scheint das Oxydnitrat des Thalliums, das im übrigen vielerlei Analogien mit dem Golde aufweist,<sup>2</sup> nicht zu bilden. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß das Thalliumoxyd  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  infolge seiner etwas basischeren Natur nicht in dem Maße die Neigung zeigt in Komplexe vom Typus  $(\text{RX}_4)$  überzugehen, wie das negativere Goldoxyd. Dementsprechend gehören auch die Thallidoppelnitrate einem anderen Typus an, als die des Goldes; sie entsprechen mit ihrer allgemeinen Formel  $\text{Tl}^i\text{R}_j(\text{NO}_3)_k$  vielmehr denen der noch um vieles basischeren seltenen Erden.

In der Gruppe der vierwertigen Elemente sind Doppelnitrate bisher nur vom vierwertigen Cer bekannt. Mit diesen Verbindungen hätten sich vornehmlich BUNSEN,<sup>3</sup> HOLZMANN,<sup>4</sup> ZSCHIESCHE<sup>5</sup> und RAMMELSBERG<sup>6</sup> zum Teil sehr eingehend beschäftigt; die Angaben dieser Forscher widersprechen sich jedoch in so vielen und wesentlichen Stücken, daß eine Neubearbeitung des ganzen Gebietes erwünscht schien, umsomehr als in den neueren ausführlichen Handbüchern von GRAHAM-OTTO und DAMMER nur noch das Ammonium- und das Kaliumcerinitrat als vertrauenswürdig aufgeführt werden, während andere Ceridoppelnitrate, welche HOLZMANN zuerst bearbeitet hat, wohl infolge der von ZSCHIESCHE und RAMMELSBERG — wie gezeigt werden wird mit Unrecht — geleugneten Existenzfähigkeit derselben, verschwunden sind.

<sup>1</sup> SCHOTTLÄNDER, Inaug.-Diss. Würzburg 1884. — *Lieb. Ann.* 217, 359.

<sup>2</sup> R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 321.

<sup>3</sup> BUNSEN, *Journ. prakt. Chem.* 73, 200. — *Lieb. Ann.* 105, 40.

<sup>4</sup> HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 75, 321.

<sup>5</sup> ZSCHIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* 107, 65.

<sup>6</sup> RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6, 86.



Der Grund für diese Unsicherheit der Angaben früherer Bearbeiter mag einmal wohl darin liegen, daß dieselben in jener Zeit, in der die Trennungs- und Reinigungsmethoden der seltenen Erden noch unvollkommener als heute ausgearbeitet waren, nicht zweifellos reines Material in Händen gehabt haben, dann aber auch in der großen Unbeständigkeit der Cerisalze gegenüber reduzierenden Einflüssen. Die roten Cerinitrate gehen nämlich nicht nur unter der Einwirkung ausgesprochener Reduktionsmittel in die farblosen Cerosalze über, sondern sie erweisen sich auch in trockenem und gelöstem Zustande als außerordentlich empfindlich gegen Salzsäuredämpfe, gegen Stickstoffoxyde, ja sogar gegen den Staub der Luft. Bei der Darstellung, beim Umkrystallisieren, beim Trocknen und Aufbewahren solcher Salze sind also besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, um eine Reduktion zu vermeiden.

Außer dem Cerinitat haben wir noch das Thoriumnitrat auf seine Befähigung zur Doppelsalzbildung geprüft und gefunden, daß dasselbe sich mit verschiedenen anderen Nitraten einwertiger und zweiwertiger Metalle unter bestimmten Bedingungen mit großer Leichtigkeit zu sehr schön krystallisierenden Doppelsalzen verbindet, die ihrer Zusammensetzung nach den entsprechenden Cersalzen vollkommen analog sind.

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> hatten wir über diese Versuche in kurzen Auszüge berichtet. Die vorliegende Abhandlung behandelt dieselben in ausführlicherer Darstellung und ergänzt sie durch neue Beobachtungen.<sup>2</sup>

#### Darstellung des Ausgangsmateriales.

Aus einem unter dem Namen „Cerium oxalicum oxydulatum purum“ von E. MERK bezogenen Gemisch von Oxalaten seltener Erden mit einem Gehalt von ungefähr 33% Ceroxalat<sup>3</sup> wurde nach der von AUER v. WELSBACH<sup>4</sup> und SCHOTTLÄNDER<sup>5</sup> beschriebenen Methode das Cer in der Form von Ammoniumcerinitrat abgeschieden.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2135.

<sup>2</sup> Es sei hier auch auf die Inaug.-Diss. von R. JACOBY, Berlin 1901, verwiesen, die den gleichen Titel führt, wie vorliegende Abhandlung und mancherlei Details der Untersuchung, besonders analytische, ausführlicher wiedergibt.

<sup>3</sup> Vergl. R. J. MEYER und ED. MARCEWALD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 3003.

<sup>4</sup> AUER v. WELSBACH, *Monatsh. Chem.* 5, 508.

<sup>5</sup> SCHOTTLÄNDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 378.

Es fand dabei zum Teil die von R. J. MEYER und E. MARCKWALD<sup>1</sup> angegebene Modifikation Anwendung, nach welcher die Oxalate nicht gemäß AUER's und SCHOTTLÄNDER's ursprünglicher Vorschrift zuerst zu Oxyden verglüht und diese dann in Salpetersäure gelöst werden, sondern zur Entfernung der Oxalsäure mit Kalilauge und Wasserstoffsperoxyd gekocht werden. Man erhält so ein Hydroxydgemisch, welches das Cerium im vierwertigen Zustande enthält, sich leicht auswaschen und absaugen läßt und völlig frei von Oxalsäure ist.<sup>2</sup> Dieses Gemisch wird nach dem Trocknen bei 130° in ausgekochter konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumnitrat gelöst.

Das aus einer so hergestellten Lösung erhaltene Ammoniumcerinitat wurde mehrfach umkrystallisiert, bis eine Probe beim Glühen auf Porzellan nicht mehr rötlich gefärbtes, sondern schwach hellgelbes Cerioxyd hinterließ. Man durfte dann nach den bisher vorliegenden Erfahrungen annehmen, daß das Präparat frei von Didym und anderen seltenen Erden war.

Die wässrige Lösung des reinen Ammoniumcerinitrates wurde dann mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd gefällt, das abgeschiedene Hydroxyd nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet und nach dem Lösen in konzentrierter Salpetersäure zur Darstellung der zu beschreibenden Cerisalze benutzt.

Analytisches. Die schärfste Methode, die uns zur Bestimmung der Salpetersäure zur Verfügung steht, beruht auf der Reduktion derselben zu Ammoniak mittels Aluminiums oder besser noch mittels eines Gemisches von Zink und Eisen. Auf die Anwendung dieses genauesten, aber mühsamen und zeitraubenden Verfahrens wurde jedoch im Hinblick auf die sehr zahlreichen Bestimmungen, die auszuführen waren, verzichtet. Diesen Verzicht rechtfertigte übrigens die Überlegung, daß bei den zu untersuchenden Körpern ein Unterschied von einer NO<sub>3</sub>-Gruppe in der Formel meist einer Differenz von 8—15% im Gehalt des Salzes an NO<sub>3</sub> entspricht und demgemäß kleine Fehler in der NO<sub>3</sub>-Bestimmung für die exakte Feststellung der Formel belanglos sind. Es kamen deshalb ausschließlichsich gasanalytische Methoden in Anwendung und

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

<sup>2</sup> Auf die völlige Entfernung der Oxalsäure ist besonderes Gewicht zu legen, weil selbst Spuren von Oxalat beim späteren Auflösen in Salpetersäure, die von Stickstoffoxyden befreit sein soll, Veranlassung zur Reduktion der Lösung geben.

zwar in einigen Fällen das Verfahren von SCHULZE-TIEMANN in der von L. SPIEGEL<sup>1</sup> angegebenen Modifikation, nach welcher sich die Umsetzung des Nitrats mit Eisenchlorid nicht im Vakuum, sondern im luftfreien Kohlensäurestrome vollzieht. Diese Abänderung, die bisher unter den Analytikern nicht die ihr gebührende Beachtung gefunden zu haben scheint, ist als eine entschiedene Verbesserung und Vereinfachung der Technik des ursprünglichen Verfahrens von SCHULZE-TIEMANN zu betrachten. In den meisten Fällen aber wurde die Nitratbestimmung im LUNGE'schen Nitrometer ausgeführt, wobei sehr gute Resultate erhalten wurden, wenn man die Nitrate, bevor man sie mit der konzentrierten Schwefelsäure in Berührung brachte, in Wasser klar löste. Die sich ausscheidenden Sulfate schliessen dann niemals unzersetztes Nitrat ein, und die Verdünnung, die die Schwefelsäure durch den bei schwerer löslichen Salzen nicht unerheblichen Wasserzusatz erfährt, ist — falls derselbe nicht übermächtig groß ist — ohne nachteiligen Einfluss, da im Gegenteil die bei der Mischung der Säure mit der wässrigen Lösung frei werdende Wärme die Einleitung der Reaktion befördert.<sup>2</sup>

Von besonderer Wichtigkeit war es, in den untersuchten Salzen, im Hinblick auf ihre leichte Reduzierbarkeit, genaue Bestimmungen des „aktiven“ Sauerstoffes auszuführen. Die jodometrische Methode nach BUNSEN erschien für diesen Zweck von vornherein nicht geeignet, weil eine Einwirkung der bei der Reduktion frei werden Salpetersäure auf die zur Zersetzung dienende Salzsäure das Resultat beeinflussen mußte. Den von HOLZMANN<sup>3</sup> eingeschlagenen Weg, nicht die Nitrate selbst, sondern den mit Natronlauge ausgefüllten Hydroxydniederschlag jodometrisch zu bestimmen, hat schon ZSCHIESCHE<sup>4</sup> als vollkommen unbrauchbar zurückgewiesen, da dieser Niederschlag, mag er aus Cero- oder Cerisalzen gefällt sein, infolge rapider Sauerstoffaufnahme aus der Luft stets in Cerihydroxyd übergeht. Ausgezeichnete Resultate erhielten wir aber mit dem von v. KNORRE<sup>5</sup> ausgearbeiteten titrimetrischen Verfahren, nach welchem die Cerisalze in schwefelsaurer Lösung durch titriertes Wasserstoff-

<sup>1</sup> L. SPIEGEL, *Zeitschr. Hyg.* 1887, 163 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 1361.

<sup>2</sup> Näheres hierüber siehe in R. JACOBY's citierter Dissertation.

<sup>3</sup> HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 75, 321.

<sup>4</sup> ZSCHIESCHE, *Journ. prakt. Chem.* 105, 65.

<sup>5</sup> v. KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 685 u. 717; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 1924.

superoxyd reduziert werden. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man entweder an dem Verschwinden der gelben Farbe der Lösung<sup>1</sup> oder man ermittelt ihn durch Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat.

Zur Bestimmung des Ceriums und Thoriums wurden diejenigen Salze, die keine anderen nichtflüchtigen Bestandteile enthielten, meist durch vorsichtiges Erhitzen und darauffolgendes Glühen der Substanz auf dem Gebläse in die Dioxide verwandelt.

In anderen Fällen wurde das Cerium aus verdünnter, schwach salzsaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat durch starkes Glühen in Dioxyd verwandelt. Das Thorium wurde, wenn feuerbeständige Substanzen zugegen waren, so oft es anging, durch Ammoniak als Hydroxyd, sonst durch Oxalsäure, wie das Cerium, abgeschieden und der Niederschlag in beiden Fällen auf dem Gebläse zu Dioxyd verglüht. Bei der Fällung des Thoriums mit Oxalsäure ist ein Überschuss des Fällungsmittels zu vermeiden.

Die Wasserbestimmung konnte in keinem Falle durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim direkten Erhitzen ausgeführt werden, weil hierbei Zersetzung eintrat, sie wurde vielmehr in den Fällen, in denen die indirekte Ermittlung durch Bestimmung der anderen Bestandteile nicht für ausreichend erachtet wurde, vielmehr eine direkte Bestimmung als wesentlich erschien, weil frühere Angaben über den Wassergehalt sich widersprachen,<sup>2</sup> im Verbrennungsrohre mit Bleioxyd oder Kupferoxyd unter Vorlegung einer sehr langen Schicht von reduziertem Kupfer ausgeführt. Bei dem hohen Salpetersäuregehalte dieser Verbindungen bedurfte es allerdings häufig einer größeren Reihe von Bestimmungen, ehe es gelang eine so zu Ende zu führen, daß keine Spur roter Dämpfe im vorderen Teile des Rohres auftrat.

### I. Cerinitrat, $Ce(NO_3)_3 \cdot OH \cdot 3H_2O$ .

Durch Eindampfen einer salpetersauren Lösung von Ceroxydhydrat erhielt BERZELIUS<sup>3</sup> eine rotgelbe, honigartige Krystallmasse,

<sup>1</sup> ANDRÉ JOB, *Compt. rend.* 128, 101.

<sup>2</sup> Bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindungen kann die Differenz, die durch die Gegenwart von  $\frac{1}{2}$  oder 1 Mol. Wasser verursacht wird, innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen der Basen und der Salpetersäure liegen.

<sup>3</sup> BERZELIUS, Lehrbuch d. Chemie, 5. Aufl., Dresden und Leipzig 1845, Bd. III, S. 526.

welche er für das neutrale Cerinitrat hielt, ohne analytische Belege anzuführen. Bei Wiederholung dieses Versuches mit Salpetersäure verschiedener Konzentration nahm die dunkelrote Flüssigkeit beim Verdunsten über Schwefelsäure sirupartige Konsistenz an, ohne Krystalle abzuscheiden; erst, wenn man sie an der Luft stehen liefs, erstarrte sie allmählich unter Wasseraufnahme zu einem Krystallbrei. In schönen bis zu 5 mm langen roten Krystallen gewinnt man dieses Salz, wenn man eine Lösung von 20 Gewichtsteilen Cerihydroxyd in konzentrierter Salpetersäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, darin ein Gewichtsteil Calciumkarbonat löst und die Lösung über Schwefelsäure und Kali eindunsten läfst. Diese Beobachtung wurde bei Versuchen gemacht, die darauf hienzielten, ein Calciumcerinitrat darzustellen, das jedoch nicht existenzfähig zu sein scheint. Offenbar beruht die die Krystallisation fördernde Wirkung des in der Lösung befindlichen Calciumnitrats auf der Herabsetzung der Löslichkeit des auskrystallisierenden Cerinitrats, und es ist nicht unmöglich, dafs ein entsprechender Zusatz in manchen anderen Fällen bei leicht löslichen, schlecht krystallisierenden Körpern in demselben Sinne gute Dienste leisten könnte. Die Verbindung ist sehr leicht reduzierbar, denn der Gehalt an aktivem Sauerstoff sinkt bei fraktionierter Krystallisation der Lösung von Anschufs zu Anschufs, ohne dafs sich die Ausbildung der Krystalle ändert.

Berechnet für $Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O$ :	Gefunden:		
Ce = 35.26 %	34.51	34.37 %	—
$NO_3$ = 46.85	47.2	45.3	45.7
O = 2.01	1.88	1.88	—
$H_2O$ = 15.87	16.06	—	—

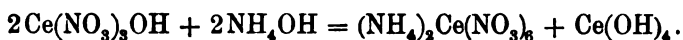
Da der Analyse nach das Atomverhältnis  $Ce : NO_3 = 1 : 3$ , der Gehalt an aktivem Sauerstoff aber für die Vierwertigkeit des Cers in der Verbindung ausschlaggebend ist, so rechtfertigt sich damit die Aufstellung der Formel  $Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O$ , nach der die Verbindung als „basisches Cernitrat“ zu betrachten wäre. — Dieselbe löst sich in Wasser leicht auf. Die Eigenschaften einer solchen Lösung sind in mehrfacher Beziehung interessant, so dafs etwas näher auf sie eingegangen werden darf, wobei zugleich bemerkt sei, dafs das nachfolgend geschilderte Verhalten des basischen Cerinitrats in Lösung sich in jeder Beziehung mit dem der Ceridoppelnitrate deckt.

Löst man das Salz in Wasser, so erhält man eine sauer reagierende gelbe Lösung, deren Färbung mit der Zeit immer mehr zurückgeht, bis zur annähernden Entfärbung, und zwar vollzieht sich diese Veränderung bei 100° in wenigen Sekunden, bei 25° in mehreren Stunden, bei niedriger Temperatur im Verlaufe von Tagen und Monaten. Diese Erscheinung beruht aber keineswegs auf einer Reduktion zu Cerosalz, da der Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff konstant bleibt, sie ist vielmehr auf eine mehr oder weniger schnell verlaufende Hydrolyse zurückzuführen. Dementsprechend steigt auch, wie festgestellt wurde, die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung bei konstanter Konzentration und Temperatur mit der Zeit bis zu einem Grenzwerte, dem Punkte des Gleichgewichts zwischen hydrolysierten und nicht hydrolysierten Molekülen, an. Durch Zusatz von Salpetersäure wird die Hydrolyse unter Wiederherstellung der Färbung der Lösung wieder rückgängig gemacht und zwar ebenfalls, je nach den Temperaturverhältnissen, langsamer oder schneller; doch bewirkt ein größerer Überschuss von Salpetersäure stets eine viel tiefer rote Färbung als der rein wässerigen Lösung eigen ist, weil dadurch naturgemäß nicht nur die hydrolytische, sondern auch die elektrolytische Dissoziation zurückgedrängt wird, so daß die saure Lösung dunkler gefärbte Komplexe enthält, die sich in ihrer Färbung der des festen Salzes nähern. Hiermit steht im Zusammenhang, daß konzentrierte Salpetersäure eine frisch bereitete, kaum hydrolysierte Cerinitratlösung sofort rot färbt, eine ältere oder aufgekochte dagegen erst ganz allmählich. Charakteristisch ist auch folgende Beobachtung, welche schon v. KNORRE<sup>1</sup> anführt, ohne ihre Beziehung zu der sich abspielenden Hydrolyse auszusprechen: Während eine frisch bereitete Cerinitratlösung durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd sofort unter Sauerstoffentwicklung unter völliger Entfärbung reduziert wird, büßt sie diese Fähigkeit, wenn sie durch längeres Stehen oder Kochen hydrolysiert ist, ein; sie wird vielmehr dann durch Wasserstoffsperoxyd zunächst unter Bildung von höheren Oxydationsstufen des Cers tief dunkelrot gefärbt, und die Reduktion tritt erst nach einiger Zeit ein. Die durch Hydrolyse entstehenden basischen Produkte verhalten sich demnach wesentlich anders gegen Wasserstoffsperoxyd, wie die frische Lösung der ungespaltenen Verbindung. Dieser Unterschied erscheint auffallend und legt die Frage nahe, ob die Verbindung  $Ce(NO_3)_3OH$

<sup>1</sup> v. KNORRE, l. c.

wirklich als eigentlich „basische“ zu betrachten ist, aber ob man es in ihr vielleicht eher mit einem säureartigen Körper zu thun hat, etwa von der Art des sogenannten „neutralen“ Platinchlorids  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; hiermit würde auch die Bildungsweise harmonisieren, denn es muß befremdend erscheinen, daß sich ein „basisches“ Salz bei Gegenwart eines so großen Säureüberschusses bilden soll.

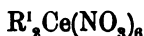
Versetzt man die Lösung des Cerinitrates vorsichtig mit Ammoniak, so scheidet sich aus ihr Ceriammoniumnitrat  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  ab und zwar so lange, bis die dabei immer basischer werdende Lösung unlösliche basische Salze resp. Cerihydroxyd absetzt:



Dieser Vorgang ist völlig analog dem von HITTORF und SALKOWSKI<sup>1</sup> bei der Einwirkung von Kalilauge auf die Lösung des „neutralen“ Platinchlorids beobachteten, wobei sich ebenfalls unter Abscheidung von Kaliumplatinchlorid schließlicly unlösliche basische Verbindungen bildeten.

## II. Ceridoppelnitrate.

Die untersuchten Ceridoppelnitrate gehören ihrer Zusammensetzung nach sämtlich dem Typus des Kaliumplatinchlorids:



1; sie sind meist gut krystallisiert, von leuchtender, roter Farbe, ähnlich wie die Dichromate, alle sehr hygroskopisch und demgemäß in Wasser leicht löslich. Die Eigenschaften der wässerigen Lösungen sind, wie bereits erwähnt, völlig identisch mit denen der Lösung des freien Cerinitrats. Ob die Doppelsalze in wässriger Lösung, wie die entsprechenden Platinsalze, mehr oder weniger komplex auftreten vermögen, ist infolge der sofort einsetzenden Hydrolyse nicht zu entscheiden,<sup>2</sup> die verhältnismäßig schwach gelbe Färbung solcher Lösungen läßt das sogar als sehr zweifelhaft erscheinen. Die Färbung vertieft sich aber bei Zusatz von konzentrierter Salstersäure, d. h. also bei Zurückdrängung der Dissoziation bis zu einem dunkeln Rot. Dieselbe Färbung zeigen die Salze in schwach dissoziierenden organischen Lösungsmitteln. In solchen ist man

<sup>1</sup> HITTORF u. SALKOWSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 548.

<sup>2</sup> Vielleicht würden Leitfähigkeitsbestimmungen bei 0° hierüber Aufschluß geben können.

jedenfalls berechtigt komplexe Ionen  $Ce(NO_3)_6$  als den färbenden Bestandteil anzunehmen; es zeigten uns nämlich qualitative, in absolut alkoholischer Lösung vorgenommene Überführungsversuche,<sup>1</sup> daß die gefärbten Ionen nach der Anode wandern, daß also das Cer mit den Säureestern zusammen als Anion fungiert.

Cer ammoniumnitrat,  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ .

Dieses Salz ist zuerst von HOLZMANN<sup>2</sup> dargestellt worden; später hat es ein besonderes praktisches Interesse dadurch erlangt, daß AUER v. WELSBACH,<sup>3</sup> dann SCHOTTLÄNDER<sup>4</sup> ihr bekanntes Abscheidungsverfahren des Cers aus Gemischen seltener Erden auf die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in Salpersäure gründeten. Über die Zusammensetzung des Salzes besteht bisher nur insofern eine Meinungsverschiedenheit, als HOLZMANN aus seinen Analysen auf einen Krystallwassergehalt von  $1\frac{1}{2}$  Mol. schloß, während SCHOTTLÄNDER die Formel wasserfrei giebt, ohne analytische Belege zu bringen. MUTHMANN<sup>5</sup> schließlich glaubt auf Grund einer jodometrischen Cerbestimmung 1 Mol. Wasser annehmen zu müssen. Wenn man berücksichtigt, daß einem Plus von 1 Mol. Wasser in der Formel ein Unterschied von 0.05 % im Gehalte an disponiblen Sauerstoff entspricht, so ist ohne weiteres klar, daß die Methode von MUTHMANN über den wahren Wassergehalt des Salzes keinen Aufschluß geben kann. Es wurde deshalb die unter peinlicher Fernhaltung aller reduzierenden Einflüsse mehrfach umkrystallisierte Verbindung wiederholt analysiert und besonderes Gewicht auf die direkte Bestimmung des eventuell vorhandenen Wassers gelegt. Dieselbe wurde durch Zersetzung im Kupferoxydrohr mit vorgelegter Kupferschicht und Chlorcalciumrohr in der im analytischen Teile geschilderten Weise ausgeführt. Hierbei wurde natürlich der Wasserstoff der Ammoniumgruppen mit als Wasser gewogen.

Berechnet für $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$ :	Berechnet für $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2 + 1 H_2O$ :	Gefunden:			
Ce = 25.55 %	24.73 %	25.81	25.76	25.50	25.58 %
NH <sub>4</sub> = 6.57	6.36	6.56	—	—	—
NO <sub>3</sub> = 67.88	65.72	67.0	67.8	—	—
H <sub>2</sub> O = 13.14	15.90	13.71	14.06	—	—
O = 1.46	1.41	1.42	1.42	—	—

<sup>1</sup> Versuchsordnung nach NERNST, *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 308.

<sup>2</sup> HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 84, 79.

<sup>3</sup> AUER v. WELSBACH, *Monatsh. Chem.* 5, 508.

<sup>4</sup> SCHOTTLÄNDER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 381.

<sup>5</sup> MUTHMANN, *Z. anorg. Chem.* 16, 457.



Obwohl die für das Wasser gefundenen Werte gegenüber dem rechneten etwas zu hoch sind, was an dem schwer ganz zu vermeidenden Übergehen geringer Mengen von Stickstoffoxyden liegen mag, so zeigen doch die Bestimmungen unzweideutig, daß das Ceriumnitrat wasserfrei krystallisiert.

Hinzugefügt mag werden, daß dieselben Resultate erhalten werden, gleichgültig ob man das Salz aus saurer oder neutraler Lösung, in der Kälte oder in der Wärme krystallisieren liefs. Besonders der Umstand, daß es aus rein wässriger Lösung ebenfalls wasserfrei heraus kommt, muß als beweisend dafür gelten, daß es überhaupt nicht mit Wasser zu krystallisieren vermag.

In Wasser löst es sich mit größter Leichtigkeit mit gelber, in Alkohol mit dunkelroter Farbe; in Salpetersäure ist es bedeutend schwerer mit dunkelroter, in der Hitze fast schwarzroter Farbe löslich.

Krystallographische Angaben über das Doppelsalz finden sich in der Litteratur nicht. Herr Dr. A. SACHS, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Breslau hat die Güte gehabt die Untersuchung nach dieser Richtung auszuführen.<sup>1</sup> Er macht darüber folgende Angaben:

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.4668 : 1 : 2.3901; \quad \beta = 129^\circ 52'.$$

Beobachtete Formen:  $b = \{010\}$ ,  $c = \{001\}$ ,  $m = \{110\}$ ,  $d = \{120\}$ ,  $e = \{\bar{1}01\}$ .

Die rötlichgelben bis morgenroten, äußerst hygroskopischen Krystalle sind gestreckt nach der Vertikalen und tafelig nach der Symmetrieebene ausgebildet. Fast alle untersuchten Krystalle sind verzwillingt nach der Symmetrie; sehr häufig sind polysynthetische Zwillinge nach dem Gieseler'schen Gesetze. Von den Vertikalprismen ist das zum primären gewählte gewöhnlich vorherrschend. Auch ein Klinodoma wurde beobachtet, konnte aber wegen seiner Kleinheit nicht gemessen werden.

Sämtliche Messungen mußten als Schimmermessungen ausgeführt werden.

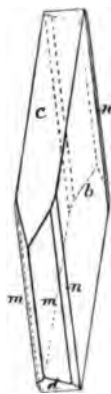


Fig. 1.

<sup>1</sup> Siehe A. SACHS, Krystallographisch-optische Studien an synthetisch dargestellten Verbindungen. *Zeitschr. Krystallogr.* 34, Heft 2.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	= —	* 27° 50'
$m : c = (110) : (001)$	= —	* 72° 35'
$m : d = (110) : (\bar{1}01)$	= 69° 40'	—
$c : d = (001) : (\bar{1}01)$	= —	* 63° 0'
$n : b = (120) : (010)$	= 14° 48'	15° 25'
$n : c = (120) : (001)$	= 80° 34'	81° appr.
$n : d = (120) : (10\bar{1})$	= 84° 14'	83° 55'

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Basis, die Krystalle sind sehr spröde.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene; die Symmetrieaxe erste Mittellinie und Richtung kleinster Elastizität. Doppelbrechung ziemlich schwach. Auf der Symmetrieebene bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Vertikalen im Sinne eines vorderen Hemidomas einen Winkel von

$$16^\circ \text{ (für Li), } 19^\circ \text{ (für Na), } 21^\circ \text{ (für Tl).}$$

Durch die Symmetrieebene wurde der scheinbare Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotienten:  $n_{Li} = 1.4979$ ,  $n_{Na} = 1.5033$ ,  $n_{Tl} = 1.5045$ ) beobachtet:

$$\begin{array}{ccc} \text{Li} & \text{Na} & \text{Tl} \\ 2H = 66^\circ 29' & 66^\circ 0' & 67^\circ 10' \end{array}$$

#### Kaliumcerinitrat, $K_2Ce(NO_3)_6$ .

Nach den Angaben von HOLZMANN<sup>1</sup> soll auch dieses Salz mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisieren. Es ist möglich, daß dieses Resultat dadurch zu erklären ist, daß HOLZMANN's Präparat, ebenso wie vielleicht sein Ammoniumsalz durch eine Beimengung von wasserhaltigem Cerosalz oder durch basische Salze verunreinigt war. Hierfür spricht auch „wenigstens beim Kaliumsalz“ der Umstand, daß HOLZMANN das Salz aus reinem Wasser umkrystallisierte. Hierbei scheidet sich, wie wir fanden, aus der Lösung zunächst stets Kaliumnitrat ab, und die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Gemenge, aus dem die Krystalle des Doppelsalzes sich schwer in reinem Zustande isolieren lassen. In dieser Beziehung verhält sich das Kaliumsalz abweichend vom Ammonium- und Magnesiumsalz, die aus Wasser unzersetzt umkrystallisiert werden können. Zur

<sup>1</sup> HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 75, 324.

Darstellung empfiehlt es sich berechnete Mengen von Cerihydroxyd und Kaliumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 zu lösen und die Lösung der Verdunstung über Ätzkali und Schwefelsäure zu überlassen. Man erhält dann schön ausgebildete dunkelrote Krystalle, die an der Luft Wasser anziehen, sich aber im Exsikkator nicht verändern.<sup>1</sup> Bei der Wasserbestimmung im Rohr wurden 0.59 % gefunden; es erklärt sich dieser geringe Wassergehalt aus dem Umstande, daß das Salz, weil es äußerst schnell Feuchtigkeit anzieht, nicht vollständig trocken zur Wägung gebracht werden kann. HOLZMANN's Formel  $K_2Ce(NO_3)_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  würde einen Wassergehalt von 4.4 % erfordern.

#### Rubidiumcerinitrat, $Rb_2Ce(NO_3)_6$ .

Eine salpetersaure Lösung von Cerinitrat läßt, mit einer wässerigen Rubidiumnitratlösung versetzt, schon bei ziemlich großer Verdünnung einen schweren, rotgelben, krystallinischen Niederschlag fallen. Zur Analyse wurde das Salz aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert und auf Thon und im Exsikkator über Schwefelsäure und Kali, wobei es sich nicht veränderte, getrocknet. Das Cer wurde als Oxalat gefällt, das Rubidium als Sulfat gewogen.

Ber. für $Rb_2Ce(NO_3)_6$ :	Gefunden:	
Ce = 20.50 %	20.40	20.29 %
Rb = 25.02	25.26	25.11
$NO_3$ = 54.48	54.20	—
$H_2O$ = —	0.23	—
O = 1.17	1.11	1.11

Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Salpetersäure schwer löslich.

#### Cäsiumcerinitrat, $Cs_2Ce(NO_3)_6$ .

Das Cäsiumcerinitrat wird ebenso wie das Rubidiumsalz erhalten und gleicht ihm durchaus. Noch weniger löslich in Salpetersäure als jenes, fällt es noch feiner verteilt aus und scheint demgemäß heller, rein gelb, gefärbt zu sein.

<sup>1</sup> HOLZMANN's Bemerkung, das Doppelsalz verwittere an der Luft schnell, im Exsikkator über Ätzkalk und Chlorcalcium nach längerer Zeit, ist nicht wohl zu verstehen.

Ber. für $\text{Ce}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ :	Gefunden:	
Ce = 18.00 %	18.02 %	—
Cs = 34.17	38.52	—
$\text{NO}_3$ = 47.83	48.20	—
$\text{H}_2\text{O}$ = —	0.29	—
O = 1.03	0.96	0.95

Wurden salpetersaure Lösungen von Cerinitrat mit solchen von Silber-, Lithium- und Thallonitrat gemischt, so schieden sich, auch bei einem bedeutenden Überschusse an Cerinitrat, in der Kälte und beim Silbernitrat auch in der Wärme nur die Nitrate der einwertigen Metalle ab. Einwertiges Thallium wurde zu dreiwertigem oxydiert.

Von Verbindungen des Cerinitrats mit organischen Basen ist nur das Chinolincerinitrat durch GREVILLE WILLIAMS<sup>1</sup> bekannt. Es scheint, ähnlich den organischen Doppelverbindungen des Cerichlorides von J. KOPPEL<sup>2</sup> beständiger zu sein als die entsprechenden rein anorganischen Doppelsalze.

#### Magnesiumcerinitrat, $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Das von BUNSEN und JEGEL<sup>3</sup> zuerst dargestellte Magnesiumsalz ist ebenfalls von HOLZMANN genauer untersucht worden. Seine Analysen führten zu der, nunmehr von uns bestätigten Formel  $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Allerdings waren die von HOLZMANN angewandten analytischen Methoden im Prinzip fehlerhaft, worauf ZSCHIESCHE zuerst hingewiesen hat. Dazu kam die Beobachtung, daß man das Doppelsalz, je nach der Darstellungsweise in allen Farbnuancen, vom dunkeln Rot bis zum blassen Gelb erhalten konnte, ohne daß die Formen der Krystalle Verschiedenheiten zu zeigen schienen. ZSCHIESCHE gewann daher die Überzeugung, man habe es in dem angeblichen Magnesiumcerinitrat im wesentlichen mit einem Gemische von Magnesiumceronitrat mit wechselnden Mengen Cerinitrat zu thun. Diese Auffassung wurde dann noch durch Untersuchungen von RAMMELSBERG<sup>4</sup> gestützt, nach denen die roten Krystallanschüsse krystallographisch identisch sind mit den Krystallen des reinen farblosen Magnesiumceronitrats. Beim Umkrystallisieren verloren die roten Krystalle immer mehr ihre Färbung. Diese Feststellungen

<sup>1</sup> WILLIAMS, *Chem. News* 58 (1888), 199.

<sup>2</sup> J. KOPPEL, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 305.

<sup>3</sup> BUNSEN u. JEGEL, *Journ. prakt. Chem.* 73, 200; *Lieb. Ann.* 105, 40.

<sup>4</sup> RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6, 86.

schiene für die Nichtexistenz eines Magnesiumcerinitrates beweisend zu sein, so daß dasselbe seitdem aus den Handbüchern verschwunden ist.

Thatsächlich sind aber die Resultate von ZSCHIESCHE und RAMMELSBURG nur darauf zurückzuführen, daß sie reduzierende Einflüsse bei der Darstellung des Salzes nicht in genügendem Maße ausgeschlossen. Während nämlich die Lösungen der bisher besprochenen Alkali-Ceridoppelnitrate, auch wenn sie bereits partiell zu Cerosalz reduziert sind, trotzdem in den ersten Anschüssen fast reines Cerosalz auskrystallisieren lassen, liegt es bei dem von RAMMELSBURG konstatierten Isomorphismus der roten Krystalle des Magnesiumsalzes mit den farblosen Krystallen des Cerosalzes auf der Hand, daß aus teilweise reduzierten Lösungen ein Magnesiumcerinitrat stets in isomorpher Mischung mit seinem Reduktionsprodukte auskrystallisieren muß.

Es war daher, um zu einer reinen Ceriverbindung zu gelangen, nötig, jede Quelle der Reduktion in viel höherem Grade als bei der Darstellung der Alkalisalze auszuschließen.

Die früheren Bearbeiter haben das Salz aus wässriger oder doch ganz schwach salpetersauerer Lösung dargestellt. Es erweist sich aber als vorteilhaft mit stärkerer Salpetersäure zu arbeiten; die Löslichkeit der Ceriverbindungen in Wasser wird nämlich durch Zusatz von Salpetersäure stets in bedeutend höherem Grade verringert als die der Ceroverbindungen, so daß in Fällen, in denen aus Wasser ein Gemenge beider erhalten wird, unter sonst gleichen Umständen aus Salpetersäure das Cerosalz zuerst ausfällt.

Es ist ferner nötig die Salpetersäure durch Erhitzen von niederen Oxyden des Stickstoffes zu befreien, um Reduktion zu vermeiden. Beim Eindunsten der Lösungen und beim Trocknen der Krystalle sind Ätzkali und konzentrierte Schwefelsäure als Säuerentziehungs- bzw. Trockenmittel zu wählen; Chlorcalcium wirkt insofern schädlich, als es bei der Einwirkung von Salpetersäuredämpfen Salzsäure abgibt, gegen die Cerosalze höchst empfindlich sind.

Unter Beobachtung dieser Vorschriften und unter sorgfältiger Vermeidung von anderen reduzierenden Einflüssen, wie Staub, gelang es, das Magnesiumsalz aus verdünnter Salpetersäure in dunkelroten Krystallen zu erhalten und es wiederholt umzukrystallisieren, ohne daß sich seine Farbe wesentlich änderte.

Zur Analyse wurde das Cer, nachdem die wässrige Lösung des Salzes mit Salzsäure reduziert worden war, aus saurer Lösung

als Oxalat, das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Ber. für $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
Ce = 20.58 %	20.19	20.32 %
Mg = 3.59	3.78	3.88
$\text{NO}_3$ = 54.67	54.1	—
$\text{H}_2\text{O}$ = 21.16	21.8 (a. d. Diff.)	
O = 1.18	1.14	1.15

Hiernach ist die Existenz des Magnesiumcerinitrats und die von HOLZMANN angegebene Zusammensetzung desselben bewiesen.

Die Krystalle geben im Exsikkator über Schwefelsäure lange Zeit kein Wasser ab. Schliesslich tritt ein oberflächlicher Zerfall ein. An der Luft ist das Salz zerfließlicher, in Wasser und Salpetersäure löslicher als die Alkaliverbindungen. Beim Erhitzen giebt es sein Krystallwasser nur unter gleichzeitiger völliger Zersetzung ab.

#### Zinkcerinitrat, $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

HOLZMANN giebt diesem Salze die Formel  $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und beschreibt es als dem Magnesiumsalze im Verhalten und in der Krystallausbildung völlig gleichend. Die Kritik, die ZSCHIESCHE und RAMMELSBURG an HOLZMANN'S Untersuchung übten, führte sie genau zu demselben Resultate wie beim Magnesiumsalz. Das Zinksalz wurde als nichtexistierend gestrichen. Thatsächlich liegen aber die Verhältnisse gerade so hier wie dort. Bei Beobachtung der geschilderten Vorsichtsmafsregeln erhält man aus Cerinitrat und Zinknitrat in Salpetersäure ein sehr schön krystallisierendes dunkelrotes Zinksalz, welches dem Magnesiumsalz in allen Stücken ähnelt und ihm in der Zusammensetzung vollkommen entspricht. Es enthält nicht 9 sondern 8 Mol. Krystallwasser.

Ber. für $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:		HOLZMANN:
Ce = 19.40 %	18.83	—	19.08 %
Zn = 9.07	9.07	—	9.03
$\text{NO}_3$ = 51.57	51.90	51.20	
$\text{H}_2\text{O}$ = 19.96	20.20 (a. d. Diff.)		
O = 1.11	1.06	1.07	

#### Nickelcerinitrat, $\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

HOLZMANN erhielt aus einer gemischten Ceri- und Nickelnitratlösung ein grünes Doppelsalz, welches er für Nickelcerinitrat hielt, von dem aber ZSCHIESCHE schon einwandfrei nachgewiesen hat, dafs es ein Cerodoppelsalz ist. Neben den grünen Krystallen beobachtete

HOLZMANN noch solche von braungelber Färbung, die er aber in diesem Zustande und in einigermaßen erheblicher Menge nicht zu gewinnen vermochte. ZSCHIESCHE erwähnt das braungelbe Salz überhaupt nicht. Bei Wiederholung dieser Versuche liefs sich leicht zeigen, dafs die braunen Krystalle das Nickelcerinitrat repräsentieren und dafs man dieselben aus einer stärker salpetersauren Lösung, in der die von HOLZMANN beobachtete Bildung von schwarzem Nickelhydroxyd nicht auftritt, als Hauptprodukt in überwiegender Menge erhält. Es wurden die für die obige Formel berechneten Mengen Nickelhydroxyd, in konzentrierter Salpetersäure, und Nickelnitrat in wenig Wasser gelöst und die Nickellösung nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure in die Cerlösung eingetragen.

Über Schwefelsäure und Kali schied die Lösung wohl ausgebildete tafelförmige Krystalle, braun, mit einem Stich ins Olivengrüne aus. Erst bei stärkerer Konzentration der Lösung mischten sich grüne Krystalle bei. In ganz verdünnter Salpetersäure traten die von HOLZMANN beschriebenen Erscheinungen auf.

Zur Analyse wurden die braunen Krystalle auf Thon getrocknet, mit Salpetersäure wiederholt eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure wurde das Nickel unter Druck als Sulfid gefällt, dieses mit Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und unter Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolysiert. Aus dem Filtrate von der Schwefelwasserstofffällung wurde nach dem Kochen und Zusatz mit verdünnter Salzsäure das Cer als Oxalat gefällt und dieses zu Dioxid umgeglüht.

Ber. für $\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
Ce = 19.59 %	19.6 %	—
Ni = 8.19	9.19	8.92
$\text{NO}_3 = 52.06$	51.83	—
$\text{H}_2\text{O} = 20.15$	19.90 (a. d. Diff.)	
O = 1.12	1.08	1.09

Das Nickelsalz gleicht dem Magnesiumsalze in seinen Eigenschaften, auch in den Löslichkeitsverhältnissen. In Wasser löst es sich in der Kälte unzersetzt. Beim Erhitzen der konzentrierten Lösung tritt Braunfärbung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd auf.

Kobaltcerinitrat,  $\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Doppelsalz hat HOLZMANN vergeblich darzustellen versucht. Nach seinen Beobachtungen scheidet eine wässrige Lösung von Kobaltnitrat nach Zusatz einer Cerinitratlösung das Kobalt in Form von Kobaltihydroxyd aus. Diese Oxydation läßt sich jedoch, wie beim Nickelsalz, so auch hier durch Anwendung starker Salpetersäure vermeiden. Aus einer Lösung, die analog der Nickellösung bereitet wurde, schieden sich wohlausgebildete, dunkelrotviolette Krystalle ab, die dem Nickelsalze in der Krystallausbildung völlig glichen. Die Analyse in entsprechender Weise ausgeführt, wie die des Nickelsalzes, ergab:

Ber. für $\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
Ce = 19.58 %	19.28 %	—
Co = 8.27	9.06	—
$\text{NO}_3$ = 52.02	51.80	—
$\text{H}_2\text{O}$ = 20.14	20.4 (a. d. Diff.)	
O = 1.12	1.10	1.09

Beim Erwärmen der konzentrierten, wässrigen Lösung des Salzes erfolgt Abscheidung von Kobaltihydroxyd.

Mangancerinitrat,  $\text{MnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

HOLZMANN giebt an, daß beim Mischen einer Cerinitrat- und einer Manganolösung in der Wärme und in der Kälte, aus konzentrierter und verdünnter, sogar aus saurer Lösung sofort Mangansuperoxydhydrat ausfällt, und zwar in solcher Menge, daß alles Cerisalz dabei reduziert wird. Auch in diesem Falle gelang es durch Anwendung von starker Salpetersäure das gewünschte Ceridoppelnitrat, wenn auch nicht ganz rein, zu erhalten.

Eine gekühlte Lösung von 11 Gewichtsteilen Mangankarbonat in Salpetersäure, die mit wenig Wasser versetzt war, wurde nach dem Filtrieren durch Glaswolle langsam unter forwährendem Umrühren in die gleichfalls gekühlte Lösung von 20 Gewichtsteilen Cerihydroxyd in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 eingetragen. Als die Lösung über Kali und Schwefelsäure stehen gelassen wurde, schied sich allmählich Mangansuperoxydhydrat ab. Daneben bildeten sich nach einiger Zeit große dunkelrote Krystallaggregate, die aus übereinander liegenden flachen Tafeln bestanden. Sobald aber die Krystalle aus der Lösung entfernt und durch Filtrierpapier rasch getrocknet, an die Luft gebracht wurden, zogen sie Wasser an und



färbten sich im Laufe weniger Minuten unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat braun. Im Exsikkator fand dies nicht statt. In konzentrierter Salpetersäure löste sich das Salz unverändert, während durch Wasser und verdünnte Salpetersäure augenblicklich völlige Zersetzung eintrat. Es gelang nicht das Salz ganz frei von braunen Flocken zu erhalten, so daß die Analyse den wünschenswerten Grad von Genauigkeit vermissen läßt. Dieselbe wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz in wenig Schwefelsäure löste und durch Verdünnen mit Wasser unter Erhitzen den größten Teil des Mangans als Superoxydhydrat abschied. Im Filtrate wurde das Cer aus verdünnter, schwach saurer Lösung als Oxalat gefällt und nach dem Abfiltrieren der Rest des in Lösung gebliebenen Mangans, zusammen mit dem zuerst durch Wasser abgeschiedenen Hauptteil, als  $Mn_3O_4$  bestimmt.<sup>1</sup>

Jedenfalls geht aus den Analysen soviel hervor, daß die untersuchte Probe fast alles Cer als Cerisalz enthielt. Wahrscheinlich waren ihr aber geringe Verunreinigungen an Mangannitrat und Ceromangannitrat beigemischt; für die aufgestellte Formel  $MnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$  dürften trotzdem folgende Bestimmungen beweisend sein:

Ber. für $MnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ :	Gefunden:	
Ce = 19.69 %	17.11 %	—
Mn = 7.75	9.18	—
O = 1.13	0.96	1.01

Doppelsalze mit Nitraten anderer zweiwertiger Basen konnten nicht erhalten werden, auch wenn man starke Salpetersäure als Lösungsmittel anwandte. Aus den Lösungen mit Cerinitrat krystallisierten die Nitrats von Baryum, Strontium, Blei, Kupfer, Cadmium unverändert aus. Vergrösserte man die Menge des Cers in der Lösung, so fiel bei eniigen flockiges, gelbes basisches Cerinitrat. Auch durch mannigfache Änderung der Konzentration der Salpetersäure war kein Erfolg zu erzielen.

Daß die mit Calciumnitrat versetzte Lösung des Cerinitrats zur Darstellung des gut krystallisierenden „basischen“ Cerinitrats führte, ist oben bemerkt worden.

<sup>1</sup> Über die Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff siehe Näheres in der citierten Dissertation von R. JACOBY.

### III. Thoriumdoppelnitrate.

Zur Darstellung der nachfolgend beschriebenen Thoriumdoppelnitrate diente „chemisch reines Thoriumnitrat“ der Firma E. DE HAËN. Dieses Präparat entsprach der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup>

#### Kaliumthoriumnitrate.

Die einzige Angabe über ein Doppelsalz des Thoriumnitrats findet sich bei BERZELIUS,<sup>2</sup> welcher den Rückstand einer eingedunsteten wässerigen gemischten Lösung von Thorium- und Kaliumnitrat als strahlige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse beschreibt, ohne über deren Zusammensetzung etwas auszusagen.

Unter Berücksichtigung der bei der Darstellung der Ceridoppelnitrate gemachten Erfahrungen, wurden auch hier nicht wässrige, sondern salpetersaure Lösungen angewandt.

Je nach der Temperatur, bei der die Krystallisation erfolgt, der Konzentration der Salpetersäure und dem Basenverhältnis in der Lösung, erhält man aus Thoriumnitrat und Kaliumnitrat drei verschiedene Doppelverbindungen. Von diesen entspricht eines in der Zusammensetzung dem Kaliumcerinitrat,  $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ .

#### Dikaliumthoriumnitrat, $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ .

Dieses Salz läßt sich, wenn man bei Zimmertemperatur krystallisieren läßt, auf keine Weise in reinem Zustande gewinnen; es ist vielmehr zu seiner Darstellung erforderlich eine Lösung der berechneten Mengen der Nitrate (2 Mol.  $\text{KNO}_3$  auf 1 Mol.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ) in verdünnter Salpetersäure bei 80° langsam einzudunsten. Man erhält so einige Millimeter lange, meist zu Drusen vereinigte Prismen. Zur Analyse wurden die Krystalle auf heißem Thon von der hochkonzentrierten Mutterlauge, die beim Abkühlen sofort völlig erstarrte, befreit und im Exsikkator getrocknet.

Ber. für $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ :	Gefunden:		
Th = 34.06 %	34.08	34.00 %	
K = 11.43	11.27	11.38	
$\text{NO}_3 = 54.51$	52.90	52.60	53.6

<sup>1</sup> Nach MUTHMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 2028 enthielt das käufliche Thoriumnitrat häufig noch geringe Mengen von anderen seltenen Erden.

<sup>2</sup> BERZELIUS, *Lehrb. d. Chemie*, 5. Aufl., Dresden und Leipzig 1845, Bd. III, S. 517.

Das Salz verändert sich im Exsikkator nicht, zieht dagegen in feuchter Luft Wasser an. Bei 100° giebt es noch keine Salpetersäure ab.

Monokaliumthoriumnitrat,  $\text{KTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9(?)\text{H}_2\text{O}$ .

Verdunstet man neutrale oder ganz schwach saure Lösungen, die auf ein Mol.-Gew. Kaliumnitrat ein Mol.-Gew. Thoriumnitrat enthalten, über Schwefelsäure und Kali, so scheiden sich erst bei sehr starker Konzentration seidenglänzende dünne Blättchen ab, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt erscheint. Es gelang nicht das Doppelsalz ganz rein zu erhalten. Die Krystalle wurden abgesaugt und schnell auf Thon getrocknet. An der Luft ziehen sie Wasser an; im Exsikkator verwittern sie sehr schnell. Folgende zwei Analysen beziehen sich auf Proben, die vor der Analyse nur mit Filtrierpapier getrocknet worden waren:

1. Ber. für $\text{KTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Th = 31.26 %	31.44    31.55 %
K = 5.25	6.41    6.47

Beim Trocknen im Exsikkator scheinen zunächst 3 Mol. Wasser fortzugehen, wie folgende Analyse einer Probe, die kurze Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, zeigt.

2. Ber. für $\text{KTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Th = 33.73 %	34.10 %
K = 5.66	5.65
$\text{NO}_3 = 44.99$	43.9

Bei längerem, etwa 14tägigem Verweilen über Schwefelsäure bleiben schliesslich noch 2 Mol. Wasser zurück.

3. Ber. für $\text{KTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Th = 37.64 %	37.27    36.87 %
K = 6.32	6.22    7.52

Diese Bestimmungen ergeben ein Atomverhältnis

$$\text{Th} : \text{K} : \text{NO}_3 = 1 : 1 : 5.$$

Dafs man es hier nicht etwa mit Mischungen von Thoriumnitrat und Kaliumnitrat zu thun hat, zeigt neben der eigentümlichen Krystallform des Salzes der Umstand, dafs es im Exsikkator ca. 7 Mol. Krystallwasser abgiebt, während Thoriumnitrat kein Krystallwasser im Exsikkator verliert.

Allerdings waren die analysierten Proben offenbar nicht ganz rein und der Wassergehalt von 9 Mol. muß als unsicher gelten. Wahrscheinlich liegt in diesem Salze die von BERZELIUS beschriebene Verbindung vor.

Saures Trikaliumthoriumnitrat,  $H_3K_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$ .

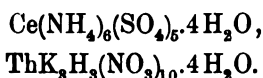
Dieses saure Salz krystallisiert aus gemischten sauren Lösungen von Thorium- und Kaliumnitrat, wenn dieselben auf 1 Mol. Thoriumnitrat 1 bis 4 Mol. Kaliumnitrat enthalten und die Konzentration der zur Lösung verwandten Salpetersäure das spez. Gew. 1.2 übersteigt. Zur Darstellung wurde eine Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 3 Mol. Kaliumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 über Schwefelsäure und Ätzkali der Verdunstung überlassen. Es schieden sich große wasserklare, häufig mehrere Centimeter lange, flächenreiche Krystalle aus, deren Flächen aber in kurzer Zeit durch Verwitterung trübe wurden, wenn man sie aus der Lauge entfernte. Die Analyse des oberflächlich getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $H_3K_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$ :	Gefunden:		
Th = 22.25 %	22.61	23.07 %	
K = 11.20	11.34	11.80	
$NO_3$ = 59.36	59.1	58.1	59.0

Bei gelindem Erwärmen des Salzes wird die freie Salpetersäure und das Wasser abgegeben. Der Gewichtsverlust betrug:

Ber. für $3HNO_3 + 4H_2O$ :	Gefunden:	
24.99 %	bei 65°: 23.47 %;	bei 85°: 24.29 %;
	bei 110°: 24.20 %.	

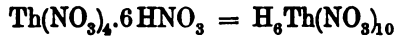
Die Zusammensetzung dieses sauren Salzes befremdet auf den ersten Blick. Die sauren Alkaligoldnitratre von SCHOTTLÄNDER<sup>1</sup> gehören jedoch derselben Klasse von Verbindungen an, obwohl sie weniger kompliziert zusammengesetzt sind. Eine gewisse Analogie mit dem beschriebenen Thoriumsalze zeigt auch ein von RAMMELSBERG<sup>2</sup> untersuchtes Ammoniumcerisulfat:



<sup>1</sup> SCHOTTLÄNDER, Inaug.-Diss., Würzburg 1884.

<sup>2</sup> RAMMELSBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1581.

Die Zusammensetzung des sauren Thoriumsalzes scheint auf die Existenz einer Thoriumnitratsalpetersäure von der Form



anzuweisen. Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt. Beim Anbringen eines Krystalles in wenig Wasser ist dies an der sofort eintretenden Trübung der Flächen zu erkennen. Die Trübung tritt auch durch Wasseranziehung ein, wenn man die Krystalle an der Luft liegen läßt. Dafs in diesem Falle eine Zersetzung stattfindet, kann man daran erkennen, dafs das Pulver des Salzes, wenn es an der Luft gelegen hat, beim Erhitzen auf 110° jetzt nicht mehr sein ganzes Wasser abgibt, sondern mehrere Moleküle festhält.

Natriumthoriumnitrat,  $\text{NaTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Einwirkung von Natriumnitrat auf Thoriumnitrat in salpetersaurer Lösung wurde stets ein Doppelsalz von obiger Zusammensetzung erhalten. Die Krystalle haben genau dasselbe Aussehen wie die des entsprechenden Kaliumsalzes und verhalten sich auch an der Luft und im Exsikkator genau so wie diese. Nur die Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure scheint in der Kälte etwas geringer zu sein. Zur Analyse wurde das Salz abgesaugt und auf Thon und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Probe 1, 2, 3 und 4 entstammen verschiedenen Lösungen. Probe 3 und 4 lagen 2 bis 3 Tage im Exsikkator.

Berechnet für	Gefunden:			
$\text{NaTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :	1.		2.	
Th = 31.95 %	31.74	31.90	32.64 %	—
Na = 3.16	3.17	3.28	3.68	—
$\text{NO}_3 = 42.62$	—	—	41.7	42.6

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{NaTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :	3.	4.
Th = 37.89 %	37.94	36.93 %
Na = 3.75	3.58	3.85

Das Atomverhältnis Th : Na :  $\text{NO}_3$  ist in

Probe 1.	1 : 1.03
„ 2.	1 : 1.14 : 4.84
„ 3.	1 : 0.94
„ 4.	1 : 1.05

Der Analyse nach war auch dieses Salz nicht ganz rein, doch ist die Annäherung der gefundenen Werte an die berechneten größer als bei dem Kaliumsalz, so daß die Formeln  $\text{ThNa}(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  des frischen und  $\text{ThNa}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  des verwitterten Produktes besser begründet erscheinen als dort.

### Ammoniumthoriumnitrate.

#### Monoammoniumthoriumnitrat, $\text{NH}_4 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Aus Lösungen von Thoriumnitrat und Ammoniumnitrat wurden, je nach den gewählten Bedingungen, zwei verschiedene Doppelsalze erhalten, das eine dem Monokalium-, das andere dem Dikaliumthoriumnitrat entsprechend. Ersteres krystallisiert aus Lösungen von 1 Mol. Thoriumnitrat auf 1—2 Mol. Ammoniumnitrat in Wasser und Salpetersäure vom spez. Gew. bis ca. 1.25 und gleicht den Monokalium- und Natriumverbindungen im Aussehen und in der Art des Entstehens vollkommen. Zur Analyse wurden die blätterigen seidglänzenden Krystalle auf Thon und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Probe 1 stammte aus einer Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 2 Mol. Ammoniumnitrat in Salpetersäure von ungefähr 1.22 spez. Gew. Probe 2 aus einer Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1 Mol. Ammoniumnitrat in ganz verdünnter Salpetersäure.

Berechnet für $\text{NH}_4 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
	1.	2.
Th = 35.69 %	35.76	35.51 35.81 %
$\text{NH}_4$ = 2.77	2.83	2.91 —
$\text{NO}_3$ = 47.7	47.0	47.8 —
$\text{H}_2\text{O}$ = 13.84	14.0 (a. d. Diff.)	

Im Exsikkator zerfällt das Salz unter Verlust von 3 Mol. Wasser zu einem weißen Pulver; an der Luft zieht es Wasser an.

#### Diammoniumthoriumnitrat, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_6$ .

Bei Anwendung von stärkerer Salpetersäure als Lösungsmittel krystallisiert dieses Salz in kleinen, zu Drusen vereinigten Krystallen aus, die denen des Ammoniumcerinitrats ähnlich sind.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf Thon und im Exsikkator, wo sie sich nicht veränderten, getrocknet. Probe 1 ist einer Lösung entnommen, die 1 Mol. Thoriumnitrat und 3 Mol. Ammoniumnitrat

in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 enthält. Probe 2 entstammt einer Lösung von 10 g Thoriumnitrat (1 Mol.) und 30 g Ammoniumnitrat (20 Mol.) in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.31.

Berechnet für (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> :	Gefunden:		
	1.	2.	
Th = 36.25 %	34.74	35.19	35.20 %
NH <sub>4</sub> = 5.68	5.79	5.73	—
NO <sub>3</sub> = 58.12	57.1	57.6	—

#### Isomorphe Mischung, (K, NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

Eine solche Mischung erhielt man bei Versuchen, die dahin gerichtet waren, ein saures Ammoniumdoppelnitrat, analog dem sauren Kaliumsalz, zu gewinnen. Da Steigerung des Gehaltes an Salpetersäure in der Lösung nicht zum Ziele führte, so wurde der Versuch gemacht, durch Zusatz von Ammoniumnitrat zu einer Lösung des sauren Kaliumsalzes H<sub>3</sub>K<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·4H<sub>2</sub>O in dieses den Ammoniumrest einzuführen. Hierbei erhielt man jedoch eine isomorphe Mischung des vorstehend beschriebenen Diammoniumthoriumnitrats mit Dikaliumthoriumnitrat, was im Hinblick darauf nicht uninteressant erscheint, daß letzteres Doppelsalz für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entsteht. Es liegt also hier der Fall vor, daß ein Körper, der an sich innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls nicht existenzfähig ist, bei Gegenwert einer isomorphen Verbindung mit dieser zusammen innerhalb dieser Temperaturzone zu krystallisieren vermag. Die in einer Lösung von 10 g Thoriumnitrat, 4 g Kaliumnitrat und 4 g Ammoniumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 gebildete Krystallkruste gab nach dem Trocknen auf Thon und im Exsikkator bei der Analyse folgende Werte:

Th	=	35.51 %
K	=	4.68
NH <sub>4</sub>	=	3.24
NO <sub>3</sub>	=	55.6

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des Gemisches zu 41.5 % K<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> und 58.5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

#### Rubidiumthoriumnitrat, Rb<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

Aus Lösungen von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1–3 Mol. Rubidiumnitrat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 wurde ein

Doppelsalz bald in deutlichen Krystallen, bald als mikrokristallinische Kruste erhalten, das in Salpetersäure etwas schwerer löslich war als die vorherbesprochenen Alkalidoppelnitrate. Es ähnelte in dieser Beziehung dem Rubidiumcerinitrat.

Ber. für $Rb_2Th(NO_3)_6$ :	Gefunden:	
Th = 29.94 %	30.03	30.04 %
Rb = 22.06	21.97	21.92
$NO_3$ = 48.00	48.0	47.6

Es gelang nicht, andere Rubidiumnitrate zu erhalten. Aus Lösungen in starker Salpetersäure fiel stets die beschriebene Verbindung aus, während aus schwach sauren und neutralen Flüssigkeiten Rubidiumnitrat auskrystallisierte, auch wenn in der Lösung weniger als 1 Mol. dieses Salzes auf 1 Mol. Thoriumnitrat enthalten war. Die Mutterlauge erstarrte zu einem undefinierbaren Gemisch.

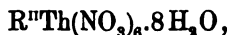
#### Cäsiumthoriumnitrat, $Cs_2Th(NO_3)_6$ .

Dieses Salz gleicht in der Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften völlig dem Rubidiumsalz. Auch hier konnte kein anderes Doppelsalz erhalten werden.

Ber. für $Cs_2Th(NO_3)_6$ :	Gefunden:	
Th = 26.67 %	26.67	26.69 %
Cs = 30.57	31.20	30.01
$NO_3$ = 42.76	41.7	42.5

Mit Silber-, Lithium- und Thallonitrat konnten keine Doppelverbindungen erhalten werden. Bei Zimmertemperatur schieden sich die Nitrate der einwertigen Metalle unverändert ab, Silbernitrat auch in der Wärme. Thallonitrat wurde beim Erhitzen zu Thallinitrat oxydiert.

Die Einwirkung der Nitrate zweiwertiger Elemente auf Thoriumnitrat führt, wie zahlreiche Versuche ergaben, stets zu demselben Typus von Doppelsalzen, wie man auch die Konzentration der Säure und das Basenverhältnis variiert. Die Zusammensetzung dieser Reihe entspricht durchweg der Formel



ist also völlig analog der entsprechenden Reihe von Cerverbindungen  $R^{II}Ce(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ .



**Magnesiumthoriumnitrat,  $MgTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ .**

Eine mit dem gleichen Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 versetzte Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1 Mol. Magnesiumnitrat in Wasser gab über Schwefelsäure groÙe glänzende Krystalle, die, sich an der Luft als sehr hygroskopisch erwiesen und im Exsikkator äusserst langsam verwitterten. Bei der Darstellung läÙt sich übrigens die Konzentration der Säure und das Verhältnis der Bestandteile innerhalb weiter Grenzen variieren.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf Thon, zwischen Filtrierpapier und kurze Zeit über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Das Thorium wurde als Oxalat aus schwach salzsaurer Lösung, das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt.

Ber. für $MgTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ :	Gefunden:
Th = 30.07%	30.19%
Mg = 3.16	3.10
$NO_3$ = 48.14	47.5
$H_2O$ = 18.63	19.2 (a. d. Diff.)

Beim Erhitzen verliert das Salz das Krystallwasser nur unter gleichzeitiger Abgabe von Salpetersäure. Über die krystallographischen Verhältnisse berichtet Herr Dr. A. SACHS<sup>1</sup> folgendes:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.0251 : 1 : 0.8640$ ;  $\beta = 119^\circ 1'$ .

Beobachtete Formen:  $c = \{001\}$ ,  $m = \{110\}$ ,  $o = \{11\bar{1}\}$ .

Die farblosen, wasserhellen, äusserst hygroskopischen Krystalle sind teils nach der Vertikalen, teils nach der Klinoaxe gestreckt. Stets untergeordnet erscheint die Pyramidenfläche, die an den beiden der Messung zugänglichen Individuen in asymmetrischer Ausbildung, nur mit einem Paar paralleler Flächen beobachtet wurde; da aber das optische Verhalten und die Winkelwerte auf das monosymmetrische System hinweisen, wurde diese Teilflächigkeit bei der Bestimmung des Systems nicht weiter berücksichtigt.

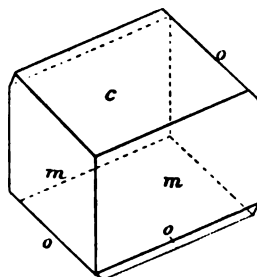


Fig. 2.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : m = (001) : (110)$	= —	*68° 50'
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= —	*83° 45'
$c : o = (001) : (11\bar{1})$	= —	*60° 45'
$m : o = (1\bar{1}0) : (11\bar{1})$	= 78° 28'	78° 15'

<sup>1</sup> A. SACHS, Krystallographisch-optische Studien u. s. w., *Zeitschr. Krystallogr.* 34, Heft 2.

Doppelbrechung schwach, negativ.

Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Basis wurde der Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotienten  $n_{Li} = 1.4979$ ,  $n_{Na} = 1.5093$ ,  $n_{Tl} = 1.5045$ ) gemessen zu:

	für Li	Na	Tl
2 H =	36° 10'	37° 5'	37° 45'

Zinkthoriumnitrat,  $ZnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ .

Aus einer Lösung von 1 Mol. Thoriumnitrat und 1.5 Mol. Zinkkarbonat in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 erhält man grose, oft treppenförmig ausgehöhlte Krystalle, die denen des Magnesiumsalzes in der Form sehr ähnlich sind.

Zur Analyse wurde das Salz auf Thon und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Thorium wurde als Oxalat aus saurer Lösung, das Zink als Sulfid gefällt.

Ber. für $ZnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ :	Gefunden:	
Th = 28.56 %	28.22	28.17 %
Zn = 8.02	7.79	—
NO <sub>3</sub> = 45.72	44.4	—
H <sub>2</sub> O = 17.70	19.6	(a. d. Diff.)

Beim Erhitzen auf 65° verlor das Salz unter Zerfall 2 Mol. Wasser.

Die krystallographische Untersuchung durch Herrn DR. SACHS<sup>1</sup> ergab folgendes:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b = 1.0437 : 1; \quad \beta = 118^\circ 36'.$$

Beobachtete Formen:  $c = \{001\}$ ,  $m = \{110\}$ .

Die farblosen, wasserhellen, äusserst hygroskopischen Krystalle sind tafelig nach der Basis ausgebildet. Nach Habitus (vergl. Fig. 2, doch ohne *o*) und den folgenden Winkeln scheint das Zinksalz mit dem vorstehend beschriebenen Magnesiumsalz isomorph zu sein.

	Beobachtet:
$m : c = (110) : (001)$	= *69° 20'
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	= *85° 0'

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

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

Doppelbrechung schwach, negativ. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie trifft fast senkrecht auf der Basis aus. Durch diese wurde der Axenwinkel in Sphärolithöl (dessen Brechungsquotienten  $n_{Li} = 1.4979$ ,  $n_{Na} = 1.0533$ ,  $n_{1} = 1.0545$ ) gemessen zu:

für Li	Na	Tl
2H = 19° 0'	19° 20'	19° 40'

Nickelthoriumnitrat,  $NiTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ .

Das hellgrüne Salz, welches in sehr schönen Krystallen erhalten wurde, zeigte im krystallographischen Habitus und in seinem ganzen Verhalten groÙe Ähnlichkeit mit dem Magnesium- und dem Zinksalz; nur verwitterte es etwas schneller im Exsikkator. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daÙ man die wässrige Lösung mit Zusatz von Ammoniumoxalat (8 g) elektrolysierte und die von Nickel freie Lösung dann eindampfte und den Rückstand zu  $ThO_2$  umglühte. In einer anderen Probe wurde zuerst das Thorium aus der Lösung (auf 500 ccm Wasser 40 ccm verd. HCl) als Oxalat gefällt und das Filtrat nach dem Eindampfen, Aufnehmen mit Schwefelsäure, Neutralisieren mit Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolysiert.

Ber. für $NiTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ :	Gefunden:
Th = 28.80 %	28.62    28.70 %
Ni = 7.25	7.45    7.28
$NO_3$ = 46.10	46.2    —
$H_2O$ = 17.84	17.8 (a. d. Diff.)

Kobaltthoriumnitrat,  $CoTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ .

Die Krystalle des Kobaltsalzes waren weniger gut ausgebildet als die des Nickelsalzes. Die schwach rotgefärbten Aggregate verwittern im Exsikkator und ziehen an der Luft sehr schnell Wasser an. Die Analyse wurde in derselben Weise wie beim Nickelsalz ausgeführt.

Ber. für $CoTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ :	Gefunden:
Th = 28.78 %	28.52 %    —
Co = 7.32	7.82    7.98
$NO_3$ = 46.07	45.2    —
$H_2O$ = 17.83	18.4 (a. d. Diff.)

Manganthoriumnitrat,  $\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Die gemischten Lösungen von Thorium- und Mangannitrat mußten sehr stark eingeeengt werden, ehe eine Ausscheidung eintrat.

Es bildeten sich fast farblose Krystallaggregate, die aus übereinander liegenden Tafeln bestanden und mit Thoriumnitrat vermischt waren. Es gelang nicht, das Doppelsalz ganz rein zu erhalten.

Die Analyse eines möglichst gut ausgesuchten Produktes ergab die Zahlen:

Ber. für $\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
Th = 31.57 %	31.25 %
Mn = 5.19	4.98
$\text{NO}_3$ = 45.24	44.2

In Übereinstimmung mit den beim Cerium gemachten Erfahrungen ergab sich die Unmöglichkeit, Doppelsalze des Thoriumnitrats mit den Nitraten des Baryums, Strontiums,<sup>1</sup> Calciums, Kupfers, Cadmiums und Bleis zu erhalten.

Bei der Untersuchung einer calciumnitrathaltigen Lösung wurde die Beobachtung gemacht, dafs nur aus einer solchen das sich ausscheidende Thoriumnitrat,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grofse Krystalle bildet, wie sie FURSK<sup>2</sup> beim Eindampfen einer Thoriumnitratlösung in der Wärme erhalten hat. Diese Erfahrung steht in völliger Übereinstimmung mit der bei der Darstellung des freien Cerinitrats gemachten Beobachtung. Auch dort beförderte die Gegenwart des Kalksalzes in der salpetersauren Lösung die Krystallisation in auffälligem Mafse.

Basisches Thoriumnitrat.

Einen Beweis dafür, dafs die wässrige Lösung des krystallisierten Thoriumnitrats weitgehend hydrolysiert ist, lieferte folgende Beobachtung: Versetzt man eine neutrale wässrige Lösung von Thoriumnitrat, die man vorher aufgeköcht hat, in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich in höchst voluminösen und schwer ganz von der Mutterlauge zu befreienden Flocken ein mikrokrySTALLINISCHES Salz ab, das sich als ein basisches Thorium-

<sup>1</sup> In unserer vorläufigen Mitteilung, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2139 wurde irrtümlicherweise auch ein Strontiumthoriumnitrat angeführt; dieses hat sich jedoch als mit Thoriumnitrat verunreinigtes Strontiumnitrat erwiesen.

<sup>2</sup> O. FURSK, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 115.

nitrat erwies. Dasselbe enthielt auf ein Atom Thorium 1.5 bis 2 NO<sub>3</sub>-Gruppen und scheint mit einem von KRÜSS<sup>1</sup> kurz erwähnten, auf andere Weise erhaltenen Salz identisch zu sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Nitrate und Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums erneut untersucht bezw. neu dargestellt:

- |   |   |
|---|---|
| 1. Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH.3H <sub>2</sub> O.                              |   |
| 2. K <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> .4H <sub>2</sub> O. |   |
| 3. ThNH <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> .5H <sub>2</sub> O                 |   |
| ThNa(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> .9H <sub>2</sub> O                                  |   |
| ThK(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> .9(?)H <sub>2</sub> O.                               |   |
| 4. Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                    | Th(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> |
| CeK <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>  | ThK <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                  |
| CeRb <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                                       | ThRb <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                 |
| CeCs <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                                       | ThCs <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                 |
| CeMg(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O                                  | ThMg(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O            |
| CeZn(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O                                  | ThZn(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O            |
| CeNi(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O                                  | ThNi(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O            |
| CeCo(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O                                  | ThCo(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O            |
| CeMn(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O                                  | ThMn(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .8H <sub>2</sub> O.           |

Die auffallende Analogie, die die unter Gruppe 4 zusammengefaßten entsprechenden Cerium- und Thoriumsalze zeigen, legt den Gedanken nahe, daß auch die kristallographischen Verhältnisse beider Salzreihen analoge sind. Die Frage des Isomorphismus zwischen den Salzen des Thoriums und denen des vierwertigen Ceriums soll Gegenstand einer besonderen Untersuchung werden.

<sup>1</sup> KRÜSS, *Z. anorg. Chem.* 14, 366.

*Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1901.

## Über das Kobaltsulfid.

Von

W. HERRZ.

Das analytische Verhalten des Kobalts wird insofern als ein äußerst interessantes bezeichnet, als  $\text{Co}^{++}$ -Ionen selbst in schwach sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, während das durch Schwefelammonium erzeugte Kobaltsulfid schwachen Säuren gegenüber recht beständig ist. Um dieses eigenartige Verhalten zu erklären, sind verschiedene Annahmen gemacht worden, indem man die Beständigkeit des einmal ausgefällten Sulfids durch Übergang in eine allotrope stabilere Form erklärte, oder das Ausbleiben der Auflösung des Sulfids in Salzsäure als ein Zeitphänomen ansah, wobei die Reaktion so langsam vor sich geht, daß sie nicht zur Beobachtung gelangt.

Beim jahrelangen Unterricht in der qualitativen Analyse fiel es mir nun auf, daß trotz Anwendung der nach den bekannten Anleitungen von BEILSTEIN, MEDICUS, WALLACH hergestellten verdünnten Salzsäure, die zur Trennung des Nickel- und Kobaltsulfids von den anderen Sulfiden der Schwefelammoniumgruppe benutzt wurde, Kobaltionen in nicht unbeträchtlichen Mengen in die Lösung gingen, wie sehr leicht die rote Farbe der salzsauren Flüssigkeit schon zeigte. Da genauere Angaben über die Löslichkeit des Kobaltsulfids — so weit mir bekannt — fehlen, so habe ich die folgenden Versuche als Beitrag zur Lösung dieser Frage unternommen.

Nach den Angaben der eben erwähnten Anleitungen soll die Trennung der Sulfide der Schwefelammoniumgruppe durch ein Gemisch ausgeführt werden, das aus Salzsäure vom spez. Gew. 1.12 und fünf Voluminen Wasser besteht. Nach Angaben von URE<sup>1</sup> enthält eine Salzsäure vom genannten spez. Gew. 24.466 g HCl in 100.

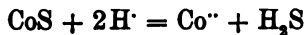
<sup>1</sup> DAMMER'S Handbuch der anorganischen Chemie I, 489.

Verdünnt man diese mit fünf Voluminen Wasser, so ist der Gehalt gleich  $\frac{1}{6}$  24.466 g gleich 4.077 g HCl. Eine solche Lösung ist also in Bezug auf H<sup>+</sup> gleich 1.12 normal.

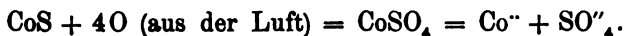
Das Kobaltsulfid wurde von mir in der Weise dargestellt, daß zu einer Lösung von Kobaltnitrat Schwefelammonium gesetzt und der entstandene Niederschlag sorgfältig mit Wasser dekantiert wurde. Das Kobaltsulfid setzte sich zuerst sehr schlecht, allmählich aber immer besser ab und konnte nach zwölfmaligem Dekantieren, was ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Tag in Anspruch nahm, als rein angesehen werden.

Gießt man von diesem Niederschlage, der bei dieser Behandlung vor Luftzutritt ziemlich geschützt war, das Wasser ab und behandelt das feuchte Kobaltsulfid mit Salzsäure von der Normalität 0.5 H<sup>+</sup>, die durch das vorhandene Wasser noch stark verdünnt wird, so beobachtet man starken Schwefelwasserstoffgeruch, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit intensiv rot färbt. Genau ebenso verhält sich Kobaltsulfid, welches aus einer Kobaltnitratlösung nicht in der Kälte, sondern in der Wärme gefällt wurde.

Wird nach dem Dekantieren das Kobaltsulfid abgesaugt und das durch Absaugen getrocknete Sulfid mit Salzsäure von der Normalität 0.5 H<sup>+</sup> zusammengebracht, so beobachtet man auch das Auftreten der Rotfärbung und den Schwefelwasserstoffgeruch; letzterer ist aber schwächer wie vorher. Läßt man das abgesaugte Kobaltsulfid auf dem Filter tagelang (14 Tage) an der Luft stehen, so beobachtet man beim Schütteln des Niederschlages mit Salzsäure (0.5 normal H<sup>+</sup>) wieder die Rotfärbung; Schwefelwasserstoff ist aber nicht mehr nachweisbar. In diesem Falle ergeben jedoch in der roten Lösung Baryumionen sofort einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, was ebenso wie das Ausbleiben der Schwefelwasserstoffentwicklung beweist, daß jetzt die Auflösung nicht nach der Gleichung



vor sich gegangen ist, sondern in folgender Weise:



Daß in der That eine solche Oxydation des Sulfids in das Sulfat an der Luft vor sich geht, kann auch dadurch gezeigt werden, daß der eben beschriebene tagelang an der Luft trocknende Niederschlag beim Schütteln mit Wasser diesem eine rote Farbe verleiht, indem das Kobaltsulfat sich im Wasser auflöst.

Das feuchte Kobaltsulfid dagegen, das sich unter starkem Schwefelwasserstoffgeruch auflöst, reagiert nach der ersten der beschriebenen Gleichungen und verhält sich also genau so, wie sich eins der anderen Metalle der Schwefelammoniumgruppe verhalten würde.

Die analytischen Erscheinungen des Kobalts würden sich nach diesen Versuchen wohl am besten folgendermaßen deuten lassen: Kobaltionen werden durch Schwefelwasserstoff aus nicht neutralen Lösungen deshalb nicht gefällt, weil das zunächst entstehende Sulfid selbst in ganz verdünnter Salzsäure sich leicht auflöst. Läßt man aber das Sulfid an der Luft stehen, so geht mit ihm eine Umwandlung (Polymerisation?) vor, wie sich daraus ergibt, daß sich der Lösungsvorgang durch Salzsäure nicht mehr beobachten läßt, also eine stoffliche Veränderung eingetreten sein muß. Ganz unlöslich freilich ist auch dieser Niederschlag nicht, da er durch Oxydation entstandenes lösliches Sulfat enthält.

Weitere Angaben über das Kobaltsulfid und das analoge Nickelsulfid sollen folgen.

*Chemisches Institut der Universität Breslau.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1901.

---



## Bücherschau.

---

**Einführung in das physikalische Praktikum**, von Dr. MAX RUDOLPHI, Privatdozenten an der Großherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt. 136 Seiten mit 43 Fig. im Text. Preis geb. 3.20 Mk. (Göttingen, VANDENHOECK und RUPRECHT, 1900.)

Das vorliegende Büchlein ist nicht für Physiker von Fach bestimmt, sondern für solche Studierende, welche Physik als Nebenfach betreiben und sich im Anschluß an die Vorlesung über Experimentalchemie durch ein kürzeres Praktikum mit den wichtigsten Meßmethoden der Physik und physikalischen Chemie bekannt machen möchten. Es sind deshalb nur die einfachsten Übungen und namentlich die täglich wiederkehrenden Hilfsbeobachtungen berücksichtigt worden.

Zunächst soll die „Einführung“ dem physikalischen Unterricht an der technischen Hochschule zu Darmstadt dienen. Hier lag ein Bedürfnis vor, indem das physikalische Praktikum dieser Hochschule in jedem Semester von über 300 Studierenden besucht wird. Es ist wohl anzunehmen, daß das in dem Büchlein Gebotene den Bedürfnissen und Anforderungen dieses Praktikums auch gerecht wird. Dem Referenten ist beim Durchblättern der einzelnen Kapitel nur ein allerdings böses Versehen aufgefallen: die Angaben über die Vorgänge im arbeitenden Akkumulator auf S. 112 sind grundfalsch; beim Schluß des Stromkreises soll an der Superoxydplatte Wasserstoff, an der Bleischwammplatte Sauerstoff entwickelt werden, die dann auf die fraglichen Platten einwirken. Wo aber sollen denn diese Gase herkommen?  
*F. W. Küster.*

**Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand**, von J. H. VAN'T HOFF (Der Kgl. Schwed. Akad. d. Wissenschaften vorgelegt am 14. Okt. 1885). Übersetzt und herausgegeben von GEORG BREDIG. 106 Seiten mit 7 Fig. im Text. (Leipzig, WILHELM ENGELMANN, 1900; Preis geb. 1.60 Mk.)

Durch die Herausgabe der bisher so schwer zugänglichen drei grundlegenden Arbeiten VAN'T HOFF's als 110. Bändchen der OSTWALD'schen Klassiker der exakten Wissenschaften hat sich die ENGELMANN'sche

Verlagsbuchhandlung ein neues Verdienst erworben. Der Übersetzer hat seine Aufgabe mit Sorgfalt und Geschick gelöst und die Lektüre durch eine große Zahl erklärender und ergänzender Anmerkungen erleichtert. — Die OSTWALD'sche Klassikersammlung umfaßt nunmehr 25 Bändchen, die rein chemische und physikalisch-chemische Gegenstände behandeln.

*F. W. Küster.*

**H. W. Vogel's Photographie.** Ein kurzes Lehrbuch für Fachmänner und Liebhaber bearbeitet von Dr. E. VOGEL. 211 Seiten mit 66 Abbildungen und Tafeln im Text. Preis in Leinen gebunden 2.50 Mk. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1900.)

Vorliegendes Werk ist eine erweiterte Sonderausgabe des von H. W. VOGEL verfaßten Artikels „Photographie“ in MUSPRATT's Chemie. Der Herausgeber ist bestrebt gewesen, die Arbeit seines Vaters dem heutigen Stande entsprechend fortzuführen. Da die photographische Technik in jeder Hinsicht volle Berücksichtigung fand, so dürfte das Buch allen Anforderungen gerecht werden, die man billigerweise an eine Arbeit vom Umfange der vorliegenden stellen kann. Auf die der Photographie zu Grunde liegenden, z. T. noch viel umstrittenen photochemischen Thatsachen einzugehen, hat der Verfasser vermieden. — Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß das gediegen und geschmackvoll ausgestattete Büchlein sowohl bei Berufsphotographen wie auch bei Dilettanten die verdiente Anerkennung und Verbreitung finden wird.

*F. W. Küster.*

**Chemisches Praktikum** behufs Einführung in die qualitative Analyse Bearbeitet von Dr. KARL ANTON HENNIGER, Oberlehrer am Realgymnasium. Beitrag zum Jahresberichte des Realgymnasiums zu Charlottenburg. I. Teil: Ostern 1900; II. Teil: Ostern 1901. (Charlottenburg, REINHOLD KÜHN, 1900 u. Berlin S.W., REINHOLD KÜHN, 1901.)

In dem 1. Teile (76 Seiten) beschreibt der Verfasser ausführlichst die Reaktionen wichtiger Stoffe, die er seine Schüler als Vorbereitung für die qualitative Analyse ausführen läßt. Im 2. Teil (41 Seiten) ist der Gang der qualitativen Analyse wiedergegeben. Da das Gebotene von den sehr zahlreichen Darstellungen des nämlichen Stoffes nirgends nennenswert abweicht, erübrigt es füglich, auf die Arbeit näher einzugehen, die sicher manchem Anfänger im Lehrfach willkommene Anhaltspunkte bei der Erteilung des Unterrichtes gewähren wird.

*F. W. Küster.*

**Die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie,** von Dr. FRITZ GLASER. 128 Seiten, Preis geb. 3.20 Mk. (Wiesbaden, C. W. KREIDEL's Verlag, 1901.)

Bisher gab es keine in deutscher Sprache geschriebene Monographie über Indikatoren, obwohl eine solche im Hinblick auf die Wichtigkeit dieser Stoffe sowohl für die wissenschaftliche wie auch für die angewandte Chemie von unbestreitbarem Wert wäre. Das Unternehmen des Verfassers

die Indikatoren nach jeder Richtung hin möglichst ausführlich zu schildern, ist deshalb ein durchaus dankenswertes. Der größte Teil des Buches ist der Beschreibung der Indikatoren, ihrer Darstellung und Anwendung, sowie dem Verhalten derselben gegen die in Betracht kommenden Reagentien gewidmet. Der Verfasser hat sich jedoch auch bemüht, die moderne Theorie der Indikatoren nicht nur vorzutragen, sondern auch häufig beim Titrieren zu beobachtende Erscheinungen an der Hand der auf diese Theorie aufgebauten Lehren zu erklären. Leider läßt dieser Teil des Buches recht viel zu wünschen übrig, denn neben Überflüssigem und Unklarem findet sich auch nicht ganz wenig Falsches. Es ist zu erwarten und zu wünschen, daß das Buch recht bald eine zweite Auflage erlebt, dann wird sich Gelegenheit bieten, vieles knapper, präziser und zutreffender auszudrücken. — Die Ausstattung des Buches ist, namentlich in Anbetracht des sehr niedrigen Preises, eine sehr gediegene und geschmackvolle.

*F. W. Küster.*

**Die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Schulunterricht.**

Vortrag von Dr. MAX RUDOLPHI. 20 Seiten. Preis 60 Pfennige. (Göttingen, VANDENHOECK und RUPRECHT, 1900.)

Der sehr lesenswerte Vortrag weist darauf hin, daß die physikalische Chemie wie kein anderer Zweig der Naturwissenschaften berufen scheint, die verschiedenen naturwissenschaftlichen Entwicklungsgebiete zu verknüpfen und einen zusammenfassenden Überblick zu gewähren. Dem entsprechend wäre es zu wünschen, daß sich die Lehrer unserer Jugend mehr mit diesem Wissensgebiet vertraut machten, als es bisher der Fall zu sein pflegte. Am sichersten und einfachsten ließe sich das erreichen durch zweckentsprechende Abänderung der Prüfungsvorschriften. Der Verfasser macht diesbezügliche Vorschläge.

*F. W. Küster.*

**Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten,** von Dr. H. BAUMHAUER, Professor an der Universität Freiburg in der Schweiz. Zweiter Teil. Organische Chemie mit besonderer Berücksichtigung der landwirtschaftlich-technischen Nebengewerbe. Dritte Auflage. 87 Seiten mit 16 Textabbildungen. Preis 1 Mk., geb. 1.35 Mk. (Freiburg i. B., HERDER'sche Verlagsbuchhandlung, 1900.)

Während die reine organische Chemie in dem vorliegenden Büchlein dem bescheidenen Umfange unter Berücksichtigung nur des Allerwichtigsten und Notwendigsten sehr kurz behandelt ist, so haben die Anwendungen auf die Gewerbe, namentlich die landwirtschaftlichen, und das tägliche Leben verhältnismäßig um so ausführlicher berücksichtigt werden können, was sicher auch dem Bedürfnis der Kreise entspricht, für die das Buch in erster Linie geschrieben wurde.

*F. W. Küster.*

**Anorganische Fermente.** Darstellung anorganischer Fermente auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

Kontaktchemische Studie von Dr. phil. GREGG BREDIG, Privatdozent der Chemie an der Universität Leipzig. 99 Seiten mit 6 Fig. im Text. (Leipzig, W. ENGELMANN, 1901.)

Im Laufe der letzten Jahre ist, namentlich durch OSTWALD und seine Schüler, das Feld der Katalyse eifrig bebaut worden und schon manche Frucht dieser Arbeiten ist geborgen worden. Die gewonnenen Resultate sind z. T. so überraschend und erregen in so hohem Grade das allgemeine Interesse, daß sich der Verfasser der vorliegenden Druckschrift durch deren Herausgabe den Dank vieler verdient haben dürfte; denn jeder Beitrag zur Beleuchtung katalytischer Probleme kann auf ein dankbares Lesepublikum rechnen. Die anorganischen Fermente dürften den organischen und organisierten gegenüber die einfacheren sein, es ist deshalb zu erwarten, daß deren Studium noch am ehesten Aufschluß über die Geheimnisse der Fermentwirkung verspricht. Die zahlreichen Analogien aber, die schon zwischen anorganischen und organischen Fermenten aufgefunden wurden, lassen mit Recht erwarten, daß Einblicke in das Wesen der einen Gruppe auch die wichtigsten Fingerzeige zum Verständnis der anderen liefern werden.

*F. W. Küster.*

# Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff.

Von

W. MANCHOT und J. HERZOG.

## I. Die Oxydation des Kobaltcyanürs.

Die Oxydation der meisten Metalloxyde durch gasförmigen Sauerstoff läßt sich nur durch komplizierte Gleichungen veranschaulichen. Nach den bisherigen Erfahrungen über den Reaktionsmechanismus ist zu vermuten, daß die primären Vorgänge weit einfacher sind. So haben VAN'T HOFF, VAN DER STADT u. a. die Verbrennung einiger Gase ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) auf sehr einfache Primärprozesse zurückführen können. Im folgenden ist der Versuch gemacht, die VAN'T HOFF'sche Methode auf die Autoxydation gelöster Substanzen anzuwenden. Denn die Ermittlung der primären Reaktionen in derartigen Fällen ist für die Theorie dieser Oxydationsvorgänge von erheblichem Interesse.

Eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch in heterogenen Systemen bisher überhaupt nur in wenigen Fällen durchgeführt worden. Für das System Gas und Flüssigkeit liegt, so viel uns bekannt, außer einigen mehr vorläufig orientierenden Versuchen von VICTOR MEYER und SAAM<sup>1</sup> über die Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten, nur die Untersuchung BIGELOW's über die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfits<sup>2</sup> vor. Dieser Forscher stieß jedoch auf so erhebliche Schwierigkeiten, daß er einen Einblick in den Reaktionsmechanismus nicht gewinnen konnte.

Unter diesen Umständen war auf eine geeignete Versuchsanordnung von vornherein das allergrößte Gewicht zu legen. Ferner war es zweckmäßig, zunächst einen möglichst übersichtlichen Fall zur Untersuchung heranzuziehen und an diesem das Verfahren auszuprobieren. Wir haben deshalb zuerst den Oxydationsverlauf beim Kobaltcyanür studiert, bei welchem, wie wir früher nachgewiesen haben,<sup>3</sup> auf ein Kobaltatom ein Atom Sauerstoff verbraucht wird, indem neben dem Kobaltisalz Wasserstoffsuroxyd entsteht.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1935.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 493.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1742.

### Beschreibung der Apparatur.

Die zu wählende Versuchsanordnung hatte hauptsächlich zwei Aufgaben zu erfüllen, nämlich:

1. Eine fortgesetzt gleichmässige Berührung der oxydablen Lösung mit dem Sauerstoffgas zu bewirken und zu verhindern, daß andere als momentan verschwindende Konzentrationsdifferenzen innerhalb der Flüssigkeit entstehen. Daraus folgt die Notwendigkeit, die Flüssigkeit in Bewegung zu erhalten; dieser Bewegungszustand muß ein durchaus gleichmässiger sein, denn von ihm hängt offenbar die GröÙe der Flüssigkeitsoberfläche ab. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist aber offenbar eine Funktion dieser Oberfläche,<sup>1</sup> denn die gewöhnliche Erfahrung lehrt ja, daß die Oxydation um so rascher erfolgt je energischer man mit Sauerstoff schüttelt oder dieses Gas hindurchleitet.

Von den letzterwähnten beiden Möglichkeiten, die Berührung mit dem Sauerstoff zu erzielen, haben wir die erstere — Schütteln mit einem eingeschlossenen Gasvolumen — aus praktisch-experimentellen Gründen bevorzugt.

Als Schüttelgefäß diente dabei das bei unserer Untersuchung über die Oxydation des Indigweisses beschriebene.<sup>2</sup> Dasselbe wurde mittels einer Klammer an einer Welle befestigt, die einen großen Thermostaten etwa in halber Höhe durchlief. Sie wurde vermittelt eines Excenters, der durch einen Motor getrieben wurde, hin und her bewegt, wodurch ein sehr guter Schütteleffekt erzielt wurde. Die Tourenzahl der Welle wurde während jedes Versuches am bequemsten unter Benutzung eines Metronoms fortgesetzt auf das sorgfältigste konstant gehalten.<sup>3</sup>

2. mußte die Versuchsanordnung es ermöglichen, die Konzentration in bestimmten Zeitmomenten zu ermitteln.

Letzteres wird bei der Untersuchung homogener flüssiger Systeme meist durch Herauspipettieren und Analysieren dieser Probe ausgeführt. Dieses Verfahren erschien hier von vornherein wegen der Eigenschaften der in Betracht kommenden Lösungen unthunlich und dann auch deshalb unzweckmässig, weil dadurch der gleichmässige Berührungszustand zwischen Gas und Flüssigkeit zweifellos in unkontrollierbarer Weise geändert wird. Die Konzentrations-

<sup>1</sup> Vergl. OSTWALD, *Allgem. Chemie* II, [2] 281, 2. Aufl. (1897).

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 316, 318.

<sup>3</sup> Ein Versuch nahm selten mehr wie  $\frac{1}{2}$  Stunde in Anspruch.

abnahme wurde deshalb durch Messung des in bestimmten Zeiten verbrauchten Sauerstoffvolumens bestimmt.

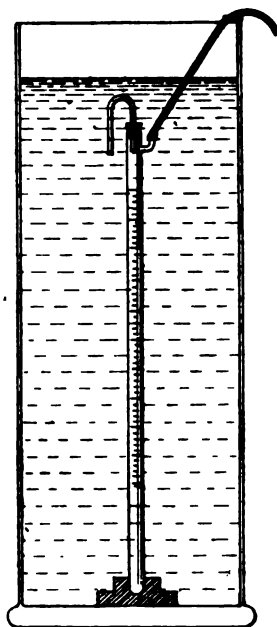
Hierfür ist eine gewöhnliche Gasbürette nicht verwendbar, weil bei ihr eine kontinuierliche Ablesung unmöglich ist und außerdem der Gasdruck im System durch die Absorption fortgesetzt verringert wird.

Beide Übelstände vermeidet die nebenstehende Gasbürette mit automatischer Einstellung, deren Einrichtung aus der Figur ersichtlich ist. Die Bürette befindet sich in einem hohen und weiten Glascylinder ganz unter Wasser und ist unten zugeschmolzen. Von oben tropft kontinuierlich so viel Wasser nach, als dem absorbierten Gasvolumen entspricht.<sup>1</sup>

Der im System herrschende Druck, welcher offenbar jedesmal etwas größer ist wie der herrschende Luftdruck, bleibt also während der ganzen Versuchsdauer konstant. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit, weil er bei der Berechnung vorausgesetzt wird (s.u.). Von dem zuverlässigen und genauen Funktionieren des Apparates haben wir uns natürlich durch Kontrollversuche überzeugt. Das Niveau des Wassers in dem Glascylinder kann durch eine Überlaufvorrichtung konstant gehalten werden. Sein Sinken kommt wegen des großen Querschnitts<sup>2</sup> der Wassersäule übrigens gar nicht in Betracht.

Der im System herrschende Druck wurde durch ein eingeschaltetes Barometer direkt gemessen.

Die Temperatur wurde für jeden Versuch in Thermostat und Glascylinder gleichgemacht und änderte sich wegen der Größe



<sup>1</sup> Die Pausen sind zwischen den einzelnen Tropfen (1 Tropfen = 0.1 ccm) so lang, daß der Meniskus völlig klar und scharf ist. Man kann demnach mit geringer Mühe sehr viele Konzentrationsbestimmungen während eines Versuches ausführen. Als Meßrohr diente ein solches mit blauweißem Streifen und 0.1 ccm-Teilung, welche 0.05 ccm bequem zu schätzen gestattete.

<sup>2</sup> Durchmesser 22 cm, Höhe 88 cm.

der Wassermengen während der kurzen Versuchsdauer selten um mehr als 0.05 bis 0.1°.

Die angegebene Versuchsanordnung ermöglichte demnach die Konzentrationsänderung der Lösung zu messen, ohne daß das Geringste an dem System geändert wird. Dieser Umstand ist, wie wir glauben, für das Gelingen der Messungen, von wesentlicher Bedeutung.

Berechnung. Für homogene Systeme folgt wie bekannt aus der allgemeinen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = C(a-x)^n,$$

wo  $a$  die Anfangskonzentration,  $x$  die Konzentrationsabnahme bezeichnet,

$$\frac{dx}{dt} = C(a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = C(a-x)^2$$

u. s. w., woraus sich durch Integration ergibt, daß bei einer monomolekularen Reaktion

$$C_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

bei einer bimolekularen Reaktion

$$C_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

u. s. w. konstant sein muß.

Diese Formeln lassen sich auf das vorliegende heterogene System ohne weiteres übertragen, wenn man die Voraussetzung macht, daß die Konzentration der gasförmigen Komponente konstant gesetzt werden darf.

Die Bedingungen, unter welchen diese Voraussetzung zutrifft, sind durch die Versuchsanordnung erfüllt. (Konstanter Druck, konstante Flüssigkeitsoberfläche, konstante Temperatur).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hierbei kann man die weitere — vielleicht nicht durchaus notwendige — Annahme machen, daß nur der gelöste Sauerstoff reagiert.



Eine Reaktion  $n$ -ter Ordnung wird dadurch von der Ordnung  $n - 1$  erscheinen, also eine thatsächlich bimolekulare Reaktion monomolekular, eine trimolekulare bimolekular<sup>1</sup> u. s. w.

Ausführung der Messung. Die Kobaltlösung wird in das untere, das Cyankalium in das obere Gefäß gegeben und der ganze Apparat mit Sauerstoff gefüllt. Nachdem die Temperatur in dem ganzen System konstant geworden, was daran zu erkennen ist, daß in die Bürette während etwa 10—15 Minuten nichts mehr nachtropft, wurde der Bürettenstand notiert und sodann der Glashahn des Oxydationsgefäßes, ohne dieses aus dem Thermostaten herauszunehmen, geöffnet. Sobald der Inhalt des oberen Gefäßes ausgeflossen war, wurden Schüttelapparat und Chronograph gleichzeitig in Gang gesetzt.

Von diesem Moment ab ist die Zeit  $t$  anfangs gerechnet worden. Da naturgemäß im Anfang kleine Störungen auftreten können, bis eine vollständig homogene Flüssigkeit entstanden ist, wurde weiterhin<sup>2</sup>  $t$  erst von einem etwas späteren Moment ab gezählt und die dann noch vorhandene Konzentration als Anfangskonzentration  $a$  eingesetzt.

In den Tabellen bezeichnet  $c$  die Anzahl Kubikcentimeter feuchten Sauerstoffs auf Versuchstemperatur und Druck umgerechnet, welche die angewandte Kobaltmenge aufnehmen konnte.  $b$  ist die bis zur gerechneten Zeit 0 erfolgte Absorption, so daß stets  $a = c - b$  ist.  $a$  ist also ebenfalls in Kubikcentimetern ausgedrückt. Bei der Berechnung von  $C_2$  fehlt somit der Faktor, welcher das Flüssigkeitsvolumen angiebt. Da es sich aber nur um die Thatsache der Konstanz oder Inkonstanz handelt, nicht um die numerischen Werte von  $C_2$ , ist dies gleichgültig.  $t$  ist stets in Minuten ausgedrückt. (BRIGG'sche Logarithmen).

(Siehe Tabellen, S. 402 u. 403.)

Resultat. Man erkennt aus den 3 mitgeteilten Versuchen, daß die Werte der monomolekularen Formel ( $C_1$ ) eine gute Konstanz aufweisen, während die nach der bimolekularen Formel ( $C_2$ ) berechneten ohne Unterbrechung steigen. Auch die numerischen Werte zeigen bei gleichem  $a$  (Nr. 1 und 2) eine befriedigende Übereinstimmung.

<sup>1</sup> Vergl. z. B. VAN'T HOFF—COHEN, Chemische Dynamik, S. 14, (1896).

<sup>2</sup> Im Anfang wurden als Mischzeit etwa 1—1.5 Minuten gerechnet, später noch mehr. Diese rein rechnerische Behandlung der Versuchsdaten ließe sich natürlich auch nachträglich noch beliebig variieren.

## Kobaltcyanürversuch Nr. 1.

$t$ in Minut.	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	Versuchsbedingungen
0	0	20.0	—	—	$c = 21.0$ ccm
0.5	2.5	17.5	116	14.3	$b = 1.0$ ccm
1	5.0	15.0	125	16.7	$a = 20.0$ ccm
1.5	7.2	12.8	129	18.8	bei 748 mm
2	8.35	11.65	117	17.9	$14.0^\circ$
3	10.7	9.3	111	19.2	19.8 ccm $\text{CoSO}_4$ -Lösung
4	12.4	7.6	105	20.4	50 ccm Wasser
5	13.8	6.2	102	22.3	50 ccm KCy (3 %) )
7	15.3	4.7	104	23.3	25 ccm Wasser
9	16.85	3.65	82	24.8	ca. 60 Touren = 60 Sek.

Bestimmung von  $c$ :19.8 ccm absorbierten 21.2 ccm bei  $15.1^\circ$  u. 745 mm19.8 „ „ 20.9 „ „  $15.0^\circ$  u. 745 „

## Kobaltcyanürversuch Nr. 2.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	Versuchsbedingungen
0	0	20.0	—	—	$c = 21.0$ ccm
1.5	6.8	13.7	110	15.3	$b = 1.0$ ccm
2	8.1	11.9	118	17.0	$a = 20.0$ ccm
2.5	9.4	10.6	110	17.7	Sonst wie bei Nr. 1.
3	10.8	9.4	109	18.7	
4	13.1	6.9	116	23.7	
5	15.0	5.0	120	30.0	
6	15.9	4.1	115	32.3	
7.5	16.8	3.2	108	35.0	

## Kobaltcyanürversuch Nr. 3.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	Versuchsbedingungen
0	0	17.4	—	—	$c = 20.2$ ccm
1	3.75	13.65	105	15.8	$b = 2.8$ ccm
1.5	5.2	12.2	103	16.8	$a = 17.4$ ccm
2	6.6	10.8	104	17.6	bei 766 mm
2.5	7.75	9.65	102	18.5	$12.5^\circ$
3	8.75	8.65	101	19.4	

Kobaltcyanürversuch Nr. 3 (Fortsetzung).

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	Versuchsbedingungen
3.5	9.7	7.7	101	20.7	19.8 ccm Kobaltlösung
4	10.4	7.0	99	21.3	50 ccm Wasser
4.5	11.2	6.2	100	23.1	50 ccm KCy (3.5 %)
5	11.85	5.55	99	24.5	50 ccm Wasser
5.5	12.45	4.95	97	26.3	60 Touren = 60 Sek.
6	12.9	4.5	96	27.5	
6.5	13.25	4.15	96	28.2	
7	13.65	3.75	95	29.9	
7.5	13.95	3.45	94	31.0	
8	14.15	3.25	92	31.3	
9	14.55	2.85	87	32.6	
10	14.85	2.55	83	33.5	

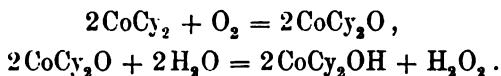
In Versuch Nr. 3 zeigt  $C_1$  geringere Schwankungen als in Nr. 1 und 2. Es rührt dies daher, daß dieser Versuch sehr viel später, nachdem schon einige Übung in dem Verfahren erlangt war, ausgeführt wurde. Ferner zeigt  $C_1$  eine langsame, am Ende stärker werdende kleine Abnahme. Dies ist nicht auffallend, weil, wie früher angegeben wurde (l. c.), zugleich mit dem Sauerstoffgas auch das erst entstehende Wasserstoffsperoxyd auf das Cyanür oxydierend einwirkt — ein Einfluß der mit fortschreitender Reaktion allmählich immer stärker werden muß. Dieser kleine Gang von  $C_1$  steht also nicht in Widerspruch zu dem abgeleiteten Resultat, sondern bestätigt nur unsere früheren Angaben.

Es dürfte somit nicht zweifelhaft sein, daß der Oxydationsverlauf beim Kobaltcyanür das Bild einer monomolekularen Reaktion zeigt, also in Wirklichkeit bimolekular ist.

Theoretische Folgerungen. Erörterung gebührt jedoch noch der Frage, was hier eigentlich gemessen wurde. Wir haben in unserer früheren Abhandlung (l. c.) über die Autoxydation des Kobaltcyanürs wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung des Wasserstoffsperoxyds bei diesem Prozeß auf einem Zusammentreten von nascentem Wasserstoff, den das Cyanür durch Wasserspaltung freimacht, mit molekularem Sauerstoff beruht. Dieser Wasserstoff kann nun in der Cyanürlösung offenbar nicht fertig vorhanden sein, sowohl wegen der geringen Löslichkeit des Wasserstoffes als auch weil er ja erst bei anhaltendem Kochen sehr langsam

ausgetrieben wird. Was wir gemessen haben, ist demnach die Geschwindigkeit, mit welcher das Kobaltcyanür Wasser zerlegt für den Fall, daß der Wasserstoff durch Sauerstoffgas fortgesetzt in Form von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfernt wird. Diese Wasserzersetzung ist bimolekular und liefert atomistischen Wasserstoff, der momentan in  $\text{H}_2\text{O}_2$  übergeführt wird. Molekularer Wasserstoff vereinigt sich mit Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur ja nur sehr langsam.

Freilich weist die rote Farbe der Lösung (l. c.) auf ein nebenher entstehendes Kobalt-superoxyd hin, dessen Menge jedoch nicht groß zu sein scheint. Will man aber entsprechend der ENGLEB'schen Theorie<sup>1</sup> annehmen, daß der ganze absorbierte Sauerstoff primär in Form eines Kobalt-superoxydes ( $\text{CoO}_2$ ) gebunden wird, so ergibt sich ein mindestens trimolekularer Vorgang, etwa



## II. Die Oxydation des Eisenoxyduls.

Nachdem die vorstehende Untersuchung sich über Erwarten glatt hatte durchführen lassen, sind wir an einen etwas komplizierteren Fall, die Oxydation des Eisenoxyduls, schon mit einiger Zuversicht herangegangen. Die ursprünglich erwarteten Schwierigkeiten sind uns hier allerdings keineswegs erspart geblieben; wir haben sie aber schliesslich überwinden können.

### Vorstudien.

Ferrosulfat oxydiert sich in Lösung sehr langsam, die Ferrosalze mancher organischen Säuren sehr rasch.

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Vermischen einer Eisenvitriollösung mit dem Alkalisalz einer solchen Säure die Oxydation von einem bestimmten Moment an beginnen und dann rasch zu Ende gehen zu lassen.

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1097.

Oxalatversuch Nr. 1.

$t$ in Min.	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	34.3	—	—	$c = 35.5$ ccm
1	0.7	33.6	89.5	6.07	$b = 1.2$ ccm
2	1.4	32.9	90.5	6.20	$a = 34.3$ ccm
3	2.1	32.2	91.4	6.34	bei 762 mm
6	4.3	30.0	97.0	6.93	13.0°
10	7.3	27.0	103.9	7.88	19.8 ccm Ferrolösung
14	10.05	24.25	107.5	8.63	50 ccm Wasser
18	12.6	21.7	110.4	9.41	100 ccm Kaliumoxalat
28	18.7	15.6	122.2	12.48	(33 in 100 ccm)
33	21.5	12.8	129.7	14.84	60 Touren = 58 Min.
41	25.6	8.7	142.9	20.92	

Bestimmung von  $c^1$ :

19.8 ccm Ferrolösung verbrauchten 57.6 ccm Permanganat. (Titer: 19.8 ccm entwickeln in 2 Versuchen mit  $H_2O_2$  24.9 ccm bei 746 mm und 14.3°.)

Oxalatversuch Nr. 2.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	34.1	—	—	$c$ wie in Nr. 1
2	2.0	32.1	131	9.1	$b = 1.5$ ccm in 1 Min.
3	3.1	31.0	138	9.7	$a = 34.1$ ccm
4	4.2	29.9	143	10.3	bei 762.0 mm
6	6.35	27.75	149	11.2	13.5°
8	7.95	26.15	144	11.1	
12	11.2	22.9	144	12.0	19.8 ccm Ferrolösung
16	14.1	20.0	145	12.9	50 ccm Wasser
20	16.9	17.2	149	14.4	100 ccm Kaliumoxalat
24	19.3	14.8	151	15.9	60 Touren = 52 Min.
29	22.0	12.1	155	18.4	
30.5	23.1	11.0	161	20.2	

<sup>1</sup>  $c$  entspricht  $\frac{1}{3}$  Atom Sauerstoff auf 1 FeO.

Oxalatversuch Nr. 3.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	34.0	—	—	$c = 36.6$ ccm
1	3.1	30.9	415	29.5	$b = 2.6$ ccm
2	5.8	28.2	406	30.3	$a = 34.0$ ccm
3	8.2	25.8	400	31.2	bei 755.5 mm
4	10.75	23.25	418	34.0	12.5°
5	13.1	20.9	423	36.9	—
6	15.2	18.8	429	39.6	19.8 ccm Ferrolösung
7	17.45	16.55	447	44.3	50 ccm Wasser
8	19.4	14.6	459	48.9	50 ccm Kaliumoxalat (1:3)
9	21.4	12.6	479	56.8	60 Touren = 42 Sek.
10	23.3	10.7	502	64.1	
11	25.2	8.8	534	76.6	
12	26.9	7.1	567	92.9	
13	28.7	5.8	621	122.5	

Bestimmung von  $c$ : durch Absorption mit Kaliumoxalat.<sup>1</sup>

19.8 ccm gaben 37.3 ccm bei 746 mm und 14.8°,

19.8 „ „ 37.4 „ „ 751 „ „ 16.6°.

Die vorstehenden Versuche, welche mit einer Lösung von Eisenvitriol und neutralem Kaliumoxalat angestellt sind, ergeben weder für  $C_1$  noch für  $C_2$  konstante Werte. Nur steigt in jedem Falle  $C_2$  bedeutend stärker wie  $C_1$ . Diese Beschleunigung verschwand auch nicht, als dem Kaliumoxalat etwas von dem Reaktionsprodukt<sup>2</sup> (Ferrioxalat) von vornherein beigemischt wurde: (Oxalatversuch Nr. 4 und 5).

Oxalatversuch Nr. 4.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	31.1	—	—	$c = 36.6$ ccm
0.5	1.8	29.3	518	39.5	$b = 5.5$ ccm
1.5	5.9	25.2	609	50.2	$a = 31.1$ ccm
2.5	9.8	21.3	658	59.2	bei 755 mm
3.5	13.5	17.6	706	70.5	13.0°
4.5	17.5	13.6	798	92.0	19.8 ccm Ferrolösung
5.5	21.0	10.1	888	121.6	50 ccm Wasser
6.5	24.5	6.6	1036	183.6	50 ccm Kaliumoxalat (1:3)
					50 ccm 6% Ferrikaliumoxal.
					60 Touren = 41 Sek.

Bestimmung von  $c$ : wie bei Nr. 3.

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

<sup>2</sup> Vergl. NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 546.

Oxalatversuch Nr. 5.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	35.2	—	—	$c = 36.6$ mm
1	1.3	33.9	163	10.9	$b = 1.4$ mm
2	2.45	32.75	157	10.6	$a = 35.2$ ccm
3	3.8	31.4	165	11.5	bei 755 mm
5	6.3	28.9	171	12.4	13.0°
9	11.2	24.0	185	14.7	— — —
12	14.5	20.7	192	16.6	19.8 ccm Ferrolösung
14	16.6	18.6	198	18.1	50 ccm Wasser
17	19.8	15.4	211	21.5	50 ccm 6% Ferrikaliumoxal.
24	27.0	8.2	263	39.0	60 Touren = 58 Sek.
28	30.5	4.7	312	65.8	

Bestimmung von  $c$ : wie bei Nr. 3.

Wir sahen uns hierdurch veranlaßt, obschon die Brauchbarkeit der Methode durch die Kobaltversuche genügend klargelegt schien, noch einmal sorgfältig zu prüfen, ob das vorstehende Ergebnis durch Fehler der Meßmethode verschuldet war, oder ob das Verfahren thatsächlich den wirklichen Verlauf der Konzentrationsabnahme wiedergiebt.

Es wurde bei der Messung jetzt so verfahren, daß nicht wie früher die Absorption nach bestimmten Zeiten, sondern die Zeit nach bestimmten Absorptionen notiert wurde. Letztere wurden so gewählt, daß  $x = 0,1 a$   $0,2 a$   $0,3 a$  u. s. w. war. Für die Rechnung ergibt sich dann:

$$C_1 = \frac{1}{t} \log \frac{10}{9}; \frac{1}{t} \cdot \log \frac{10}{8}; \frac{1}{t} \log \frac{10}{7} \text{ u. s. w.}$$

$$C_2 = \frac{1}{ta} \cdot \frac{1}{9}; \frac{1}{ta} \cdot \frac{2}{8}; \frac{1}{ta} \cdot \frac{3}{7} \text{ u. s. w.}$$

Zugleich wurde auf einen zweiten Punkt geachtet:

Wir sind von Anfang an nicht darauf ausgegangen, gleiche numerische Werte der Konstanten bei verschiedenen Versuchen zu erhalten. Es war von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, daß es gelingen sollte, alle Umstände, welche auf die Geschwindigkeit einwirken können, völlig gleich zu machen, insbesondere im Hinblick auf die Erfahrungen über den Einfluß des Lichtes, der Glas-

wände<sup>1</sup> und zufällig hineingeratener organischer Verunreinigungen.<sup>2</sup> Falls aber diese Faktoren eine Wirkung ausübten, so durfte man doch annehmen, daß dieselbe innerhalb eines und desselben Versuches gleichmäÙsig sein würde.

Wenn es jedoch gelang, Übereinstimmung zwischen zwei verschiedenen Parallelversuchen zu erzielen, so war damit die Wahrscheinlichkeit, daß die erhaltenen Zahlenwerte ein der Wirklichkeit entsprechendes Bild geben, ganz beträchtlich erhöht. Bei den nachstehenden Versuchen, die nach dem zuletzt angegebenen Verfahren ausgeführt sind, ist es nun in der That gelungen, eine solche Übereinstimmung zu erzielen.

In Nr. 6—8 einerseits und Nr. 9—10 andererseits sind die Zeiten für gleiche Bruchteile von  $a$  so gut wie gleich.<sup>3</sup>

#### Oxalatversuch Nr. 6—8.

$x$	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	$C_1 \cdot 10^4$ im Mittel	$C_2 \cdot 10^4$		Versuchsbedingungen
	$t$	$t$	$t$		Nr. 6—7	Nr. 8	
0	0	0	0	—	—	—	$c = a = 35.0$ für Nr. 6 u. 7
0.1 $a$	—	—	1' 47"	257	—	23.4	$c = a = 26.3$ „ „ 8
0.2 $a$	3' 20"	3' 23"	3' 33"	283	21.3	26.8	753.5 mm und 12.0°
0.3 $a$	5' 12"	5' 7"	5' 17"	297	23.7	30.8	19.8 ccm Ferrolösung (bezw. 15 ccm)
0.4 $a$	—	—	7' 7"	309	—	35.6	50 ccm Wasser
0.5 $a$	8' 52"	8' 31"	8' 59"	343	32.4	40.4	50 ccm Kaliumoxalat
0.7 $a$	12' 49"	12' 32"	13' 5"	408	52.6	67.8	(33 in 100)
0.8 $a$	15' 1"	14' 48"	15' 17"	465	77.5	99.5	50 ccm Wasser 60 Touren = 54 Sek.

Bestimmung von  $c$ : 19.8 ccm absorbierten mit Kaliumoxalat 35.6 ccm bei 12.2° und 744 mm.

(S. Tabelle Nr. 9 u. 10, S. 409.)

Diese Versuche erforderten jedoch einen großen Aufwand von Zeit, Mühe und Geduld und mißlingen leicht, wenn das Geringste versäumt wird.

Wir haben deshalb, nachdem die Möglichkeit im Prinzip festgestellt war, uns nicht weiter damit abgegeben, sowohl weil es uns nicht lohnend genug schien, als auch weil es immerhin schwierig

<sup>1</sup> VAN'T HOFF, Etudes de dynamique chimiques. Amsterdam 1884, S. 60.

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

<sup>3</sup> Bei Nr. 8 trotz anderer Eisenkonzentration.



Oxalatversuche Nr. 9 u. 10.

$x$	Nr. 9 $t$	Nr. 10 $t$	$C_1 \cdot 10^4$ im Mittel	$C_2 \cdot 10^4$ im Mittel	Versuchsbedingungen
0	0	0	—	—	$c = a = 29.4$ ccm
0.1 $a$	2' 49"	2' 38"	171	13.9	747 mm
0.2 $a$	5' 26"	5' 7"	184	16.1	12.5°
0.3 $a$	8' 12"	8' 4"	190	17.8	19.8 ccm Ferrosulfat 50 ccm Wasser
0.4 $a$	11' 2"	11' 3"	201	20.5	
0.5 $a$	14' 7"	13' 52"	214	24.3	50 ccm Kaliumoxalat
0.7 $a$	—	20' 51"	251	38.1	50 ccm Wasser 60 Touren = 60 Sek.

Bestimmung von  $c$ : 19.8 ccm absorbierten mit Kaliumoxalat 30.0 ccm in 14.7° und 738 mm.

wesen sein würde, die Ausschaltung der nicht stimmenden Versuche von Willkür ganz frei zu halten. Die Feststellung von Konstanz oder Inkonzanz innerhalb eines und desselben Versuches scheint uns völlig zu genügen.

Bei allen Versuchen unter annähernd gleichen Bedingungen; die Größenordnung der Konstanten gleich; ihre numerischen Werte bewegen sich durchweg in zwei benachbarten Hundert-Interellen, soweit sie sich nicht noch mehr einander nähern. So zeigen auch die letzterwähnten Versuche Nr. 6—10 im grossen und ganzen dasselbe Bild wie die vorangehenden.

Wenngleich somit sicher gestellt ist, dass bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Ferrooxalat eine sehr grosse Beschleunigung stattfindet, so war doch mit dieser Thatsache allein vorerst wenig zuzufügen.

Auch ihre Ursache ist nicht ohne weiteres klar. Falls bei dieser Oxydation gasförmige Produkte durch Zerstörung von Oxalure entstanden, hätten sie die Absorption zu klein, also zu langsam erscheinen lassen. Palladiumchlorürpapier zeigte nach dem Ende des Versuches in das Gefäss gehängt, nur eine kaum erkennbare Inkelelfärbung.

Dagegen ergab eine genaue Prüfung, dass bei der Oxydation etwa 1—1.5 ccm zu viel absorbiert wurden. Dieser Mehrverbrauch ist jedoch viel zu klein, als dass er die Beschleunigung erklären vermöchte.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Übrigens sind die Oxalatversuche Nr. 3—10, wie dort bemerkt, auf und dieser empirischen Absorption berechnet.

Er ist aber vielleicht dadurch von Bedeutung, dafs das entstehende Alkalikarbonat die Hydrolyse des Ferrosalzes verändert. (Vergl. unten.)

Falls dieser Umstand in der That von Einfluss war, mußte die Beschleunigung verschwinden oder wenigstens zurücktreten, wenn man der Lösung von vornherein eine gröfsere Menge Alkali zusetzte, der gegenüber die Zunahme der Alkalität durch die Oxydation nicht in Betracht kommt.

Dieser Versuch läfst sich bei dem Oxalat nicht gut ausführen, weil Ferro- und Ferrioxalatlösung schon durch wenig, selbst schwaches Alkali gefällt werden.<sup>1</sup>

Dagegen verträgt weinsaures Eisenoxydul ziemlich viel Alkali, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Dieses Salz war umsomehr für den Versuch geeignet, als das ausgezeichnete Zeugnis von CLEMENS WINKLER<sup>2</sup> dafür bürgt, dafs hier keine gasförmigen Produkte bei der Oxydation entstehen. Ferner veranlafste uns eine Angabe von EDER,<sup>3</sup> es mit citronensaurem Eisenoxydul zu probieren.<sup>4</sup> Wenn man Ferrosulfat mit Trikaliumcitrat vermischt, so verträgt die Lösung allerdings nur wenig Kaliumhydroxyd, dagegen kann man ziemlich viel Soda hinzugeben, ohne sie zu fällen.

Tartratversuch Nr. 1.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a-x</i>	<i>C</i> <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup>	<i>C</i> <sub>2</sub> · 10 <sup>3</sup>	Versuchsbedingungen
0	0	19.0	—	—	<i>c</i> = 20.6 ccm
0.5	1.7	17.3	81.4	10.34	<i>b</i> = 1.6 ccm
1	3.0	16.0	74.6	9.87	<i>a</i> = 19.0 ccm
2	5.1	13.9	67.9	8.61	bei 763 mm
3	6.7	12.3	63.0	9.56	10.8°
4	8.1	10.9	60.3	9.78	
5	9.4	9.6	59.3	10.31	15 ccm Ferrolösung
6	10.7	8.3	60.0	11.31	55 ccm Wasser
7	11.9	7.1	61.1	12.60	50 ccm Tartratlösung <sup>5</sup>
8	13.2	5.8	64.4	14.97	50 ccm Wasser
9	14.4	4.6	68.4	18.31	60 Touren = 60 Sek.

10 ccm Ferrolösung verbrauchten 22.1 Permanganat (20.8 ccm Permanganat entwickelten 26.2 ccm Sauerstoff bei 15.2° und 757 mm).

<sup>1</sup> Die bei den obigen Versuchen resultierenden Lösungen waren klar. In einigen Fällen wurde nach längerem Stehen das Auftreten einer Trübung bemerkt.

<sup>2</sup> CLEMENS WINKLER, Technische Gasanalyse, S. 76, (1892).

<sup>3</sup> EDER, Wiener Monatsh. 1, 759.

<sup>4</sup> In der That konnten wir weder bei den Versuchen mit Weinsäure noch bei denjenigen mit Citronensäure auf Palladiumchlorür nicht die geringste Färbung beobachten.

<sup>5</sup> 72 g KOH, 56 g Weinsäure in 1000 ccm.

Tartratversuch Nr. 2.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	Versuchsbedingungen
0	0	18.85	—	—	Wie bei Nr. 1
0.5	2.4	16.45	118	15.5	
1	4.1	14.75	106	14.7	
2	6.8	12.05	97	15.0	
3	8.8	10.05	91	15.5	
4	10.6	8.25	89	17.0	
5	12.6	6.25	96	21.4	
6	14.2	4.65	101	27.0	
7	15.8	3.05	113	39.2	

Citratversuch Nr. 1.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	26.0	—	—	$c = 27.3$ ccm $b = 1.3$ ccm $a = 26.0$ ccm bei 767 mm $12.3^\circ$ <hr/> 20 ccm Ferrolösung 50 ccm Wasser 50 ccm Trikaliumcitrat (130 in 1000) 50 ccm Wasser mit einer Spur Kali ca. 60 Touren = 60 Sek.
1	1.5	24.5	258	23.5	
2.5	3.6	22.4	259	24.7	
3	4.4	21.6	268	26.1	
4	5.9	20.1	279	28.2	
5	7.3	18.7	286	30.0	
6	8.8	17.2	299	32.8	
7	10.4	15.6	317	36.6	
8	11.9	14.1	332	40.6	
9	13.3	12.7	346	44.8	
10	14.8	11.2	366	50.8	
11	16.2	9.8	385	57.8	
12	17.5	8.5	405	66.0	
14	20.2	6.0	455	92.7	

Bestimmung von  $c$ : wie bei Tartratversuch Nr. 1.

Citratversuch Nr. 2.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen	
0	0	26.6	—	—	$c = 27.3$ ccm wie bei Nr. 1	
1	0.9	25.7	150	13.2		$b = 0.7$ ccm
2	1.7	24.9	143	12.8		$a = 26.6$ ccm

Citratversuch Nr. 2 (Fortsetzung).

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
8	2.6	24.0	146	13.6	bei 767 mm
4	3.4	28.2	149	13.8	12.7°
5	4.35	22.25	155	14.7	
6	5.2	21.4	158	15.2	Sonst wie bei Nr. 1
7	6.05	20.55	160	15.8	
8	7.05	19.55	167	17.0	
9	7.9	18.7	170	17.7	
10	8.9	17.7	177	18.9	
11	9.8	16.8	181	19.5	
13	11.6	15.0	191	22.4	
15	13.3	13.3	201	25.1	
18.5	16.2	10.4	220	31.7	
20	17.35	9.25	229	35.3	

Citratversuch Nr. 3.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	19.0	—	—	$c = 20.15$ ccm wie bei Nr. 1
1	0.6	18.4	139	17.1	$b = 1.1$ ccm
2	1.1	17.9	129	16.1	$a = 19.08$ ccm
3	1.5	17.5	118	15.0	bei 766 mm
6	2.7	16.3	111	14.5	11.7°
9	3.75	15.3	106	14.3	
11	4.35	14.7	102	14.1	15 ccm Ferrolösung
15	5.6	13.4	101	14.6	65 ccm Wasser
19	6.8	12.2	101	15.3	50 ccm Soda (12 %) )
23	8.0	11.0	103	16.5	50 ccm Kaliumcitratlösung
27	9.1	9.9	104	17.8	60 Touren = 60 Sek.
36	11.2	7.8	107	20.8	
40	12.1	6.9	110	22.9	
48	13.8	5.2	117	28.8	
54	14.9	4.1	123	34.9	

Citratversuch Nr. 4.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	—	18.9	—	—	$c = 20.15$ ccm
1	0.8	18.1	188	23.4	$b = 1.25$ ccm
2	1.55	17.35	186	23.6	$a = 18.9$ ccm
3	2.15	16.75	175	22.6	bei 766 mm
5	3.25	15.65	164	22.0	11.5°
7	4.15	14.75	154	21.3	—
9	4.95	13.95	147	20.9	15 ccm Ferrolösung
13	6.50	12.4	141	21.3	65 ccm Wasser
16	7.45	11.45	136	21.5	50 ccm Kaliumcitrat
20	8.75	10.15	135	22.8	20 ccm Soda (12 %)
26	10.4	8.5	134	24.9	30 ccm Wasser
30	11.4	7.5	134	26.8	
35	12.4	6.5	132	28.8	
39	13.1	5.8	132	30.6	
44	13.85	5.05	131	33.0	
51	14.75	4.15	129	37.7	
61	15.8	3.1	129	44.2	

Citratversuch Nr. 5.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	24.9	—	—	$c = 26.4$ ccm
1	0.75	24.1	133	12.5	$b = 1.5$ ccm
2	1.35	23.5	121	11.6	$a = 24.9$ ccm
3	2.05	22.8	121	12.1	bei 770 mm
5	3.15	21.7	118	11.7	10.2°
7	4.15	20.7	113	11.5	20 ccm Ferrolösung
10	5.55	19.3	110	11.6	50 ccm Wasser
12	6.45	18.4	109	11.7	50 ccm Kaliumcitrat
14	7.45	17.4	111	12.3	20 ccm Soda (12 %)
17	8.75	16.1	111	12.9	30 ccm Wasser
19	9.55	15.3	111	13.2	72 Touren = 60 Sek.
21	10.25	14.6	111	13.4	

Bestimmung von  $c$ : 15 ccm Ferrolösung verbrauchten 32.6 ccm Permanganat (19.8 ccm Permanganat entwickelten mit  $H_2O_2$  24.2 ccm bei 14.8° u. 760 mm).

Citratversuch Nr. 6.

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	18.8	—	—	$c = 20.0$ ccm
1	0.75	18.05	177	22.1	$b = 1.2$ ccm
3	2.0	16.8	163	21.1	$a = 18.8$ ccm
5	3.1	15.7	157	21.0	bei 769 mm
7	4.0	14.8	148	21.0	12.0°
11	5.6	13.2	140	20.5	15 ccm Ferrolösung
14	6.7	12.1	137	21.0	65 ccm Wasser
16	7.35	11.45	135	21.3	50 ccm Kaliumcitrat
20	8.7	10.1	135	22.9	30 ccm Wasser
25	10.05	8.75	133	24.4	20 ccm Soda (12 %)
29	11.05	7.75	133	26.2	60 Touren = 60 Sek.
33	11.85	6.95	131	27.5	
37	12.65	6.15	131	29.3	
42	13.4	5.4	131	31.4	
46	14.1	4.7	130	34.7	

Bestimmung von  $c$ : vergl. Nr. 5.

Wie man sieht, ist die starke Beschleunigung, welche das Oxalat zeigte, hier nicht vorhanden. Die  $C_1$ -Werte zeigen bei der Citronensäure sogar eine leidliche Konstanz, aber zugleich einen „Gang“, und Konstanz ergibt sich anfangs auch für  $C_2$ ; erst wenn  $x$  einen gewissen Betrag erreicht hat, beginnt  $C_2$  zu steigen.

Hauptversuche.

Diese Wahrnehmungen weisen darauf hin, daß man es hier nicht mit einem einfachen Vorgang, sondern mit einem verwickelten Prozeß, nämlich einer „Reaktion mit Folgewirkungen“<sup>1</sup> zu thun hat. In einigen derartigen Fällen ist es gelungen, die Verhältnisse durch Rechnung aufzuklären. Hier führte der experimentelle Weg direkt zum Ziel.

Durch die gewonnenen Erfahrungen wurde die Aufmerksamkeit aufs neue auf die anfangs nicht so sehr beachtete Mehrabsorption, die auch beim Citrat und Tartrat und zwar noch stärker als beim Oxalat auftritt, gerichtet.

Die weitere Verfolgung dieser Beobachtungen führte dann zu dem wichtigen Ergebnis, daß bei der Oxydation der Ferrover-

<sup>1</sup> Vergl. OSTWALD, l. c. 277 und *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 243.

bindungen Sauerstoff aktiviert wird und zwar 1 Äquivalent auf 2 Äquivalente Gesamtverbrauch. Die genauere Feststellung dieser Thatsache ist in der folgenden Abhandlung niedergelegt.

Es handelte sich also nur darum, die Messung der Geschwindigkeit unter Bedingungen vorzunehmen, wo die Konzentrationsabnahme des Eisenoxyduls ausschliesslich durch den Angriff des molekularen nicht des hierbei erst entstehenden aktivierten oder Superoxydsauerstoffs erfolgt.

Dies geschah durch Anwendung eines Acceptors: arseniger Säure. Die Komponenten desselben sind so bemessen, dass beim Durchmischen eine klare Lösung entsteht, die auch am Schlusse der Operation völlig ungetrübt und durchsichtig ist.

Um den aktivierten Sauerstoff möglichst vollständig abzufangen, bedarf es ziemlich viel arseniger Säure (vergl. die folgende Abhandlung). Auch dann bleibt die Absorption etwas unter der aus dem Oxydulgehalt berechneten (gefunden z. B. 18 ccm statt 21). Der Berechnung wurde die theoretische „Doppelabsorption“ 2 c entsprechend 1 Atom Sauerstoff zu Grunde gelegt.<sup>1</sup>

Die Konstanz von  $C_1$  ist jetzt, wie die folgenden Tabellen zeigen, in der That eine befriedigende. Ferner hat die früher beobachtete gleichzeitige Konstanz von  $C_2$  nunmehr einer enormen Inkonstanz Platz gemacht.

$C_1$  schwankt um einen Mittelwert, zeigt also keinen Gang, während  $C_2$  ohne Unterbrechung von Anfang bis zu Ende steigt.

(S. Tabellen, S. 416—418.)

Wir glauben somit, sicher festgestellt zu haben, dass die Konzentrationsabnahme dieser Eisenoxydulverbindungen unter der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoffgas primär einer monomolekularen Reaktion entspricht.

#### Theoretisches.

Man könnte zunächst eine ähnliche Erklärung dieser Vorgänge versuchen wie bei dem Kobaltcyanür; dann müfste auch hier zuerst  $H_2O_2$  entstehen. Das Eisenoxydul besitzt ja die Fähigkeit, Wasser-

<sup>1</sup> Rechnet man mit der empirischen Absorption, so ist die Konstanz von  $C_1$  zwar nicht so gut wie in den mitgetheilten Tabellen, aber noch immer genügend. Insbesondere tritt der Gegensatz von  $C_1$  gegenüber dem enorm anwachsenden  $C_2$  auch dann in auffälligster Weise hervor.

**Acceptorversuch Nr. 1 (Weinsäure).**

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	15.9	—	—	$2c = 21.8$ ccm
1	1.0	14.9	282	42.2	$b = 5.9$ ccm in 4 Min.
2	2.0	13.9	292	45.3	$a = 15.9$ ccm
3	2.9	13.0	292	46.8	bei 748 mm
4	3.7	12.2	288	47.7	11.5°
5	4.5	11.4	289	49.7	—
6	5.2	10.7	287	50.9	10 ccm Ferrolösung
7	5.9	10.0	288	53.0	40 ccm Wasser
8	6.5	9.4	285	54.4	Acceptor:
9	7.1	8.8	285	56.4	100 ccm Kalitartrat (wie ob.)
10	7.7	8.2	285	59.1	20 g Arsenik
11	8.2	7.7	286	60.9	2 g KOH
12	8.7	7.2	287	63.3	60 Touren = 60 Sek.
13	9.1	6.8	284	64.7	
14	9.5	6.4	282	66.7	
15	9.8	6.1	277	67.4	
16	10.1	5.8	274	68.5	

Bestimmung von  $c$ : 10 ccm Ferrolösung verbrauchten 8.3 ccm Permanganat.  
 (10 ccm Permanganat entwickelten mit  $H_2O_2$  27.3 ccm bei 16.5° u. 740 mm)  
 (10 „ „ „ „  $H_2O_2$  26.9 „ „ 16.5° „ 740 „ )  
 (10 „ „ „ „  $H_2O_2$  26.9 „ „ 16.5° „ 740 „ )

**Acceptorversuch Nr. 2 (Weinsäure).**

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	16.3	—	—	$2c = 21.6$ ccm vgl. Nr. 1
1	0.7	15.6	191	27.5	$b = 5.3$ ccm in 5 Min.
2	1.4	14.9	195	28.8	$a = 16.3$ ccm
3	2.1	14.2	200	30.2	bei 757 mm
4	2.7	13.6	197	30.5	11.9°
5	3.35	12.95	200	31.7	—
6	4.0	12.3	204	33.3	Sonst wie bei Nr. 1
7	4.65	11.65	208	35.0	
8	5.2	11.1	209	35.9	
9	5.75	10.55	210	37.2	
10	6.2	10.1	208	37.7	
11	6.7	9.6	209	38.9	
13	7.5	8.8	206	40.2	
14	7.9	8.4	206	41.2	
15	8.25	8.5	204	41.9	
17	8.95	7.35	193	42.2	



**Acceptorversuch Nr. 3 (Weinsäure).**

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	13.4	—	—	2 c = 21.5 ccm vgl. Nr. 1 b = 8.1 ccm in 7 Min. a = 13.4 ccm bei 758 mm 11.7° ----- Sonst wie Nr. 1
1	0.9	12.5	302	58.7	
2	1.7	11.7	295	54.2	
3	2.5	10.9	299	57.1	
4	3.2	10.2	296	58.5	
5	3.9	9.5	299	61.3	
6	4.5	8.9	296	62.9	
7	5.1	8.3	297	65.5	
8	5.7	7.7	308	69.1	
9	6.2	7.2	300	71.4	
10	6.7	6.7	301	74.6	
11	7.2	6.2	304	78.9	
12	7.6	5.8	303	81.5	
14	8.3	5.1	303	85.7	
16	8.9	4.5	296	92.3	
18	9.3	4.1	286	94.0	

**Acceptorversuch Nr. 4 (Citronensäure).**

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	15.6	—	—	2 c = 21.8 ccm b = 6.2 ccm in 11 Min. a = 15.6 ccm bei 750 mm 11.0° ----- 10 ccm Ferrolösung 40 ccm Wasser Acceptor: 100 ccm Kaliumcitrat 20 g Arsenik 20 g $K_2CO_3$ 72 Touren = 60 Sek.
1	0.5	15.1	141	21.2	
2	1.05	14.55	151	23.2	
3	1.6	14.0	157	24.4	
4	2.2	13.4	165	26.3	
5	2.65	12.95	162	26.2	
6	3.1	12.5	160	26.5	
7	3.7	11.9	168	28.5	
8	4.15	11.45	168	29.0	
9	4.6	11.0	169	29.8	
12	6.0	9.6	176	33.4	
14	6.6	9.0	171	33.6	
17	7.5	8.1	167	34.9	
21	8.6	7.0	166	37.5	

Bestimmung von c: vgl. Acceptorversuch Nr. 1.

Acceptorversuch Nr. 5 (Citronensäure).

$t$	$x$	$a-x$	$C_1 \cdot 10^4$	$C_2 \cdot 10^4$	Versuchsbedingungen
0	0	15.8	—	—	$2c = 21.8$ ccm vgl. Nr. 1
1	0.8	15.0	226	33.8	$b = 6.0$ ccm in 7 Min.
2	1.6	14.2	232	35.7	$a = 15.8$ ccm
3	2.3	13.5	228	35.9	bei 750 mm
4	3.0	12.8	229	37.1	10.6°
5	3.65	12.15	228	38.0	Gemisch wie bei Nr. 1
6	4.3	11.5	230	39.5	60 Touren = 60 Sek.
7	4.9	10.9	230	40.7	
8	5.45	10.35	228	41.7	
9	6.0	9.8	230	43.1	
10	6.45	9.35	228	43.7	
11	6.9	8.9	227	44.6	
12	7.3	8.5	224	45.3	
16	8.65	7.15	215	47.9	

stoffatome an organische Substanzen wie Indigo anzulagern, was sich wohl schwerlich anders als durch eine Spaltung des Wassers erklären läßt. Diese Wasserstoffatome werden, wie wir gezeigt haben,<sup>1</sup> durch gasförmigen Sauerstoff quantitativ in der Form von  $H_2O_2$  abgespalten.

Der Gedanke drängt sich somit auf, daß sie auch ohne die vorherige Fixierung an Indigo direkt mit Sauerstoff reagieren sollten.

Eine solche Auffassung stößt jedoch auf die Schwierigkeit, daß bei der Autoxydation des Eisenoxyduls (vergl. die folgende Abhandlung) Wasserstoffsuperoxyd niemals beobachtet wurde, und daß sogar einiges gegen dessen Auftreten spricht.

Die Theorie von ENGLER, ebenso wie die von VAN'T HOFF und die neuerdings von HABER<sup>2</sup> aufgestellte Hypothese führen dagegen auf kompliziertere Reaktionsgleichungen. Allerdings könnte man dieselben vermeiden, etwa indem man die reagierenden Ferroteilchen als Komplexe mehrerer zweiwertiger Eisenatome ansieht.

Dies ist vielleicht möglich. Wir wissen ja noch gar nicht, was hier eigentlich mit dem Sauerstoff reagiert, ob das Ferroion, das undissoziierte Salz oder die hydrolytische Komponente. Für die

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 316, 318.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 34, 513.

letztgenannte Möglichkeit, daß die hydrolytische Komponente der reagierende Teil sei, liessen sich einige Wahrscheinlichkeitsgründe anführen: So die obigen Beobachtungen über die Beschleunigung bei der Oxydation des Oxalats. Ferner: Die elektrolytisch stark dissoziierten Ferrosalze oxydieren sich sehr langsam im Vergleich mit den Salzen schwacher Säuren. Alle Mittel, welche die Hydrolyse zurückdrängen (Zusatz von Säure — eine bekannte Laboratoriumserfahrung — Zusatz von Salzen mit gleicher Säure), erhöhen die Haltbarkeit solcher Lösungen. Endlich ist dasjenige Eisenoxydulsalz, in welchem die Komplexbildung eine sehr vollständige ist, — das Ferrocyankalium — gegen Sauerstoffgas außerordentlich beständig.

Andererseits ist jedoch nicht zu übersehen, daß gerade die stark komplexen organischen Ferrosalze sehr oxydabel sind.

Jedenfalls aber wird die theoretische Erklärung der Autoxydation sich mit den experimentellen Hauptthatsachen dieser Arbeit in irgend einer Weise abfinden müssen. —

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Das Verfahren soll auch auf andere Fälle von Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten angewendet werden.

*Göttingen, Chemisches Institut, April 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1901.

# Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul.

Von

W. MANCHOT.

(Unter Mitwirkung von F. GLASER.)

Bei den in der vorangehenden Arbeit erwähnten Vorversuchen zeigte sich, daß von einer bestimmten Menge Ferroxalat stets ein wenig mehr Sauerstoff absorbiert wurde, als nach dem Oxydulgehalt berechnet war. Dieses Plus, an sich nicht erheblich, ging gleichwohl über den möglichen Fehler weit hinaus. Es betrug auf 30 ccm Absorption ca. 1—1.5 ccm und wurde späterhin bei alkalischer Ferrotartrat- und Ferrocitratlösung noch größer gefunden (31 statt 28 und 30 statt 26 ccm Absorption).

Zugleich wurde festgestellt, daß schon kurz nach dem Zusammen-gießen von Ferrosulfat und neutraler, Phenolphthalein nicht färbender Kaliumoxalatlösung die Mischung beim Stehen an der Luft alkalische Reaktion annahm.

Zunächst glaubte ich die Erscheinung als eine gleichzeitige Oxydation der Oxalsäure ansehen zu sollen, die vielleicht durch katalytische Wirkung der Eisensalze beschleunigt werde. In ganz anderem Lichte erschien die Sache jedoch, als die folgende Beobachtung hinzukam:

Wenn die in einem Zuge sehr schnell erfolgende Oxydation, bei welcher der Mehrverbrauch auftrat, beendet war, wurde dann in einer sehr viel längeren Zeit — in Stunden gegenüber Minuten — keine weitere Absorption wahrgenommen. Die Erscheinung konnte daher nicht einfach neben der Eisenoxydation herlaufen, sondern mußte direkt mit ihr verknüpft sein, etwa indem das Kaliumoxalat hier als „Acceptor“<sup>1</sup> wirkte, d. h. einen kleinen Teil des bei der Oxydation vielleicht entstehenden aktivierten oder Superoxydsauer-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1097.

ffes wegging, während der gröfsere Teil des letzteren von noch handbarem Eisenoxydul verbraucht wurde oder wieder molekularen Sauerstoff zurückbildete.

Von dem Kaliumoxalat war ziemlich viel angewendet worden, während bei früheren Versuchen mit kleinen Mengen arseniger Säure solcher Mehrverbrauch nicht eingetreten war.<sup>1</sup>

Dies brachte mich auf den Gedanken, ob es nicht möglich wäre, durch Anwendung einer sehr grofsen Menge arseniger Säure den aktivierten Sauerstoff dem Acceptor quantitativ aufzuzwingen, weil dann die Eisenteilchen in dem Moment, wo sie Sauerstoff, sei es „aktivieren“, sei es aus primär gebildetem Superoxydspalten, von sehr vielen Acceptortheilchen umgeben sind, also viel häufiger mit einem solchen, als mit einem zweiten Ferroteilchen zusammenstofsen werden.

Diese Überlegung führte zum Ziele. Vermischt man — am besten in einer Sauerstoffatmosphäre — Eisenvitriolung mit Kalilauge, in der sehr viel arsenige Säure gelöst ist und schüttelt, so tritt die rotbraune Farbe des Hydroxyds erst dann auf, wenn fast das Doppelte der dem Uebergang von Oxydul in Oxyd entsprechenden Sauerstoffmenge verbraucht ist.

Um nun das Verhältnis von aktiviertem Sauerstoff zum Gesamtverbrauch und zum Eisenoxydul genau zu bestimmen, wurden die folgenden Versuche angestellt, da es vor der Hand nicht prinzipiell ausgeschlossen erscheint, dafs auch einmal ein anderes als das bisher beobachtete Aktivierungsverhältnis 1 : 2 auftreten sollte.<sup>2</sup>

Diese Messungen wurden durch die grofse Menge der anzuwendenden arsenigen Säure erschwert, weil die eigene Oxydation der letzteren für sich allein — auch ohne Gegenwart von Eisenoxydul — nicht ganz vernachlässigt werden darf.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1742. Bei Anwendung von Indigosulfure war allerdings ein Mehrverbrauch bemerkt, jedoch anders gedeutet worden.

Übrigens ist Indigosulfosäure zur Verwendung als Acceptor wenigstens in gröfserer Menge sehr ungeeignet. 3 g indigosulfosaures Natrium mit 25 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge (ca. 15 %) in Sauerstoff geschüttelt, gaben bei Raumtemperatur in 1 Minute 5.0 ccm Absorption, 2 g mit Luft in 2 Minuten 1 ccm.

<sup>2</sup> Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 248.

<sup>3</sup> Apparat siehe *Lieb. Ann.* **316**, 321.

Tabella I (10 ccm Ferrosulfatösung + 80 ccm Wasser).

Nr.	Acceptor	Schüttelzeit ab Beginn	Beob. Absorption ab Beginn	Eigene Oxydation des Arsenits		Gefundene Absorption korrigiert	für 1 O berechn. Absorption	Versuchstemperatur. Baromet.	Permanganat		Absorpt. mit $\text{Ba(OH)}_2$ in g
				pro 1 Min.	Korrektur				Verbrauch	Titer mg O pro 1 ccm	
1.	10g $\text{As}_2\text{O}_3$ 24g KOH 180g $\text{H}_2\text{O}$	Sauerstoff	ccm			ccm	ccm				0.01681
		2.5 Min.	26.4	1.4	4.2	22.9	25.4	10.1° 738 mm	—	—	
		3 "	27.1								
2.	10g $\text{As}_2\text{O}_3$ 86g KOH 100g $\text{H}_2\text{O}$	Luft	26.4			25.1	24.8	15.2° 736 mm	12.2	1.8090	—
		4 Min.	27.0	0.4	2.6						
		5 "	27.7								
		6 "	28.6								
		7 "	25.7								
3.	wie Nr. 2	Luft	26.1	0.8	2.4	24.3	25.8	15.1° 744 mm	11.8	1.4258	—
		8 "	26.4								
		8 "	26.7								
		Luft	23.6								
4.	wie Nr. 2	6 Min.	25.2								—
		Luft	21.8								
		7.5 "	25.2								
		8.5 "	26.1	0.3	3.1	23.7	24.9	14.8° 755 mm	11.6	1.4258	
		9.5 "	26.5								
10.5 "	26.8										

<sup>1</sup> Über die Gehaltsbestimmung mit Barytwasser siehe unten.

Die hierin liegende Unsicherheit ist durch häufige Wiederholung des Versuches beseitigt worden. Ich habe es aus diesem Grunde für richtig gehalten, eine grössere Anzahl solcher Analysen hier mitzuteilen.

Bei diesen ist jedesmal, nachdem die Hauptabsorption beendet war, noch weiter geschüttelt und die nun folgende Absorption für die nächsten Minuten bestimmt worden. Die so erhaltene Korrektur wurde unter Berücksichtigung der Gesamtschüttelzeit in Abzug gebracht.

Bei allen Versuchen bemerkt man eine in sehr kurzer Zeit auf einmal erfolgende grosse Absorption, die dann abbricht und in eine zweite viel langsamere übergeht. Letztere ist Eigenoxydation des Acceptors.

Das hier trotz der grossen Menge arseniger Säure noch verbleibende Defizit (vergl. Tabelle I) wird wohl hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben sein, dass sich ein wenig Eisenoxydul schon oxydiert, ehe völlige Durchmischung eingetreten ist.

Instruktiv ist die folgende Versuchsreihe, welche zeigt, dass sowohl bei Vermehrung der Eisenoxydulmenge einerseits, wie durch Verminderung der arsenigen Säure andererseits die Absorption heruntergeht. (Tab. II und III.)

Umgekehrt führte eine weitere Vermehrung des Arsenits schliesslich zu recht gut stimmenden Resultaten (Tab. IV). Dabei wird die Volumabnahme, welche auf Rechnung der arsenigen Säure zu setzen ist, freilich — gemäß einem bekannten Gesetz — noch beträchtlicher.

Da die benutzte Methode, die eigene Oxydation des Arsenits zu eliminieren, vielleicht zu unsicher genannt werden könnte, obgleich dieser Vorwurf, wenn man auf diese Messungen eingeübt ist, nach meiner Überzeugung nicht gerechtfertigt wäre, habe ich nach einem Mittel gesucht, diese Nebenreaktion zu verhindern.

МОНЕ giebt an,<sup>1</sup> dass mit Kaliumbikarbonat bereitete Arsenitlösungen absolute Titerbeständigkeit besitzen.

Kaliumbikarbonat liess sich hier nicht gut anwenden, weil beim Schütteln Fehler durch das von der arsenigen Säure ausgetriebene Kohlendioxyd zu befürchten waren. Indessen wird auch durch neutrales kohlensaures Alkali die Oxydation der arsenigen Säure

---

<sup>1</sup> Titrimethoden, S. 321, (5. Aufl., 1877); vergl. JОRISSEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 667.

Tabelle II (15 ccm Ferrosulfatlösung + 30 ccm Wasser).

Nr.	Acceptor	Schüttelzeit ab Beginn	Absorp- tion ab Beginn	Eigene Oxydation des Arsenits		Absorp- tion korrigiert	Absorp- tion für 1 O berechnet	Versuchs- temperatur Druck	Permanganat	
				pro 1 Min.	Korrektur				Ver- brauch	Titer mg O
1.	10 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 36 g KOH 100 g H <sub>2</sub> O	Luft				ccm	ccm			
		9 Min. 11 " Luft	35.6 36.2	0.3	3.3	32.9	40.7	12.5° 757 mm	16.75	1.632
2.	wie Nr. 1	12 Min. 14 "	35.7 36.0	0.15	2.1	33.9	40.8	13.1° 757 mm	16.7	1.632

Tabelle III (10 ccm Ferrosulfat + 30 ccm Wasser).

Nr.	Acceptor	Schüttelzeit	Ab- sorption	Eigene Oxydation des Arsenits		Ab- sorption korrigiert	Absorp- tion berechnet für 1 O	Versuchs- temperat. Druck	Permanganat		Absorp- tion mit Ba(OH) <sub>2</sub> in g
				pro 1 Min.	Korrektur				Ver- brauch	Titer mg O	
1.	7 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24 g KOH 130 g H <sub>2</sub> O	Sauerstoff				ccm	ccm				
		1 Min. 2 "	23.5 23.8	0.3	0.6	22.9	25.4	9.4° 744.5 mm	—	—	0.01631



Tabelle III (10 ccm Ferrosulfat + 30 ccm Wasser). Fortsetzung.

Nr.	Acceptor	Schüttelzeit	Ab- sorption ab Beginn	Eigene Oxydation des Arsenits		Ab- sorption korrigiert	Absorpt. berechnet für 1 O	Versuchs- temperat. Druck	Permanganat		Absorpt. mit Ba(OH) <sub>2</sub> in g
				pro 1 Min.	Korrektur				Ver- brauch	Titer mg O	
2.	7 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 36 g KOH 100 g H <sub>2</sub> O	Sauerstoff				ccm	ccm				0.0354
		1.1 Min.	23.3								
		2.1 "	24.6					8.1°			
		3.1 "	25.4	0.4	2.0	24.2	26.2	742 mm			
		4.1 "	25.8								
3.	5 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24 g KOH 100 g H <sub>2</sub> O	Sauerstoff									
		2 Min.	22.0	0.4	1.6	21.2	24.8	8.1°	12.9	0.00129	
		3 "	22.8					742 mm			
		4 "	22.8								
4.	4 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 g KOH 50 g H <sub>2</sub> O	Luft									
		2.5 Min.	22.9								
		3.5 "	22.9						10.7°	11.8	1.4258
		4.5 "	22.9			22.9	25.8	755 mm			
		Luft									
5.	2 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 g KOH 50 g H <sub>2</sub> O	Luft									
		3 Min.	19.7								
		4 "	20.0						11.9°	11.8	1.4258
		5 "	20.0			20.0	24.6	755 mm			
		Luft									
6.	0.5 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10 g KOH 50 g H <sub>2</sub> O	Luft	14.3								
		2—3 Min.	unveränd.			14.3	24.7	12.9°	11.8	1.4258	

Tabella IV.

Nr. 1 u. 2: 10 ccm Ferrosulfat + 30 ccm Wasser.  
 Nr. 3: 15 ccm Ferroulfat + 30 ccm Wasser.

Nr.	Acceptor	Schüttelzeit ab Beginn	Absorption ab Beginn	Eigene Oxidation des Arsenits		Absorption korrigiert	Absorption berechnet für 1 O	Versuchs- temperatur Druck	Absorption mit Ba(OH) <sub>2</sub> in g	
				pro 1 Min.	Korrektur					
1.	15 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 36 g KOH 100 g H <sub>2</sub> O	Sauerstoff								
		4 Min.	30.1			ccm	ccm	15.0°	0.01689	
		5 "	31.1					75.4 mm		
		6 "	32.1	1.1	8.8	25.9	25.5			
		7 "	33.3							
		8 "	34.5							
		Sauerstoff								
		4 Min.	80.8					15.9°		
5 "	82.3	1.3	7.8	25.6	25.6	75.4 mm				
6 "	33.4									
2.	wie Nr. 1	Sauerstoff							0.01689	
		4 Min.	80.8					15.9°		
		5 "	82.3	1.3	7.8	25.6	25.6	75.4 mm		
		6 "	33.4							
		Sauerstoff								
		4 Min.	40.0							12.6°
		5 "	41.5							75.9 mm
6 "	42.7	1.0	7.0	37.7	37.6					
7 "	48.8									
8 "	44.7									
3.	wie Nr. 1 mit 15 ccm FeSO <sub>4</sub>	Sauerstoff							0.025335	
		3 Min.	40.0					12.6°		
		4 "	41.5					75.9 mm		
		5 "	42.7	1.0	7.0	37.7	37.6			
		6 "	48.8							
		7 "	44.7							
		Sauerstoff								
		3 Min.	40.0							12.6°

so stark gehemmt, daß nach dem Ende der Eisenoxydation eine weitere Volumabnahme innerhalb der Versuchszeit nicht eintrat. Ebenso wirken Weinsäure und Citronensäure. Die Acceptorlösungen waren von ungebundener Kohlensäure durch Kochen befreit worden.

Tabelle V (10 ccm Ferrosulfat + 30 ccm Wasser).

Nr.	Acceptor	Absorption ccm	Berechnet für 1 O ccm	Temperatur Druck	Absorption mit Barytwasser in g
1.	15 g $As_2O_3$ 100 ccm ge- sättigte Soda	22.6	24.4	16.6° 741 mm	0.01577
2.	15 g $As_2O_3$ 93 g $K_2CO_3$ 150 g $H_2O$	21.1	23.0	15.3° 738 mm	0.01487
3.	15 g $As_2O_3$ 60 g $K_2CO_3$ 1.5 g KOH 100 g $H_2O$	20.4	22.3	15.2° 750 mm	0.01469
4.	30 g $As_2O_3$ 120 g $K_2CO_3$ 1 g KOH 150 g $H_2O$	20.8	22.4	15.3° 746.5 mm	0.01469

Konstanz nach 8—10 Minuten. — Sauerstoff.

Das kleine Defizit, welches die Bestimmungen der Tabelle V zeigen, scheint unvermeidlich, weil etwas Eisenoxydul gelöst und damit dessen Fähigkeit, selbst als Acceptor zu wirken, gesteigert wird. Dementsprechend ist, wenn man dem Arsenikacceptor Weinsäure oder Citronensäure zusetzt, wodurch völlige Lösung des Oxyduls eintritt, das Defizit noch etwas größer. Z. B. gaben:

10 ccm Ferrolösung mit 5 g Arsenik und 100 ccm einer Lösung von 7 g KOH, 5.6 g Weinsäure gaben nur 14.8 ccm Absorption statt der berechneten 22.0; desgl. mit 15 g Arsenik und 100 ccm einer Lösung von 9 g KOH, 5.6 g Weinsäure 17.0 ccm statt der berechneten 22.0.

Noch stärker als für das Oxydul ist dieses Lösungsvermögen des arsenigsauren Alkalis gegenüber Eisenoxyd. In den Versuchen der Tabelle V resultierte am Schluss der Operation eine völlig klare,

hellgelbgrün gefärbte Lösung. Diese Lösung verträgt viel Ätzkali, ohne daß Fällung eintritt, löst aber nur noch sehr wenig Eisenoxyd auf. Auch bei den Versuchen der Tabelle IV wurden am Schlusse klare Lösungen erhalten.<sup>1</sup>

Ich vermute deshalb, daß hier komplexe Salze der arsenigen Säure entstehen.

Auch die oben benutzte Thatsache, daß die Oxydation der arsenigen Säure durch Kohlensäure, Weinsäure, Citronensäure verhindert oder doch gehemmt wird, ist der Beachtung wert. Sie erinnert an die eigentümlichen Verzögerungen durch organische Substanzen, welche von BIGELOW (l. c.) bei der Oxydation des Natriumsulfits bemerkt wurden.<sup>2</sup>

Nach alledem kann ein Zweifel darüber nicht bestehen, daß bei der Oxydation der Ferroverbindungen das Verhältnis des aktivierten zu dem für die Bildung von Eisenoxyd verbrauchten Sauerstoff 1 : 1 ist. Andere Verhältnisse, welche man aus den Versuchen allenfalls ableiten könnte, etwa 9 : 10 oder 19 : 20, sind wegen ihrer Kompliziertheit nach allen bisherigen Erfahrungen äußerst unwahrscheinlich.

Für die Erklärung des Prozesses ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob hier Wasserstoffsperoxyd entsteht etwa analog wie beim Kobaltcyanür. Bisher ist mehr gegen als für eine solche Annahme zu sagen.

So giebt TRAUBE an, daß oxalsaures Kalium durch Wasserstoffsperoxyd selbst beim Kochen nicht angegriffen werde (vergl. dazu die eingangs erwähnten Beobachtungen).

Ferner ist auch bei Gegenwart von Barytwasser, welches sonst zur Isolierung von  $H_2O_2$  ausgezeichnete Dienste geleistet hat,<sup>3</sup> weder Wasserstoffsperoxyd noch ein Mehrverbrauch jemals von mir beobachtet worden — eine Thatsache, die schon früher

<sup>1</sup> Um die Auflösung des Oxyduls möglichst zu verhindern, wurde bei den Versuchen I—III sehr viel Kali zugesetzt. Die Bedeutung des Alkalis für die Oxydation der arsenigen Säure wird noch geprüft werden.

<sup>2</sup> Ich beabsichtige, die gestreiften Eigentümlichkeiten der arsenigen Säure weiter zu verfolgen.

<sup>3</sup> Vergl. MANCHOT, *Lieb. Ann.* 314, 183; 316, 318.

angegeben wurde und durch die nachfolgenden Belege bestätigt wird.

Ferrosulfatlösung wurde nach Zusatz von gesättigtem Barytwasser bis zur konstanten Einstellung geschüttelt.

- A) 20 ccm Ferrosulfat erforderten 18.5 ccm Permanganat (1 ccm = 0.001632 g O),  
 10 „ „ „ 9.3 „ „ (1 „ = 0.001632 g O).
- 20 ccm Ferrosulfat (Luft) absorbierten 22.4 ccm bei 12.2° und 753 mm,
  - 20 ccm Ferrosulfat (Sauerstoff) absorbierten 22.6 ccm bei 13.9° und 753 mm,
  - 15 ccm Ferrosulfat (Sauerstoff) absorbierten 17.2 ccm bei 14.4° und 753 mm.

	Sauerstoff in g		
berechnet für $\frac{1}{2}$ O	I.	II.	III.
nach Permanganat:	0.03019	—	0.02264
gefunden			
durch Absorption:	0.02997	0.0300	0.02278

B) 3.9593 g Eisendraht wurden in 500 ccm gelöst.

19.8 ccm dieser Lösung bedürfen also 0.02236 g O (für  $\frac{1}{2}$  O).

19.8 ccm verbrauchten 25.5 ccm Permanganat<sup>1</sup> (1 ccm = 0.087285 g O)  
 entspr. 0.02226 g O.

- 19.8 ccm dieser Lösung absorbierten (in Luft) 16.9 ccm bei 15.7° u. 759 mm
- 19.8 „ „ „ „ „ 16.8 „ „ 15.7° u. 759 mm.

	Sauerstoff in g	
berechnet für $\frac{1}{2}$ O	I.	II.
nach Permanganat:	0.02236	—
nach Eisengehalt:	0.02226	—
gefunden		
durch Absorption:	0.02243	0.02230

Wenn man hier entsprechend der ENGLER'schen Theorie der Autoxydation als primäres Produkt ein Superoxyd  $\text{FeO}_2$  annimmt, so läßt sich die letzterwähnte Thatsache teilweise dadurch erklären,<sup>1</sup> daß die noch nicht oxydierten Ferroteilchen den Superoxydsauerstoff der anderen wegnehmen. Unwahrscheinlich ist nur, daß dies so genau auskommen sollte, ohne daß ein Mehrverbrauch entsteht, da

<sup>1</sup> Eingestellt gegen MOHR'sches Salz.

<sup>2</sup> Ich möchte jedoch die Frage, ob hier intermediär Wasserstoffsuperoxyd auftritt, wegen der großen Vorsicht, die bei negativen Feststellungen auf diesem Gebiet nötig ist, noch nicht für experimentell erledigt erklären. Sie muß weiter geprüft werden. — Ein experimenteller Beitrag dazu liefse sich z. B. auch beschaffen, indem man das Reduktionspotential des Eisenoxyduls mit dem Potential vergliche, bei welchem Wasserstoff sich mit molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigt.

doch die einzelnen Moleküle des Niederschlages nur zum Teil in nahe Berührung miteinander geraten können.

Der Superoxydsauerstoff muß daher zu einem Teil in die Atmosphäre zurückkehren, eine Annahme, die nach der ENGLER'schen Theorie z. B. auch für die Ozonbildung beim Phosphor nicht zu umgehen ist.

Auch die Beobachtungen bei den Citrat- und Tartratversuchen ohne Acceptor der vorhergehenden Abhandlung, deuten auf einen derartigen Verlauf hin.

Die primäre Bildung eines Superoxyds  $\text{FeO}_2$  halte ich demnach für sehr wahrscheinlich.

Zum Schlusse möchte ich noch unter Hinweis auf die eingangs erwähnten Beobachtungen betonen, daß die von mir gefundene Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul keineswegs eine Erscheinung sein kann, die an eine Eigentümlichkeit der arsenigen Säure gebunden ist: Vielmehr muß sie überall eintreten, wo Eisenoxydul- oder auch Oxydverbindungen, die ja so leicht reduziert werden, zusammen mit empfindlicher, namentlich organischer Substanz molekularem Sauerstoff ausgesetzt sind. Daraus werden sich wohl manche der bisher rätselhaften katalytischen Wirkungen von Eisensalzen<sup>1</sup> erklären. Auch die große physiologische Bedeutung des Eisens wird vermutlich in Zusammenhang damit stehen; denn im Organismus sind die Eisenteilchen offenbar unter ähnlichen Verhältnissen, wie bei den obigen Versuchen: Eine verhältnismäßig kleine Menge Eisenverbindung befindet sich sehr fein verteilt zwischen einer sehr großen Menge empfindlicher — hier organischer — Materie, welche für den Superoxydsauerstoff als Acceptor wirken muß.

Ferner ist dieses Verhalten des Eisenoxyduls von einigem Interesse für die nähere Kenntnis der natürlichen Verwitterungsvorgänge, wie kaum nötig ist hervorzuheben.

<sup>1</sup> Vergl. JORISSEN u. REICHER, „Über den Einfluß von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen“, *Zeitschr. phys. Chem.* 31, 142 und die Litteratur ebenda.

### Sauerstoffaktivierung durch Chromoxydul.

Die hier am Eisen beobachtete Erscheinung wird wahrscheinlich noch bei manchen anderen Metalloxydulen nachgewiesen werden können. Versuche in dieser Richtung, z. B. mit dem Mangan, sind im Gange.

Ferner habe ich frühere Versuche mit Chromverbindungen wieder aufgenommen. Dieselben sind zwar noch nicht weit gekommen, da das Chromoxydul ein noch energischerer „Selbstacceptor“ ist, wie das Eisenoxydul; sie haben jedoch einen qualitativen Nachweis der Sauerstoffaktivierung unzweifelhaft erbracht: Wenn man bei der Darstellung von Chromoacetat das Oxydulsalz mit Alkohol auswäscht, der nicht durch Eis abgekühlt ist, und mit den Alkoholdämpfen Luft hindurchsaugt, so fängt die Masse bisweilen plötzlich an zu rauchen und verwandelt sich in wenigen Sekunden in Oxyd. Gleichzeitig tritt intensiver Aldehydgeruch auf.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Erscheinung ist hierbei besonders auffallend; die Aldehydbildung tritt selbstverständlich auch beim Schütteln von Chromoacetat mit Alkohol auf.

*Göttingen, Chemisches Institut, April 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1901.

## Cadmiumquadrantoxyd.

Von

S. TANATAR.

Von dem Suboxyde des Cadmiums wissen wir noch weniger, als vom Bleisuboxyde. Im Jahre 1837 hat MARCHAND<sup>1</sup> beim Erhitzen des Cadmiumoxalats ein grünes Pulver im Rückstande erhalten, das er nach einer einzigen Cadmiumbestimmung in der Substanz für ein Suboxyd von der Zusammensetzung  $Cd_2O$  hält. Es sind aber keine hinreichende Beweise für die Zusammensetzung angegeben, noch weniger dafür, daß es wirklich eine homogene Verbindung vorstellt und nicht etwa ein Gemisch von Metall und Oxyd. Wirklich hat VOGEL<sup>2</sup> im Jahre 1855 behauptet, daß auf die von MARCHAND angegebene Weise nur ein Gemenge entsteht, das aus Cadmiumoxyd und Cadmium besteht, welches letztere nach der Behandlung mit Essigsäure als grauer Rückstand bleibt. VOGEL behauptet weiter, daß bei je niedrigerer Temperatur das Cadmiumoxalat zersetzt wird, umso mehr Oxyd findet sich im Rückstande. Im Jahre 1890 haben MORSE und JONES<sup>3</sup> angegeben, daß bei der Behandlung von  $Cd_2Cl_2$  und anderen entsprechenden Haloidverbindungen des Cadmiums mit Wasser ein Cadmiumsuboxyd entsteht, haben aber nichts zur Kenntnis dieses Suboxyds beigetragen. Überhaupt kann man sagen, daß über Cadmiumsuboxyd nichts Sicheres bekannt und sogar dessen Existenz nicht festgestellt ist.

Indessen läßt sich ein Cadmiumsuboxyd von der Zusammensetzung  $Cd_2O$  leichter, sicherer und reiner bekommen als Bleisuboxyd. Es stellt ein schön grünes amorphes Pulver vor. Um es zu bekommen, muß man Cadmiumoxalat in einer Röhre, am besten in

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 38, 145.

<sup>2</sup> *Jahresber.* 1855.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1890, 627.



einem Verbrennungsofen, langsam erhitzen und die Zersetzung des Oxalats bei möglichst niedriger Temperatur bis zu Ende führen. Eine vorgelegte Waschflasche zeigt die Gasentwicklung an. Sobald das Oxalat sich zu zersetzen anfängt, muß man einen ziemlich raschen Strom trockener Kohlensäure darüber leiten, sonst bekommt man ein mit feinverteiltem Metall verunreinigtes Produkt. Nachdem das Oxalat vollständig zersetzt ist (das heißt beim Abstellen des Kohlensäurestroms keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist), mäßigt man den Kohlensäurestrom und schüttelt öfter das rückständige Pulver in der Röhre, damit es nicht stellenweise überhitzt wird. Man bekommt auf diese Weise ein grünes Pulver, das man in Kohlensäureatmosphäre sich erkalten läßt. Wird die Operation nicht sehr vorsichtig geleitet, besonders die Temperatur nicht niedrig genug gehalten, so bekommt man ein gelbbraunes Pulver, das wahrscheinlich das Produkt des Zerfalls des Suboxyds ist und aus Metall und Oxyd besteht. Dasselbe gelbbraune Pulver entsteht, wenn man fertiges Cadmiumsuboxyd im Kohlensäurestrom bis zum Schmelzpunkte des Cadmiums erhitzt.

Wie Bleisuboxyd zersetzt sich auch Cadmiumsuboxyd bei der Behandlung mit Säuren und Ammoniak in sich lösendes Cadmiumoxyd und metallisches Cadmium, das als ein feines, graues, sich nicht zusammenballendes Pulver hinterbleibt. In trockener Luft ist das Suboxyd beständig, Wasser wirkt darauf sehr langsam in der Kälte.

Die Analyse dieses Suboxyds habe ich teils ebenso ausgeführt wie die Analyse des Bleisuboxyds (s. diese Zeitschrift), teils indem das Suboxyd in Oxyd übergeführt wurde, was mit Hilfe der Salpetersäure geschehen muß, um die Verflüchtigung des Cadmiums zu vermeiden. Nach der ersten Methode habe ich gefunden, daß das Suboxyd (2—4 g) bei der Behandlung mit halbnormaler Schwefelsäure

$$72.03 \text{ — } 72.39 \text{ — } 72.30 \text{ — } 71.73\%$$

Cadmium hinterläßt, während  $\text{Cd}_2\text{O}$  bei der Reaktion



72.41% Metall geben soll. Bei der Behandlung mit Ammoniak habe ich einmal 73.14% Cadmium bekommen.

Nach der zweiten Methode habe ich gefunden, daß das Suboxyd mit einer Gewichtszunahme von

$$10.21 \text{ — } 10.12 \text{ — } 10.51\%$$

in Oxyd übergeht, während beim Übergange der Verbindung  $Cd_4O$  in Cadmiumoxyd theoretisch eine Gewichtszunahme von 10.34%, stattfinden soll.

Der experimentelle Beweis, daß dieses Suboxyd wirklich eine homogene Verbindung und nicht ein Gemisch vorstellt, ist, wie beim Bleisuboxyd, auf dem Prinzipie gegründet, daß zwischen der Verbindung und dem Gemische ein Unterschied im Energiegehalte vorhanden sein muß. Um diese Frage zu entscheiden habe ich die Wärmeentwicklung bestimmt, die bei der Reaktion des Suboxyds mit Säuren stattfindet. Dazu habe ich, wie bei allen meinen thermochemischen Arbeiten, BERTHELOT'S Calorimeter und seine thermochemische Methode gebraucht. Aus meinen Versuchen ergibt sich, daß 464 g Suboxyd ( $Cd_4O$  entsprechende Menge) bei der Behandlung im Calorimeter mit überschüssiger halbnormaler oder normaler Schwefelsäure

16.924 — 16.624 Calorien

entwickeln, während die Lösung von ein Mol Cadmiumoxyd in Schwefelsäure nach THOMSEN'S Messungen 23.800 Calorien entwickeln soll. Noch einen calorimetrischen Versuch habe ich mit halbnormaler Salzsäure ausgeführt. Aus diesem Versuche berechnet sich für die Reaktion des Suboxyds mit Salzsäure eine Wärmeentwicklung von

13.907 Calorien,

während die Neutralisationswärme des Cadmiumoxyds mit Salzsäure, nach demselben Autor, 20.300 Calorien beträgt.

Alle diese Versuche sind mit je 6—7 g Suboxyd ausgeführt, die im Calorimeter mit 500 ccm Säure zusammengebracht wurden. Die gefundenen Zahlen müssen etwas (um 1—2%) zu hoch ausgefallen sein, denn die Säuren wirken ein wenig auf das abgeschiedene feinverteilte Metall unter Wasserstoffentwicklung ein. Am Gange des Thermometers nach der Hauptreaktion ist das deutlich sichtbar. Doch ist die Zersetzung des Suboxyds in 3—4 Minuten vollständig, so daß die Korrekturen gut und sicher angebracht werden können. Nach jedem Versuche verdünnte ich gleich den Calorimeterinhalt auf das Dreifache und bestimmte zur Kontrolle das Gewicht des abgeschiedenen Metalls. Selbstverständlich machte es etwas (2—4%) weniger als 72% aus.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Zersetzung des Suboxyds

in Oxyd und Metall mit einem Wärmeverbrauche von beinahe sieben Calorien erfolgt. Die Bildungswärme des Suboxyds aus Metall und Oxyd beträgt also rund sieben Calorien — eine bedeutende Größe. Es stimmt damit überein, daß dieses Suboxyd ziemlich beständig ist und nur beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen in Oxyd übergeht. Salpetersäure oxydiert es momentan unter Entwicklung der roten Dämpfe der Stickoxyde. Es ist aber auch bei 0° nicht ohne Zersetzung in Säuren löslich: die entsprechenden Oxydulsalze existieren in der wässerigen Lösung auch kurze Zeit nicht. Cadmiumsuboxyd reduziert FEHLING'sche Lösung beim Kochen, sowie Chämäleonlösung. Das spezifische Gewicht des Suboxyds habe ich bei 19° zu

8.207 — 8.177

gefunden, während für Cadmium von meisten Forschern das spezifische Gewicht 8.7 bis 9.05 angegeben ist und für Cadmiumoxyd — 8.11 bis 8.18.

Wie erwähnt, verwandelt sich das grüne Cadmiumsuboxyd beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in ein gelbbraunes Pulver. Dabei schmilzt ein Teil des Cadmiums an die Röhre an, teils wird es verflüchtigt, teils vielleicht auch oxydiert durch Kohlensäure. Diese Substanz zeigt bei der Oxydation zu Cadmiumoxyd eine Gewichtszunahme von

9.72 — 9.0 — 9.15%

je nach den Darstellungs Umständen. Bei der Behandlung mit Säuren hinterläßt es

57.10 — 49.20 — 52.0%

Cadmium. Das spezifische Gewicht verschiedener Portionen schwankt auch beträchtlich: Ich habe

8.10 — 8.02 — 8.07 — 7.32

gefunden. Ich glaube, daß es ein Gemenge von Metall und Oxyd ist und nicht etwa eine verunreinigte isomere Modifikation des Suboxyds  $Cd_2O$  oder ein anderes. Quecksilber zieht daraus in der Kälte sehr wenig Metall aus. Aber aus einem Gemische dieser Substanz mit feinverteiltem Cadmium (das bei der Behandlung des Suboxyds mit Säuren hinterbleibt) läßt sich durch Quecksilber in der Kälte auch nicht viel mehr Cadmium ausziehen. Bei Versuchen in der Kälte aus trockenen Gemischen mit Quecksilber Metalle auszu ziehen habe

ich gefunden, daß es überhaupt mit den meisten Metallen eine schwere Aufgabe ist. Beim Erwärmen geht es leichter. Aber der Auszug des Metalls kann nicht als Beweis gelten, daß es in der Substanz präexistiert: Quecksilber kann (besonders in der Hitze) Verbindungen wie Suboxyde unter Lösung des Metalls zersetzen. Indessen haben fast alle Forscher zur Lösung der Frage, ob man Suboxyde oder Gemische unter den Händen hatte, die Behandlung solcher Substanzen mit Quecksilber angewandt. Die Unsicherheit dieser Methode hat mich bewogen ein anderes Kriterium aufzusuchen. Nach manchen Versuchen habe ich der thermochemischen Methode den Vorzug gegeben. Leider läßt sich auch diese Methode bei der gelbbraunen, beim Erhitzen des Cadmiumsuboxyds entstehenden Substanz nicht gut anwenden, weil das Cadmiumoxyd dieser Substanz in schwachen Säuren schwer löslich ist. Um eine rasche Lösung im Calorimeter zu bewirken, muß man so konzentrierte Lösungen anwenden, daß sie auch metallisches Cadmium beträchtlich angreifen, ohne es vollständig zu lösen. Dieser Umstand macht die Anwendung der Methode in diesem Falle unsicher.

Nächstens werde ich über ein Wismutsuboxyd berichten, das bei der Zersetzung des Wismutoxalats entsteht.

*Odessa, chem. Laboratorium der Neuruss. Universität, 18./31. März 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1901.

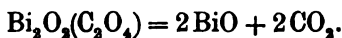
## Wismutsuboxyd.

Von

S. TANATAR.

Ein Suboxyd BiO (Wismutoxydul) hat SCHNEIDER durch Reduktion von Wismutoxyd mit Zinnoxidul<sup>1</sup> bekommen. Über die Eigenschaften dieser für Wismutoxydul gehaltenen Substanz liegen keine übereinstimmende Angaben vor. Nach VOGEL<sup>2</sup> oxydiert es sich feucht schnell zu Wismutoxyd, in trockenem Zustande verglimmt es an der Luft wie Zunder. Nach MUIR<sup>3</sup> oxydiert es sich schnell erst bei 180°. In der letzten Zeit haben sich VANINO und TREUBERT<sup>4</sup> mit diesem angeblichen Suboxyde beschäftigt. Diese Autoren verneinen die Existenz dieses Suboxyds und behaupten, daß es nur unreines mit Wismutoxyd gemengtes Wismutmetall ist. Also die Existenz auch dieses Suboxyds ist nicht festgestellt. Nach meinen Erfahrungen läßt sich auf die von SCHNEIDER angegebene Weise kaum eine homogene Substanz erhalten.

Es ist mir gelungen, das Wismutsuboxyd BiO auf eine andere Weise zu bekommen. Nämlich das basische Wismutoxalat  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)$  zerfällt beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und Wismutsuboxyd:



Es ist sehr schwer durch Behandlung des Magisterium Bismuthi mit oxalsaurem Ammonium ein salpetersäurefreies basisches Wismutoxalat zu bekommen. Ich stelle dieses Salz auf folgende Weise dar: Eine gewogene Menge (100 g) reinen Wismutoxyds

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 88, 55; *Journ. prakt. Chem.* [2] 58, 562.

<sup>2</sup> DAMMER, Handbuch, 2. Bd., 1. Tl., S. 228.

<sup>3</sup> Ebendasselbst.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 81, 1113; 82, 1072; *Journ. pr. Chem.* [2] 60, 524.

digeriere ich mit der heißen Lösung von etwas (5—6%) mehr als der berechneten Menge Oxalsäure, dampfe auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dicken Breies, sauge mittelst Pumpe ab und wasche einmal mit einem kleinen Volumen Wasser aus. Das bei 140° getrocknete Salz enthält gewöhnlich

$$14.19 - 13.93\% \text{ C}_2\text{O}_3,$$

während für das Salz  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)$  theoretisch 13.43%  $\text{C}_2\text{O}_3$  sich berechnen. Das Zersetzen dieses Salzes führe ich in einer Röhre auf dem Verbrennungsofen aus. Dabei ist es nicht nötig Kohlensäure darüber zu leiten, da bei der Zersetzung des Salzes kein Kohlenoxyd entsteht. Nur nach dem Aufhören der Gasentwicklung muß man das rückständige Suboxyd im Kohlensäurestrome erkalten lassen, damit es heiß nicht mit der Luft in Berührung kommt. Ich habe mich überzeugt, daß bei der Zersetzung des angewendeten Oxalats als gasförmiges Produkt hauptsächlich nur Kohlensäure auftritt. Einmal, z. B., enthielten 1000 ccm des bei der Operation gesammelten Gases 870 ccm Kohlensäure und nur 17 ccm Kohlenoxyd. Das Auftreten kleiner Mengen des letzten Gases schreibe ich dem Gehalte an normalem Oxalat des in Arbeit genommenen basischen Oxalats zu.

Das in der Röhre rückständige Wismutsuboxyd stellt ein feines schwarzes Pulver vor. Es ist trocken an der Luft beständig: 0.602 g des Suboxyds nahmen an der Luft unter einer geräumigen Glocke in 48 Stunden 0.008 g an Gewicht zu. Beim Erhitzen verglimmt es und geht in gelbes Wismutoxyd über. Unter Wasser zersetzt es sich sehr langsam, rascher in kochendem. Es reduziert beim Erwärmen die FEHLING'sche Lösung und Chamäleon. Das spezifische Gewicht dieses Suboxyds habe ich bei 19° zu

$$7.153 - 7.201$$

gefunden. Es ist von dem des Gemisches ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$ ) verschieden, da für ein solches Gemisch aus vorhandenen Daten über die spezifischen Gewichte der Komponente<sup>1</sup> die Zahl 8.653 sich berechnet.

Die Analyse dieses Suboxyds habe ich ebenso ausgeführt wie die des Bleisuboxyds, da, aus den bei dem letzten Suboxyde angeführten Gründen, die Überführung in Oxyd nicht zufriedenstellende Resultate giebt. Das Suboxyd enthält auch sehr häufig 0.6—0.9% Kohlensäure. Salzsäure zersetzt es sofort nach der Gleichung:



<sup>1</sup> Vergl. LANDOLT's Tabellen. Für Wismutoxyd ist die Zahl 8.15; für Wismut — 9.776, das Mittel aus den nahestehenden, genommen.

Metallisches Wismut fällt als feines schwarzes Pulver aus. Dieses Produkt der Zersetzung habe ich bestimmt und gefunden, dafs dabei

30.65 — 31.03 — 30.79 — 31.60 — 31.19%<sub>0</sub>

Wismut entstehen, während theoretisch 30.95%<sub>0</sub> entstehen sollen.

Dafs diese Substanz ein Suboxyd und nicht ein Gemisch ist, worin Oxyd und Metall präexistieren, geht aus folgenden thermochemischen Versuchen hervor. Die Reaktion des Suboxyds (7—10 g) mit zweifachnormaler Salzsäure (500 ccm) entwickelt soviel Wärme, dafs für die Bildung von 2 Mol BiCl<sub>3</sub>, nach der oben geschriebenen Gleichung, bei 16°, folgende Zahlen sich berechnen:

24.025 — 23.709 — 23.904; im Mittel 23.876 Cal.

Nach THOMSEN beträgt die Neutralisationswärme des Wismutoxyds mit 1 Mol Salzsäure 14.2 Cal., aber die Lösungswärme des Wismutoxyds in überschüssiger Salzsäure ist nicht direkt bestimmt. Daher habe ich diese Lösungswärme bestimmt. Dabei habe ich darauf Acht gegeben, dafs die Reaktion der Salzsäure auf Wismuthoxyd bei möglichst denselben Versuchsbedingungen und Verhältnissen sich vollziehe, wie bei den Versuchen mit Suboxyd. Nach meinen Versuchen beträgt die Lösungswärme eines Mols Wismutoxyd in überschüssiger zweifachnormaler Salzsäure im Mittel 35.630 Cal. Zwischen dem Gemische (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Bi) und der Verbindung (3BiO) besteht also ein Unterschied im Energiegehalte, der mit 11.814 Cal. bemessen wird. Die Bildungswärme von 3 Mol Suboxyd aus Wismutoxyd und Metall beträgt also 11.814 Cal.

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome über den Schmelzpunkt des Wismuts verwandelt sich dieses Suboxyd in ein graues, dem Ansehen nach einheitliches Pulver, das bei der Behandlung mit Salzsäure ebensoviel Wismut hinterläfst wie das Suboxyd. Doch ist dieses Pulver nichts anderes als ein Gemisch (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Bi), das in der Hitze aus Suboxyd nach der Gleichung



gebildet ist. Das beweist dessen thermochemisches Verhalten und der Umstand, dafs daraus in der Kälte durch Quecksilber viel Wismut ausgezogen wird. Kalorimetrische Versuche ergaben, dafs aus dieser Substanz 1 Mol Wismutoxyd in überschüssiger zweifachnormaler Salzsäure bei 16° mit einer Wärmeentwicklung von

36.160 Cal.

gelöst wird. Die Wärmetönung ist nahezu dieselbe wie bei der Lösung des freien Wismutoxyds, das, also, in dieser Substanz präexistiert. Damit stimmt auch deren spezifisches Gewicht überein, für das ich bei 19°

8.552

gefunden habe. Diese Zahl steht der für das Gemisch ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1\text{Bi}$ ) berechneten (8.653) ziemlich nahe.

Bei der ausgeprägten Ähnlichkeit des Wismuts mit Blei, war die Existenz noch eines, dem Bleisuboxyd entsprechenden, Suboxyds  $\text{Bi}_2\text{O}$  nicht unwahrscheinlich. Dieses Suboxyd könnte entstehen bei der Zersetzung des Oxalats von der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Daher habe ich dieses Oxalat ebenso dargestellt wie das Oxalat  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  und in der Hitze zersetzt. Es entwickelt sich Kohlensäure und bleibt ein schwarzes Pulver, das scheinbar und nach qualitativen chemischen Reaktionen von dem Suboxyde  $\text{BiO}$  sich gar nicht unterscheidet. Es hinterläßt bei Behandlung mit Salzsäure

62.05 — 62.60 — 61.75 %

Metall. Bei der Zersetzung des Suboxyds  $\text{Bi}_2\text{O}$  nach der Gleichung  $3\text{Bi}_2\text{O} + 6\text{HCl} = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{Bi}$  sollen 64.19% Metall hinterbleiben. Thermochemische Versuche geben Antwort darüber, ob diese Substanz ein Gemisch von Metall und Oxyd, oder ein Gemisch von Suboxyd  $\text{BiO}$  und Metall, oder ein selbständiges Suboxyd —  $\text{Bi}_2\text{O}$  ist. Meine Versuche ergaben für die Reaktionswärme von 1296 g Substanz ( $3\text{Bi}_2\text{O}$  entsprechend) mit überschüssiger zweifach-normaler Salzsäure bei 16°

25.216 — 25.606 Cal.

Zieht man in Betracht, daß die genommene Substanz um beinahe 2% mehr Wismutoxyd erzeugt, als der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}$  entspricht, und daß ein kleiner Fehler mit außerordentlich großer Zahl (1296) multipliziert wird, so muß man zum Schlusse kommen, daß 1 Mol Wismutoxyd aus dieser Substanz mit beinahe derselben Wärmeentwicklung gelöst wird, wie aus Wismutsuboxyd. Es ist also diese Substanz nicht ein Gemisch von Oxyd und Metall, nicht ein selbständiges Suboxyd (wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß die Bildungswärme der Suboxyde  $\text{BiO}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}$  zufällig nahezu dieselbe ist), sondern ein Gemisch des Suboxyds  $\text{BiO}$  mit Metall.



Das spezifische Gewicht dieses Gemisches habe ich bei 19° zu

8.356

gefunden. Es ist vom spezifischen Gewichte des Gemisches von Metall und Oxyd verschieden, aber ziemlich nahe dem berechneten spezifischen Gewichte des Gemisches ( $\text{BiO} + \text{Bi}$ ) = 8.478.

Bei der Fällung saurer Lösungen von Wismutnitrat mit oxalsaurem Ammonium entstehen Oxalate von wechselnder Zusammensetzung, bei deren Zersetzung Produkte bleiben, die mit Salzsäure behandelt bis 80% Metall hinterlassen. Wahrscheinlich sind es Gemische des Suboxyds mit Metall.

*Odessa, Chem. Laborat. d. Neuruss. Universität, 30. März  
12. April 1901.*

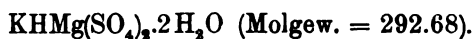
Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1901.

## Über ein saures Tripelsalz.

Von

W. MEYERHOFFER und F. G. COTTRELL.

Bei an anderer Stelle zu beschreibenden Versuchen über die Bildung des Langbeinites  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$  wurde auch probiert, denselben aus saurer Lösung zu gewinnen, indem Kalium- und Magnesiumsulfatlösungen mit  $HNO_3$ ,  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  versetzt wurden. Hierbei ergab sich, dafs oberhalb einer gewissen Säurekonzentration ein bisher unbekanntes Salz auskrystallisiert von der Formel



Beispielsweise wurden 30 g Leonit ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ) in 57 g 80% iger  $HNO_3$  bei Zimmertemperatur gelöst. Nach einiger Zeit hatte sich unter gelegentlichem Schütteln eine gröfsere Salzmenge ausgeschieden, die abfiltriert, zweimal mit absolutem Alkohol und mit Äther gewaschen, dann kurze Zeit bei  $60^\circ$  getrocknet folgende Zusammensetzung ergab:

Berechnet für $KHMg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ :	Gefunden:
$H_2SO_4$ 16.76 %	16.65 %
Mg 8.32 „	8.33 „
Fixa 70.94 „	70.94 „
$H_2O$ 12.30 „	12.6 „

Das Wasser wurde durch Glühen mit  $PbO$  bestimmt und vom Verlust das durch Zersetzung der  $H_2SO_4$  entstandene Wasser in Abrechnung gebracht.

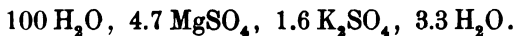
Dieses Salz, das man als Hydrolangbeinitesulfatdihydrat bezeichnen könnte, krystallisiert sehr leicht in wohlausgebildeten klaren, prismatischen, doppeltbrechenden Krystallen. Von Wasser werden sie sofort unter Schönitbildung ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ) zersetzt, unter

dem Mikroskop sieht man die Entstehung der Schönitplättchen sehr schön.

Was die Existenzbedingungen des Salzes anbelangt, so haben wir dieselben als für unsere Zwecke zu fernliegend nicht näher verfolgt. Es ist wohl wahrscheinlich, daß das Salz bei höherer Temperatur, die jedoch erst oberhalb 100° zu liegen scheint, eine Umwandlung in Langbeinit erfahren dürfte. Im übrigen ist das Existenzfeld des Salzes ein sehr ausgedehntes, da wir es sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 80° erhielten.

Immerhin haben wir wenigstens einen Punkt des Existenzgebietes bestimmt, schon um einer Forderung zu genügen, welche wir auch bei den meisten rein präparativ anorganischen Arbeiten als zu Recht bestehend erachten. Die Darstellung anorganischer Präparate wurde regelmäßig durch den Weg festgelegt, den der Darsteller genommen hat, während er den Einzelheiten des Endpunktes keine sonderliche Beachtung schenkte. In Wirklichkeit aber ist der letztere maßgebend, während der Weg in vielen Fällen mannigfach variiert werden kann. Die Mitteilung über die Zusammensetzung der Lösung — für solche gilt unsere Bemerkung — am Schlusse der Reaktion, wobei der neue Körper mit ihr in Berührung ist, ist zur Darstellung desselben, abgesehen von der Reinigung von der Mutterlauge, genügend, sie giebt uns eben einen Punkt des Existenzfeldes. Es wird gewiß in den meisten Fällen daneben angenehm sein, auch das direkte Rezept der Darstellung zu erhalten, namentlich was Reinigung des Körpers von der Mutterlauge anbelangt, aber unabhängig von diesen ja nicht immer genau zu befolgenden Vorschriften wird der spätere Forscher erst durch die Angabe des schließlichen Gleichgewichtszustandes.

Es wurden 30 g des sauren Salzes und 5 ccm H<sub>2</sub>O bei 25° unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen und hierauf die überstehende Lösung analysiert. Die (nur angenäherte) Analyse ergab



Diese Zusammensetzung erlaubt einen Rückschluss auf die Bodenkörper. Im Salze  $\text{KHMg}(\text{SO}_4)_2 = \text{K}_2\text{H}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_4$  ist

$$\text{K}_2 = \frac{\text{Mg}}{2} = \text{H}_2, \quad 1)$$

und

$$\text{Mg} - \text{K}_2 = \text{H}_2, \quad 2)$$

wo die Buchstaben nicht mehr die Elemente, sondern nur deren Mengen bedeuten, beispielsweise  $K_2$  die Anzahl der Doppelatome Kalium u. s. w.

Würde nun eine Lösung des sauren Salzes vorliegen, so müßten in derselben die beiden Verhältnisse 1 und 2 gewahrt geblieben sein. Dies ist nicht der Fall, die Gleichung 1) gilt nicht mehr, wohl aber ziemlich angenähert die Gleichung 2), da  $4.7 - 1.6 = 3.1$  statt der gefundenen 3.3. Schreiben wir diesen kleinen Unterschied analytischer Ungenauigkeit zu, so folgt aus dem Fortbestehen der zweiten Gleichung, daß aus der Lösung ein Körper ausgeschieden ist, dem  $Mg = K_2$  und  $H_2 = O$  ist, also Schönit oder Leonit. Mikroskopisch wurde hier auch Schönit als Bodenkörper gesehen. Wir haben demnach dadurch einen Punkt des Existenzfeldes des sauren Salzes und zwar, wenn wir das Analysenresultat ein wenig korrigieren.

Bodenkörper	Temperatur	Zusammensetzung der Lösung
$KHMg(SO_4)_2 + MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	25°	100 $H_2O$ . 4.8 $MgSO_4$ 100 $H_2O$ . 0.1.6 $MgSO_4$ 100 $H_2O$ . 0.3.2 $MgSO_4$

Diese Lösung kann daher als Mutterlauge zur Herstellung des gedachten Salzes dienen.

#### Zusammenfassung.

Es wurde das Hydrolangbeinitulfatdihydrat  $KHMg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  dargestellt und die Zusammensetzung der mit ihm und Schönit in Berührung befindlichen Lösung bei 25° ermittelt.

*Berlin-Wilmersdorf, Mai 1901.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Mai 1901.

# Sachregister und Autorenregister

zu den Bänden 25, 26, 27.

## Sachregister

L = Litteraturübersicht; B = Bücherbesprechung.

### A.

- Absorption von Wasserdämpfen durch chemische Verbindungen und die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei gleich- bzw. ungleichartigen Substanzen 26, 259 L.
- Absorptionsspektren, photographische Platten zur Aufnahme derselben 26, 270 L.
- Absorptionsvermögen s. Metallammoniakverbindungen.
- Acetylen, Einwirkung von reduziertem Nickel auf dasselbe 26, 206 L.  
— als Brenngas im chemischen Laboratorium 26, 208 L.
- Acetylenflamme 26, 264 L.
- Acetylenegasometer, Explosion eines solchen 25, 270 L.
- Acidimetrie, s. Indikatoren.  
— s. Kupfersulfat 26, 269 L.
- Acidimetrische Bestimmungen 25, 206 L.
- Ätzalkalienen. Chloralkalien 26, 264 L.
- Aktinium, ein neues radioaktives Element 25, 270 L.
- Alkalichloridlösungen, Elektrolyse derselben 25, 343 L.
- Alkalien s. Spektren 26, 264 L.
- Alkalierdmetalle s. Borate.
- Alkalihydroxyde s. Stickstoffjodid 26, 263 L.
- Alkalijodate, elektrische Leitvermögen von Lösungen derselben 26, 259 L.
- Alkalikupferkarbonate 27, 315 L.
- Alkalimetalle, Apparate zur elektrolytischen Abscheidung derselben aus Alkalichloridschmelzen 26, 269 L.
- Alkalimetallsalzlösungen s. Metallammoniakverbindungen.
- Alkalimetrie s. Indikatoren.
- Alkaliuranyldoppelrhodanide u. Chlorwasserstoffuranyllechlorid 27, 318 L.
- Alkohol, neue Farbenreaktion derselben 26, 205 L.
- Aluminate 25, 155.
- Aluminium 25, 416 L.  
— Bandenspektrum desselben 25, 416 L.  
— Einwirkung kaustischer Hydroxyde auf dasselbe 26, 266 L.  
— neue Apparate aus demselben für die chemische Industrie 26, 207 L.
- Aluminiumchlorid s. Ammoniak.
- Aluminiumhydroxyd, Bemerkungen 26, 204 L.
- Aluminiumverbindungen u. entsprechende Wasserstoffverbindungen, Darstellung derselben 25, 416 L.

Amalgame 25, 1.  
 — Destillation derselben u. Reinigung des Quecksilbers 25, 416 L.  
 Ammoniak, Beziehung desselben zu Salzen in wässriger Lösung 25, 270 L.  
 — Einwirkung auf Eisenchlorür und Eisenbromür 26, 267 L.  
 — flüssiges 25, 270 L.  
 — und Schwefeldioxyd, Reaktionsprodukte 25, 204 L.  
 — Verbindungen desselben mit Aluminiumchlorid 27, 317 L.  
 Ammoniakbasen, substituierte, über die Einwirkung derselben auf Zinksalzlösungen und eine neue Methode zur quantitativen Zinkbestimmung 26, 90.  
 Ammoniakchromosulfat 26, 206 L.  
 Ammoniakkobaltarseniate 26, 267 L.  
 Ammoniaknickelarseniate 26, 267 L.  
 Ammoniumamalgame 25, 430.  
 Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffes 26, 452 L.  
 Ammoniumerdalkaliphosphate 25, 347 L.  
 Ammoniumimidodisulfid 25, 415 L.  
 Ammoniumquecksilberjodid, Bildung desselben durch konz. Ammoniak u. Diammoniumquecksilberjodid 25, 271 L.  
 Ammoniumthiosulfat, Doppelverbindungen mit Silber- und Kupferhalogenüren 25, 103.  
 Ampèremeter 26, 270 L.  
 — Anwendung in der Elektrochemie 27, 319 L.  
 Analyse, Anleitung zur chemisch-technischen 27, 78 B.  
 — qualitative, s. Praktikum, chemisches.  
 Anhydrid, mariner, Bildung desselben 25, 271 L.  
 Anlage, elektrische, des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal 26, 167.  
 Anorganische Chemie, Lehrbuch derselben 26, 356 B.

Anorganische Chemie, Grundlinien der 26, 454 B.  
 — und physikalische Chemie 27, 201 L.  
 Antimon s. Arsen.  
 — s. Phosphor 26, 264 L.  
 — s. Phosphorjodid.  
 Antimonpentachlorid, Dissoziation 26, 126 L.  
 Antipoden, optische 25, 345 L.  
 — s. eutektische Kurven.  
 Aragonit und Calcit 25, 415 L.  
 Argon, Helium relative Effusionsgeschwindigkeiten 25, 205 L.  
 — Ein aus Cyan hergestelltes Gas, das mit Argon identisch zu sein scheint 25, 347 L.  
 — und Begleiter 27, 313 L.  
 Arsen, Umwandlung in Antimon 27, 314 L.  
 — Scheidung desselben 27, 314 L.  
 — Einwirkung auf Kupfer 27, 315 L.  
 — Einwirkung von Wasserstoff auf Sulfide desselben 26, 126 L.  
 — s. Phosphor 26, 264 L.  
 — s. Phosphorjodid.  
 Arsenige Säure, Verhalten gegen Permanganat 27, 318 L.  
 Arsenpentasulfid, Einwirkung von Natronlauge auf dasselbe 26, 126 L.  
 — Verhalten gegen kaustische Alkalien und alkalische Erden 25, 459.  
 — Einwirkung von Natriumäthylat u. Alkalien auf dasselbe 26, 322.  
 Arsensäure, jodometrische Bestimmung derselben 25, 227.  
 Asbest 25, 348 L.  
 Asymmetrie u. Vitalismus 25, 201 L.  
 Atomgewichte, Basis derselben. IV. Abhandlung 26, 186.  
 — Einheit derselben 27, 127.  
 — Grundzahl 25, 207 B.  
 — Tabelle der 26, 350 L.  
 — zweiter Bericht der Kommission 25, 341 L.  
 Atomeigenschaften, Additivität derselben 25, 468 L.  
 Auflösungs geschwindigkeit fester Körper 26, 259 L.

Autoxydation 25, 472 L; 26, 263 L.  
— Nachträge zu der zweiten Mitteilung über dieselbe 26, 268 L.

**B.**

Baryum, radioaktives 25, 271 L.  
— radioaktives, künstliches 26, 127 L.  
— radioaktives u. Polonium 25, 416 L.  
— radiumhaltiges, Atomgewicht 26, 127 L.  
Baryumnitrit 27, 341.  
Barymsuperoxyde 25, 271 L.  
Basen, organische, s. Metallfällungen.  
Berichtigung 25, 112, 405.  
Bildungswärme s. Eisennitrit 26, 453 L.  
Blei, metallisches, elektrolytische Ausfällung desselben aus Lösungen und die Bleischwammbildung 26, 452 L.  
— radioaktives und radioaktive seltene Erden 26, 265 L.  
— radioaktives 27, 316 L.  
— s. Gold 26, 265 L.  
— und Zink, Gleichgewicht derselben mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 25, 126.  
Bleiakkumulator, Beiträge zur Theorie desselben; Nachtrag 25, 203 L.  
— Gaspolarisation in demselben 25, 203 L; 25, 471 L.  
— Gaspolarisation darin 27, 316 L.  
— Temperaturkoeffizient desselben 25, 203 L.  
— Widerstand desselben 27, 319 L.  
Blei- und Cadmiumferrocyanide 26, 203 L.  
Bleisalze, Verhalten in Lösungen 26, 129.  
Bleischwammbildung s. Blei 26, 452 L.  
Bleiselenide u. Bleichlorselenide 25, 272 L.  
Bleisuboxyd 27, 308 L.  
Blondlot-Dusart'sche Verfahren ist dasselbe in gerichtlich-chemischen Fällen verlässlich? 26, 438.  
Bor, Atomgewicht 25, 416 L.

Borate des Magnesiumoxydes u. der Alkalierdmetalle 27, 315 L.  
Borax, Verhalten beim Destillieren mit Methylalkohol 26, 266 L.  
Borbromid siehe Phosphorchloride, Phosphorjodide und die Halogenverbindungen des Arsens u. Antimons.  
— s. Schwefelwasserstoff.  
Borsiliciumverbindungen  $\text{SiB}_3$  u.  $\text{SiB}_5$  26, 204 L.  
Brennmaterialien s. Heizvermögen 26, 269 L.  
Brennstoffe, chemische und kalorimetrische Untersuchung derselben 26, 269 L.  
— fossile, Apparat zur Bestimmung des Heizwertes derselben 25, 348 L.  
Briefwechsel von Jac. Berzelius und Gustav Magnus 25, 421 B.  
Brom, Dampfdichte bei hohen Temperaturen 25, 345 L.  
— und Jodverbindungen, Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf ihre Farbe 25, 346 L.  
— Refraktionskoeffizient u. Dispersion desselben 26, 262 L.  
— s. Jod.  
Bromgelatine, Veränderungen derselben im Lichte 25, 348 L.  
Bromwasserstoffgas, langsame Wirkung desselben auf Glas 26, 264 L.  
Bronzen aus Ephesus 25, 271 L.  
Bürette für genaue Gasanalysen 26, 208 L.  
Bürettenschwimmer 25, 206 L.

**C.**

Cadmium und Zink, Siedepunkte 26, 127 L.  
— und Bleiferrocyanide 26, 208 L.  
Cadmiumjodid, saures, Trihydrat desselben 26, 127 L.  
Cadmiumquadrantoxyd 27, 432.  
Cadmiumselenid 26, 265 L.  
Calcit und Aragonit 25, 415 L.  
Calciumamalgam 25, 425.

- Calciumcarbid, Reduktion durch dasselbe 26, 265 L.  
 — des Handels, Wertbestimmung 25, 206 L.  
 — zufällige Verunreinigung desselben 25, 271 L.  
 — reduzierende Wirkung desselben 25, 271 L.  
 — und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze 26, 265 L.  
 Calciumchromat, Löslichkeit 27, 315 L.  
 Calciumdioxid, wasserfreies, und seine Hydrate 25, 415 L.  
 Calciumperoxyhydrate 25, 415 L.  
 Carbonic Anhydride of the Atmosphere 25, 350 B.  
 Carborund 26, 264 L.  
 Cemente, hydraulische, Konstitution derselben 26, 126 L.  
 Cer, vierwertiges u. Thorium, Doppelnitrate derselben 26, 204 L.  
 — s. Hyperoxyde 26, 266 L.  
 Cerisulfate 25, 416 L.  
 Ceriterden 25, 272 L.  
 — Trennung aus Monazidsand 26, 266 L.  
 Cerium 27, 318 L.  
 — Doppelnitrate desselben 27, 359.  
 Ceroxalat, Zusammensetzung u. Bestimmung 26, 204 L.  
 Cer-, Zirkon- u. Thoriumsperoxyde 25, 378.  
 Chemie, Leitfaden derselben, insbesondere zum Gebrauche an landwirtschaftlichen Lehranstalten 27, 395 B.  
 — Repetitorium derselben 27, 80 B.  
 Chemische Arbeit, wirtschaftliche Bedeutung derselben 26, 459 B.  
 — über die praktische Bedeutung derselben 26, 458 B.  
 Chemische Kinetik homogener Systeme, allgemeinste Form der Gesetze derselben 26, 259 L.  
 Chemisches Praktikum 25, 418 B.  
 Chlor, Einwirkung auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln 26, 265 L.  
 — s. Wasserstoff.  
 — verflüssigtes 25, 471 L.  
 — Entladungspotential desselben 25, 344 L.  
 Chloralkalien, Löslichkeit in Ätzalkalien 26, 264 L.  
 Chlorate, Zersetzung derselben 26, 355 L.  
 Chlorcalcium, Elektrolyse desselben mit Rücksicht auf die Chloratbildung 26, 262 L.  
 Chlorheptoxyd 25, 345 L.  
 — s. Jod.  
 Chlorkalk, Bildung und Zusammensetzung desselben 27, 315 L.  
 Chlorknallgaskette, zur Thermodynamik derselben 26, 260 L.  
 Chlorverbindungen von Platingold und Zinn, Hydrolyse derselben 25, 272 L.  
 Chlorwasserstoffuranylchlorid s. Alkaliuranyldoppelchloride.  
 Chrom, periodische Erscheinungen bei der Auflösung desselben in Säuren 26, 268 L.  
 Chromdoppelsulfate, Darstellung derselben 25, 272 L.  
 Chromelement zur Gleichrichtung von Wechselströmen 26, 206 L.  
 Chromverbindungen u. Kobaltcyankalium, Verhalten gegen Sauerstoff 25, 417 L.  
 Chromsäure, elektrolytische Regeneration derselben und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen 26, 268 L.  
 — Natriumsalze derselben 27, 314 L.  
 Cobalt und Cersalze, Oxydation derselben in wässriger Lösung 25, 417 L.  
 Cuprichlorid, Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten 26, 128 L.  
 Cyanselenverbindungen 25, 346 L.



**D.**

- Dampfdruck von Lösungen von Salz in wässrigem Methylalkohol 26, 259 L.  
 — s. osmotischer Druck.  
 Dampfdrucke, Studien zur Theorie derselben 25, 202 L.  
 Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 25, 342 L; 25, 468 L; 26, 259 L.  
 Dämpfe, lösende Wirkung derselben 27, 199 L.  
 Daniellketten, pyrochemische 27, 152.  
 Diaphragmen s. Chromsäure 26, 268 L.  
 Didym, 25, 272 L.  
 Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten 26, 259 L.  
 Diffusion von Ionen in der Luft, die durch radioaktive Stoffe, ultraviolette Licht und Spitzenentladung erzeugt sind 26, 260 L.  
 — s. Gold 26, 265 L.  
 Dissoziation, Vorlesungsversuch 25, 348 L.  
 — elektrolytische, Vorlesungsversuche über dieselbe 26, 260 L.  
 — s. Polyjodide 26, 355 L.  
 — hydrolytische und elektrische Leitfähigkeit 27, 200 L.  
 Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte 26, 260 L.  
 Dissoziationsgrad starker Elektrolyte 26, 260 L.  
 — Berechnungsweise desselben bei starken Elektrolyten 27, 200 L.  
 Doppelsalze, Konstitution derselben und einige isomere Halogenverbindungen des Thalliums 26, 203 L.  
 — s. Leitfähigkeiten.  
 Drehung optisch-aktiver Verbindungen, Einfluss von Lösungsmitteln auf dieselbe 26, 258 L.

**E.**

- Effusionsgeschwindigkeiten, relative, von Argon, Helium und anderen Gasen 25, 205 L.  
 Eisen, zweiwertiges, Bestimmungsmethode 25, 326.  
 — Notiz über den Einfluss von Pyrit und anderen Sulfiden auf die Bestimmung des zweiwertigen Eisens 27, 125.  
 — und Nickel, elektrolytische Abscheidung aus Lösungen ihrer Sulfate 26, 266 L.  
 — und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre 26, 267 L.; 26, 204 L.  
 — — Krystallisation 26, 205 L.  
 Eisenbromür s. Ammoniak 26, 267 L.  
 Eisenchlorür s. Ammoniak 26, 267 L.  
 Eisen- u. Stahlerzeugung, direkte 26, 267 L.  
 Eisenhütten-Laboratorien, Leitfaden für dieselben 26, 460 B.  
 Eisennitrid, Bildungswärme u. Konstitution 26, 453 L.  
 Eisennitrid 26, 452 L.  
 Eisenoxydul, Bestimmung in Silikaten und Gesteinen; Einfluss des Pyrits 26, 123.  
 — s. Sauerstoffaktivierung.  
 Eisenpentacyanverbindungen 26, 205 L.  
 Eisenrhodanreaktion und Metaldoppelrhodanide 27, 280 L.  
 Eisenselenide 25, 417 L.  
 Elektroaffinität der Metalle 26, 94.  
 Elektroanalyse 25, 348 L.  
 — Einrichtungen zu derselben 26, 269 L.  
 Elektrochemie, Jahrbuch derselben 25, 422 B.  
 — 25, 420 B.  
 Elektrochemiker, über die Ausbildung desselben 26, 271 B.  
 Elektrochemische Beziehungen 25, 469 L.  
 Electorchimica, Prima nozioni fondamentali di 27, 202 B.

Elektrodenpotentiale 26, 260 L.  
Elektrolyse geschmolzener Salze,  
Ergebnis derselben 26, 261 L.  
— geschmolzener Salze, Demonstration  
zu derselben 26, 269 L.  
— s. Kupfersulfat.  
— von Metallsalzlösungen in organi-  
schen Lösungsmitteln 27, 199 L.  
— Nebenreaktionen bei derselben 26,  
262 L.  
— durch semipermeable Membranen  
25, 348 L.  
Elektrolyte, stark dissoziierte 25,  
348 L.  
Elektrolytische Abscheidung von  
Metallen aus nicht wässrigen Lö-  
sungsmitteln. 25, 469 L.  
Elektromotorische Kraft und os-  
motischer Druck 26, 260 L.  
— Kräfte, neue Brücke zur Bestim-  
mung derselben 25, 348 L.  
Elektromotorisches Verhalten  
von Stoffen mit mehreren Oxydations-  
stufen 25, 471 L.  
Elektrostriktion der Ionen in or-  
ganischen Lösungsmitteln 26, 258 L.  
Element, galvanisches 25, 470 L.  
Elemente, einige, Veränderung der  
chemischen Eigenschaften derselben  
durch Zufügung kleiner Mengen  
fremder Stoffe 26, 267 L.  
— periodisches System derselben 25,  
201 L.  
Entstehung des Lebens 25, 423 B.  
Erbium, 25, 272 L.  
Erdalkalicarbonate, Löslichkeit in  
kohlenstoffhaltigem Wasser 26, 265 L.  
Erdalkalimetalle s. Oxalonitrite.  
Erden, seltene, s. Wismut.  
— seltene, neue Fraktionierungsme-  
thode derselben 25, 272 L.  
— seltene radioaktive, s. Blei 26,  
265 L.  
— seltene, einige Spektren 26, 204 L.  
Erze s. Calciumcarbid 26, 265 L.  
Esterzersetzung, katalytische durch  
Metalle 25, 204 L.  
Eutektische Kurven bei Systemen

dreier Körper, von denen zwei op-  
tische Antipoden sind 27, 199 L.  
Explosionswellen 25, 344 L.

## F.

Farbenreaktion, neue, des Alkohols  
26, 205 L.  
Farbstoffe, natürliche 25, 421 B.  
Fermente, anorganische 27, 395 B.  
Ferrichlorid in organischen Lösungs-  
mitteln 26, 205 L.  
Ferrojodid 26, 205 L.  
Ferrosilicid,  $Fe_2Si$  u. sein Vorkom-  
men im künstlichen Ferrosilicium  
26, 267 L.  
Ferrosilicium s. Ferrosilicid 26,  
267 L.  
Feste Lösungen und isomorphe  
Mischungen 25, 468 L.  
Fluor et ses Composés 25, 421 B.  
— und seine Verbindungen 25, 422 B.  
Fluorüberursäure, Verbin-  
dungen derselben 26, 207 L.  
Flüssige Luft 25, 346 L.  
Flüssigkeitsgemische, binäre,  
Dampfdrucke derselben 26, 259 L.  
Fraktionierte Fällung von Neu-  
tralsalzen, Theorie derselben u. ihre  
Anwendung in der analytischen Che-  
mie 26, 207 L.

## G.

Gadolinium 26, 204 L.  
— s. Samarium 26, 452 L.  
Gase, elementare, elektromotorische  
Wirksamkeit derselben 25, 470 L.  
— flüchtigere der Atmosphäre s. Spek-  
trum.  
— Verbrennung derselben 27, 314 L.  
— Verflüssigung durch Selbstabküh-  
lung 25, 201 L.  
— Zähigkeit derselben in ihrer Ab-  
hängigkeit von der Temperatur 26,  
258 L.  
Gasgemenge, explosive 27, 319 L.

Gasgemische, Verflüssigung derselben 26, 355 L.  
Gasglühstrümpfe, über die Theorie derselben 26, 266 L.  
Gasometrische Methode von Oettel, Bemerkungen über dieselbe 26, 261 L.  
Gaspolarisation im Bleiakкумуляator 25, 471 L.  
— s. Bleiakкумуляator.  
Gasübersättigungen chemischer u. physikalischer Natur, Unterscheidung derselben 26, 259 L.  
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare 25, 342 L.  
Geissler s. Kaliapparat.  
Gewichtssätze, Veränderungen derselben 25, 206 L.  
Glas s. Bromwasserstoffgas 26, 264 L.  
Glashahn mit Universalquecksilberdichtung 27, 319 L.  
Gleichgewicht, chemisches, Vorlesungsversuche über dasselbe 26, 260 L.  
— chemischer Systeme 27, 199 L.  
— zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles 26, 361.  
— Gesetze des chemischen Gleichgewichts für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand 27, 393 B.  
— s. Reaktionsgeschwindigkeit.  
Glühkörper, Auer'scher, und käufliches Thoriumnitrat, Untersuchung derselben 26, 204 L.  
— elektrolytische, einiges über das Verhalten derselben 26, 354 L.  
Gold, Diffusion in festem Blei 26, 265 L.  
— Krystallisation 26, 203 L.  
— über den Schmelzpunkt desselben 27, 316 L.  
Goochtiiegel, verbesserter 26, 207 L.  
Graphit 26, 126 L.  
Grundriffs der allgemeinen Chemie 25, 351 B.

## H.

Halogene, spezifische Gewichte beim Siedepunkt 26, 262 L.

Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe 25, 189.  
Handelsplatin, Ursache des Gewichtsverlustes desselben beim Erhitzen unter gewissen Bedingungen 26, 203 L.  
Härte der einfachen Körper 25, 201 L.  
— des Wassers, eine praktische Methode zur Bestimmung derselben 23, 269 L.  
— permanente u. gesante, des Wassers, beste Methode zur Bestimmung derselben 26, 269 L.  
Härten, Einfluß desselben auf den Verbindungszustand der Elemente aufser Kohlenstoff 26, 204 L.  
Heizvermögen fester Brennmaterialien, Untersuchung über die Methode von Berthier zur Bestimmung desselben 26, 269 L.  
Helium, Argon, relative Effusionsgeschwindigkeiten 25, 205 L.  
Hydratationsreaktionen, einige 26, 265 L.  
Hydrazin, Umwandlung der untersalpitrigen Säure in dasselbe 26, 125 R.  
Hydrolyse von Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn 25, 272 L.  
Hydrolysen, nichtumkehrbare, Stabilität derselben 25, 203 L.  
Hydrolytische Dissoziation, Bestimmungen derselben mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit 25, 469 L.  
Hydrotitrimetrische Methode 25, 206 L.  
Hydroxyamidossulfat, Zersetzung durch Kupfersulfat 26, 126 L.  
Hydroxyde, kaustische s. Aluminium 26, 266 L.  
Hydroxylamin, Darstellung 25, 346 L.  
— Verbindungen mit Platin, Bemerkungen 26, 203 L.  
Hyperborate 25, 265.  
— zur Kenntnis derselben 26, 451.  
Hyperoxyde des Zirkoniums, Cers und Thoriums, Thermochemische Untersuchungen 26, 266 L.

Hypochlorite, Elektrolyse konzentrierter Lösungen derselben 25, 471 L.

### L

Indikatoren, Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen 27, 138.

— der Acidimetrie und Alkalimetrie 27, 394 B.

Indium, seine Stellung in der Reihe der Elemente 27, 318 L.

Jod u. Brom, Verhalten gegen Chlorheptoxyd und Perchlorsäure 27, 312 L.

— und Bromverbindungen, Wirkung sehr niederer Temperaturen auf ihre Farbe 25, 346 L.

— s. Persulfate.

Jodide und Jodwasserstoff, Einwirkung auf schweflige Säure 25, 346 L.

Jodkalium s. Quecksilberjodid.

Jodsäure, Darstellung 27, 312 L.

Jodstickstoff zur Kenntnis desselben 26, 263 L.

— Einwirkung reduzierender Agentien auf denselben 25, 347 L.

Jodwasserstoff u. Silber 25, 344 L.

Ionenbewegung, Modell zu derselben 26, 270 L.; 26, 208 L.

Ionengeschwindigkeiten, neue Methode zur Messung derselben 27, 200 L.

Ionisationsgrad, Beziehungen desselben zu dem Geschmacke bei sauren Salzen 25, 469 L.

Jons et l'Électrolyse, la Théorie des 26, 360 B.

Isohydriche Lösungen 25, 345 L.

Isomorphe Mischungen und feste Lösungen 25, 468 L.

Isomorphie s. Wismut.

### K

Kadmiumelement, Weston'sches, Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen 26, 269 L.

Kaliapparat, Geissler'scher 27, 319 L.  
Kalibrierung einer Glasröhre und einige Kompressibilitätskoeffizienten 25, 206 L.

Kalium, Bestimmung mittels Überchlorsäure 27, 319 L.

— u. Natrium, Amalgame 26, 126 L.

Kaliumammonium und Natriumammonium, Einwirkung auf Metalloide 26, 126 L.

Kaliumchlorat, Bildung durch Elektrolyse 25, 345 L.

Kaliumdichromat, Einwirkung auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure 26, 268 L.

Kaliumjodid s. Kaliumdichromat 26, 268 L.

Kaliumnatriumsulfite, isomere 25, 204 L.

Kalksalze in Organgeweben, Nachweis 25, 206 L.

Kalomel, angebliche Flüchtigkeit desselben bei einer Temperatur von 37° 26, 265 L.

Kalorimeter neues, für Kohle 26, 269 L.

Katalyse, chemische, zur Theorie derselben 26, 262 L.

— u. chemische Energie 26, 262 L.

Kathodenstrahlen, Einwirkung derselben auf radioaktive Substanzen 27, 316 L.

Kieselsäure, geschmolzene Ausdehnung derselben 25, 415 L.

— geschmolzene, Durchlässigkeit für Wasserstoff 25, 415 L.

— geschmolzene, Widerstandsfähigkeit derselben gegen plötzliche Temperaturveränderungen 25, 347 L.

Kobalt, zur qualitativen Nachweisung desselben nach Vogel 26, 108.

— Oxyde desselben 27, 81 L.

— und Nickel, Trennung mittels Persulfaten 25, 196.

— — qualitative Trennung 25, 323.

Kobaltocyankalium u. Chromoverbindungen, Verhalten gegen Sauerstoff 25, 417 L.

Kobaltperoxyd, Formel von demselben 26, 267 L.  
 Kobaltselenide 26, 267 L.  
 Kobaltsulfid 27, 390.  
 Kohle als Elektrodenmaterial, über die Anforderungen, welche an dieselben zu stellen sind 26, 269 L.  
 — s. Kalorimeter 26, 269 L.  
 Kohlenoxyd s. Sauerstoff 26, 264 L.  
 — s. Silber.  
 Kohlenoxydvergiftung 26, 352 B.  
 Kolloidale Lösungen 25, 342 L.  
 — — Dissoziation in denselben 25, 469 L.  
 — — s. Pseudolösungen 26, 354 L.  
 — Metalllösungen, Natur derselben 25, 201 L.  
 Kompressibilitätskoeffizienten. 25, 206 L.  
 Konstitution s. Eisennitrat 26, 453 L.  
 Kryoskopische Untersuchungen 26, 258 L.  
 Krypton 26, 126 L.  
 Kupfer, die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung desselben bei Gegenwart von Schwefelsäure 26, 273.  
 — Polysulfide desselben 25, 407.  
 — volumetrische Bestimmung als Oxalat und eine Methode zur Trennung desselben von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink 26, 111.  
 — s. Arsen 27, 315 L.  
 Kupfer und Silber, Doppelsalze mit Alkalisulfiten u. Doppelsulfiten 25, 72.  
 Kupfer- und Silberhalogenüre, Doppelverbindungen mit Ammoniumthiosulfat 25, 103.  
 Kupferjodür, spezifisches Gewicht desselben 27, 308 L.  
 Kupferselenide 26, 452 L.  
 Kupfersulfat, Elektrolyse desselben, als Grundlage der Acidimetrie 26, 269 L.  
 — und Schwefelsäure, Änderung der Konzentration derselben an den Elektroden bei Elektrolyse 27, 201 L.  
 Kupferzinklegierungen, Einwirkung auf Salpetersäure 26, 128 L.

L.

Laboratoriumsofen, kleiner 27, 319 L.  
 Legierungen der Goldkupferreihe, gewisse Eigenschaften derselben 26, 265 L.  
 — von Blei und Zinn 25, 113.  
 — von Eisen und Nickel 25, 417 L.  
 Lehrbuch der anorganischen Chemie 25, 419 B.  
 Leitfähigkeit, elektrische, Bestimmung derselben mit Gleichstromelementen 25, 344 L.  
 — elektrische, in flüssigem Ammoniak 25, 202 L.  
 — von Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure 25, 203 L.  
 — elektrische, von geprefsten Pulvern 25, 469 L.  
 — s. hydrolytische Dissoziation.  
 Leitfähigkeiten einiger Doppelsalze im Vergleich mit den Leitfähigkeiten von Gemischen ihrer Komponenten 27, 199 L.  
 Leitvermögen, elektrisches, von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung desselben 26, 259 L.  
 — von Elektrolyten, Einfluss von Nicht-elektrolyten auf dasselbe 25, 332.  
 Letters of Faraday and Schoenbein 25, 208 B.  
 Lithiumbromid, Verbindungen mit Ammoniakgas 25, 415 L.  
 Lithiumperoxyd 25, 415 L.  
 Löslichkeit, Änderung derselben durch Salze 25, 202 L.  
 — s. Erdalkalikarbonate 26, 265 L.  
 — bei Elektrolyten, Beziehungen zwischen derselben und Lösungswärme 26, 259 L.  
 — gemischter Salze mit gleichnamigem Ion 25, 203 L.  
 — s. Calciumchromat.  
 — s. Chromsäure.  
 — s. Natriumsalze.  
 Lösungen, anorganische, nur teilweise mischbare 25, 202 L.

Lösungen, feste, in einem Gemisch dreier Substanzen 26, 355 L.  
 — feste, von Gemischen aus drei Stoffen 26, 259 L.  
 — Untersuchungen über dieselben 27, 199 L.  
 — verdünnte, Beitrag zum Studium derselben 26, 354 L.  
 Lösungsdruck, elektrolytischer, über einen Versuch zur Demonstration desselben 26, 260 L.  
 — elektrolytischer, Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeld zu demselben 26, 260 L.  
 — elektrolytischer, Antwort auf die Kritik des Herrn F. Krüger 26, 260 L.  
 Lösungs- und Ionisierungsmittel, anorganische 25, 209.  
 Lösungspunkt, kritischer, Einfluss des Druckes auf denselben 25, 272 L.  
 Lösungswärme, Beziehungen zwischen derselben und Löslichkeit bei Elektrolyten 26, 259 L.  
 Luft, flüssige, Veränderung der Zusammensetzung derselben beim Verdampfen 25, 471 L.

**M.**

Magnesium, quantitative Bestimmung durch organische Basen 26, 347.  
 Magnesiumnitrid, Bildung desselben durch Erhitzen von Magnesium an der Luft 27, 315 L.  
 Magnesiumoxyd s. Borate.  
 Magnesiumsalzlösungen, Verhalten bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck 26, 127 L.  
 Manganfluorür 25, 272 L.  
 Manganjodür, Hydrate desselben 26, 206 L.  
 — und Quecksilberjodid, Hexahydrat des Doppelsalzes derselben 27, 318 L.  
 Mangansalze, Verhalten an der Anode 26, 267 L.  
 Manganselenid 25, 272 L.  
 Mangansulfat, Löslichkeit 26, 267 L.  
 Manganverbindungen, Untersuchungen über dieselben 27, 321.

Manostat 25, 348 L.  
 Merckurochlorid und Quecksilber-Dampfdichten 25, 271 L.  
 Merckurosulfat und Wasser 25, 416 L.  
 Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung 27, 313 L.  
 — Natur derselben 26, 264 L.  
 Metalle, spezifische Wärme u. deren Beziehung zum Atomgewicht 25, 201 L.  
 — Verbindungswärme bei der Bildung von Legierungen 25, 272 L.  
 Metallfällungen, quantitative, durch organische Basen 27, 310 L.  
 Metallgemische, elektrolytische Abscheidung derselben 26, 205 L.  
 Metallhydroxyde, Stärke einiger derselben 25, 469 L.  
 Metalljodide und Schwefeldioxyd 25, 204 L.  
 Metalllösungen, kolloidale, Natur derselben 25, 201 L.  
 — kolloidale 25, 468 L.  
 Metalloxyde s. Calciumcarbid 26, 265 L.  
 Metallperchloride 25, 345 L.  
 Metathoroxchlorid und Metathorsäure 27, 41.  
 Methylalkohol s. Borax 26, 266 L.  
 Mischkrystalle, hydratierte, Löslichkeit derselben 25, 342 L.  
 Mitscherlich'sche und Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen 25, 326.  
 Moduln, Gesetz derselben; Thermochemische Moduln 26, 258 L.  
 Molekulargewicht, Apparat zur Bestimmung desselben nach der Siedemethode 25, 206 L.  
 Molekulargewichtsbestimmung 25, 201 L.  
 Molybdän, metallisches, Darstellung desselben und des blauen Molybdänoxyds 26, 206 L.  
 — und seine Oxyde, Einwirkungen von Wasserdampf und von Mischungen von Wasserstoff und Wasserdampf auf dieselbe 26, 453 L.

Molybdänblau 27, 318 L.  
 Molybdänlegierungen s. Wolfram.  
 Molybdänoxid, blaues, Darstellung desselben und des metallischen Molybdäns 26, 206 L.  
 — blaues 26, 206 L.  
 Molybdänpentachlorid 27, 318 L.  
 Molybdänsäure 27, 318 L.  
 Molybdänsemipentoxid 27, 318 L.  
 Monazitsand s. Ceriterden 26, 266 L.  
 Monocalciumaluminat,  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ , kristallisiertes 26, 265 L.  
 Monotrop-dimorphe Körper 25, 345 L.

### N.

Natrium und Kalium, Amalgame 26, 126 L.  
 Natriumammonium und Kaliumammonium, Einwirkung auf einige Metalloide 26, 126 L.  
 Natriumchlorid, Elektrolyse desselben 25, 204 L.  
 Natriumdioxyd, Eigenschaften desselben 27, 314 L.  
 Natriumhypophosphit, Einwirkung auf korrosives Sublimat 26, 265 L.  
 Natriumkobaltdinitrit, Darstellung und Anwendung zum Nachweis von Kalium 26, 206 L.  
 Natriumsalze zweibasischer Säuren 27, 315 L.  
 Natriumsuperoxyd, Eigenschaften und Darstellung 27, 314 L.  
 Natriumwolframat 25, 272 L.  
 Neodym- u. Praseodymnitride, über Existenz derselben 26, 266 L.  
 — u. Praseodymkarbid, Darstellung u. Eigenschaften 26, 266 L.  
 Neoborium s. Yttrium.  
 Neutralsalze, Einfluß derselben auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung 25, 236.  
 Nichtwässrige Lösungen von Salzen s. Potentialdifferenz.  
 Nickel, reduziertes, Einwirkung auf Acetylen 26, 206 L.

Nickel, und Kobalt, zur Trennung derselben von Zink 26, 104.  
 — — qualitative Trennung 25, 323.  
 — — Trennung mittels Persulfaten 25, 196.  
 — s. Eisen 26, 266 L.  
 Nickelarsenid 25, 272 L.  
 Nickelselenide 26, 267 L.  
 Nickelsulfat mit sieben Molekeln Krystallwasser, scheinbare Zersetzung am Licht 26, 206 L.  
 — und Hydroxylamin, Krystallform ihrer Verbindung 25, 417 L.  
 Nitroderivate, kryoskopisches Verhalten in Ameisensäure 25, 201 L.  
 Nitrohydroxylaminsäure 25, 347 L.  
 Nitroprussidverbindungen 25, 318.  
 Nitroverbindungen des Rutheniums und Osmiums, Untersuchungen über dieselben 26, 266 L.  
 Normalelektroden, Bemerkungen über dieselben 26, 261 L.  
 Normalelemente 25, 471 L.  
 Normalsäure, genaue Herstellung derselben 26, 269 L.

### O.

Oberflächenschichten wässriger Lösungen zur Kenntnis der Zusammensetzung derselben 26, 258 L.  
 Oberflächenspannung fester Körper und vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxydes 26, 127 L.  
 Optische Antipoden 25, 345 L.  
 Organische Lösungsmittel siehe Elektrolyse.  
 Osmium s. Nitroverbindungen 26, 266 L.  
 Osmiumglühlampe 27, 320 L.  
 Osmotischer Druck, Beziehungen zum Dampfdruck 27, 199 L.  
 Oxalonitrite der Erdalkalimetalle 27, 317 L.  
 Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff, Reaktionsmechanismus 27, 397.

Oxydationen mittels freien Sauerstoffs 25, 472 L.

Oxydationsmittel, Einwirkung auf Alkalijodide 25, 346 L.

Ozon 26, 263 L.

P.

Palladium, neue mikrochemische Reaktion desselben 25, 272 L.

Passivität der Metalle 26, 206 L.

Pentachlorplatinssäure 26, 204 L; 26, 209; 27, 317 L.

Perborate 26, 345.

Perchlorsäure s. Jod.

Periodische Erscheinungen siehe Chrom 26, 268 L.

Periodisches System der Elemente 25, 201 L.

— achte Gruppe desselben 25, 468 L.

Permanganat s. Arsenige Säure.

Persulfate, ihre Anwendung in Laboratorium und Industrie 26, 125 R.

— Einwirkung auf Jod 27, 312 L.

Phosphor, Darstellung von arsenfreiem 26, 264 L.

— Methode zum Nachweise des freien 27, 72.

— die niederen Oxyde desselben 26, 126 L.

— Umwandlung in Arsen 25, 205 L.

— Umwandlung in Antimon 26, 264 L.

— vermeintliche Umwandlung in Arsen 26, 264 L.

Phosphorchloride, Einwirkung von Borbromid 27, 317 L.

Phosphorjodid, Einwirkung v. Borbromid 27, 317 L.

Phosphorpentabromid 25, 347 L.

Phosphorperoxyd, Phosphoreszenz desselben 26, 126 L.

Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumdicarbonat 26, 127 L.

Phosphorsuboxyd 27, 314 L.

Phosphorwasserstoff, gasförmiger, Darstellung 25, 416 L.

Photographie, Jahrbuch für das-

selbe und für Reproduktionstechnik 27, 79 B.

— H. W. Vogels 27, 394 B.

Photographische Entwicklung, Beiträge zur Theorie derselben 26, 128 L.

— Platten s. Absorptionsspektren 26, 270 L.

Physikalische Chemie, Bedeutung derselben für den Schulunterricht 27, 395 B.

— — s. Anorganische Chemie.

Platin, einige Verbindungen desselben 27, 317 L.

— Wirkung auf die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff 25, 416 L.

Platinbasen 25, 353.

Platinsalze, komplexe. IV. 27, 317 L.

Platintetrabromid 26, 204 L; 26, 222; 27, 317 L.

Platinverbindungen mit Hydroxylamin 25, 416 L.

— mit Hydroxylamin, Bemerkung 26, 203 L.

Plumbisulfat, zur Kenntnis desselben 26, 266 L.

Polarisation und Depolarisation, kathodische, Studien über dieselben 26, 1.

— und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen 25, 469 L.

Polonium und radioaktives Baryum 25, 416 L.

Polijodide, die Natur derselben und ihre Dissoziation in wässrigen Lösungen 26, 355 L.

Polysaccharide, Hydrolyse derselben und Esterzersetzung durch Katalyse 25, 204 L.

Polysulfide des Bleies und Kupfers 25, 416 L.

— des Kupfers 25, 407.

Potentiale, absolute, der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden 26, 261 L.

Potentialdifferenz zwischen Metallen und nicht wässrigen Lösungen ihrer Salze 27, 200 L.



Praktikum, chemisches, behufs Einführung in die qualitative Analyse 27, 394 B.

— physikalisches, Einführung in dasselbe 27, 393 B.

Praseodym, 27, 53.

Pseudolösungen und kolloidale Lösungen, über die Größe der in denselben befindlichen Teilchen 26, 354 L.

Puzzolane, künstliche 26, 126 L.

Puzzolanmörtel, Einwirkung von Meerwasser 26, 126 L.

### Q.

Quarz, Apparate aus geschmolzenem 25, 348 L.

Quecksilber, Reduktion durch Wasserstoffsperoxyd 25, 271 L.

— und Merkurchlorid, Dampfdichten 25, 271 L.

Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen 25, 205 L.

Quecksilberbromid und Quecksilberjodid, Mischkristalle derselben 25, 271 L.

Quecksilberchlorid, Einfluß oxydierender Mittel auf die Reduktion desselben durch Oxalsäure 26, 128 L.

Quecksilberchlorosulfid 25, 416 L.

Quecksilberhaloidsalze, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln 25, 399.

Quecksilberjodid, Doppelsalze mit dem Jodkalium 27, 315 L.

— und Quecksilberjodür, Darstellung auf nassem Wege 25, 416 L.

— s. Manganjodür.

Quecksilberoxyd, rotes und gelbes, vermeintliche Identität derselben 26, 127 L.

— rotes und gelbes, vermeintliche Isomerie derselben und Oberflächenspannung fester Körper 26, 127 L.

Quecksilberpumpe, neue, die in kürzester Zeit das höchste Vakuum erreichen läßt 26, 208 L.

Quecksilbersalbe 25, 271 L.

— Reduktion durch Wasserstoffsperoxyd 27, 315 L.

### R.

Racemische Verbindung, Gang der Spaltung durch Pilze 25, 201 L.

Radioaktive Stoffe 27, 316 L.

Radioaktivität s. Blei u. Kathodenstrahlen.

Radium, Spektrum 26, 127 L.

— Verhalten bei tiefer Temperatur 25, 416 L.

Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluß des Mediums auf dieselbe 25, 468 L.

— bei elektrolytischen Reduktionen 26, 259 L.

— Vorlesungsversuche über dieselbe 26, 260 L.

— und Gleichgewicht 27, 199 L.

Reaktionsspannungen, Bestimmung mit dem Kapillarelektrometer 25, 203 L.

Reduktion s. Calciumcarbid 26, 265 L.

— elektrolytische 25, 471 L.

Refraktionsvermögen s. Tellur 26, 355 L.

Rhodium, Alaune desselben 27, 62.

— Verhalten in Edelmetalllegierungen 26, 204 L.

Rührer mit gasdichtem Verschluss 27, 319 L.

Ruthenium, Beitrag zum Studium seiner Verbindungen 26, 204 L.

— Beiträge zur Kenntnis desselben 27, 317 L.

— s. Nitroverbindungen 26, 266 L.

— Verbindungen desselben 27, 317 L.

### S.

Salinen s. Salzbergwerke 26, 460 B.

Salinenkunde s. Salzbergbau 26, 459 B.

Salpetersäure, Bildung beim Verbrennen von Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel u. Metallen 25, 347 L.

- Salpetersäure, Einwirkung auf Kupferzinklegierungen 26, 128 L.
- Salpetersäurebildung bei Verbrennungen 26, 264 L.
- Salsomaggiore, Bericht über die Analysen der Wasser der königlichen Salinen u. Bäder desselben 25, 270 L.
- Salzablagerungen, ozeanische, (Stafsfurter Salzlager, Bildung von Syngenit) 27, 315 L.
- Salzbergbau und Salinenkunde 26, 459 B.
- Salzbergwerke u. Salinen, Übersichtskarte derselben 26, 460 B.
- Salzbildung in alkoholischer Lösung 26, 259 L.
- Salze, geschmolzene, s. Elektrolyse 26, 269 L.
- s. Calciumcarbid 26, 265 L.
- Samarerde 25, 416 L.
- Samarium 25, 272 L.
- und Gadolinium, Spektren derselben 26, 452 L.
- Samariumcarbid, Untersuchung über dasselbe 26, 266 L.
- Sauerstoff, Extraktion desselben aus der Luft durch Auflösung bei niedrigen Temperaturen 25, 471 L.
- Reaktion mit Kohlenoxyd bei Gegenwart von Alkalien 26, 264 L.
- s. Halogene 26, 262 L.
- s. Oxydation.
- s. Silber.
- Sauerstoffaktivierung 25, 204 L.
- durch Eisenoxydul 27, 420.
- Säuren, Bemerkungen zu dem Abegg-Herz'schen Gang zur Erkennung u. Trennung derselben 26, 269 L.
- Schiefs- u. Sprengmittel 25, 420 B.
- Schule der Chemie u. s. w. 26, 458 B.
- Schulunterricht s. Physikalische Chemie.
- Schwefel, Beitrag zur Stereochemie desselben 26, 263 L.
- Krystallisation desselben aus Schmelzflufs 25, 472 L.
- Molekulargröße u. Dampfdichte 26, 263 L.
- Schwefel, Viskosität desselben 25, 346 L.
- Schwefelammoniumgruppe, Gang der Analyse 25, 206 L.
- Schwefeldioxyd und Ammoniak, Reaktionsprodukte 25, 204 L.
- und Metalljodide 25, 204 L.
- Schwefelperfluorid 25, 205 L.
- Wirkung elektrischer Energie auf dasselbe 26, 263 L.
- Schwefelsäure, Bestimmung derselben bei Gegenwart von Eisen 25, 319.
- Selengehalt derselben 27, 312 L.
- selenhaltige 25, 205 L.
- verdünnte, eisenhaltige, Elektrolyse derselben 26, 263 L.
- Verhältnis zwischen Reaktionsvermögen und Konzentration derselben 26, 125 R.
- s. Kupfersulfat.
- Schwefelsäurebildungsprozess 25, 205 L.
- Schwefelsäuregemisch, Überführungszahl derselben 25, 469 L.
- Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Borbromid 27, 317 L.
- Schwermetallfluoride, Verhalten einiger derselben in Lösung 27, 22.
- Schwimmer, Benutzung derselben bei Büretten 26, 208 L.
- Selen, allotrope Formen desselben 26, 125 R.
- und Tellur (quantitative Trennung) 25, 346 L.
- Selengehalt s. Schwefelsäure.
- Selenhaltige Schwefelsäure 25, 205 L.
- Selenit 25, 271 L.
- Selenquecksilber u. Wasserstoff 25, 271 L.
- Seltene Erden, Chemie derselben 27, 202, 205 B.
- Silber, metallisches, und Chlor im Licht und im Dunkeln 25, 272 L.
- Potential desselben in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber 26, 261 L.

- Silber und Wasserstoff 27, 315 L.  
 — Verbindung mit Sauerstoff 27, 315 L.  
 — und Kohlenoxyd 27, 315 L.  
 — u. Kupfer, Doppelsalze mit Alkalifliten u. -hyposulfiten 25, 72.  
 — s. Chlor 26, 265 L.
- Silber- und Kupferhalogenüre, Doppelverbindungen mit Ammoniumsulfat 25, 103.
- Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgang 26, 128 L.
- Silberperoxyacetat u. Silberperoxysulfat 26, 128 L.
- Silberperoxysulfat und Silberperoxyacetat 26, 128 L.
- Silbersalze, komplexe 25, 157.
- Silbertitriermethode 26, 175.
- Siliciumcarbid s. Calciumcarbid 26, 265 L.
- Siliciummetall, Analyse und Reinheit der Handelssorten 26, 264 L.
- Siliciumspektrum 27, 314 L.
- Siliciumverbindungen, neue, im elektrischen Ofen erhaltene 26, 264 L.
- Silicovanadinmolybdate 25, 417 L.
- Spektrallampen 26, 269 L.
- Spektren s. Samarium 26, 452 L.  
 — ultrarote der Alkalien 26, 264 L.  
 — einiger seltenen Erden 26, 204 L.
- Spektrum der flüchtigeren Gase der Atmosphäre 27, 201 L.
- Spezifische Wärme, Beziehung zum Atomgewicht 25, 201 L.
- Stahl, chemische Konstitution 26, 204 L.  
 — s. Eisen 26, 267 L.  
 — u. Eisen, Krystallisation 26, 205 L.  
 — und Eisen vom Standpunkte der Phasenlehre 26, 204 L.
- Stafsfurter Salzlager s. Salzablagerungen.
- Stiboniumverbindungen u. Quecksilberantimonid 25, 205 L.
- Stickoxyd, Darstellung (Vorlesungsversuch) 27, 312 L.
- Stickstoff s. Ammoniumbromid 26, 452 L.
- Stickstoff fünfwertiger, zur Stereochemie desselben 26, 125 R.  
 — s. Halogene 26, 262 L.  
 — Nachweis in Arsen 27, 314 L.  
 — Verbrennung desselben 26, 355 L.  
 — direkte Verbindung mit den Metallen der seltenen Erden 26, 263 L.  
 — u. Wasserstoff, Vorlesungsversuche, betreffend die Absorption derselben durch die seltenen Erden 26, 262 L.  
 — und Wasserstoff, Absorption in wässrigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 25, 345 L.
- Stickstoffatom, fünfwertiges 25, 346 L.
- Stickstoffoxyd als Lösungsmittel 25, 347 L.
- Stickstoffjodid, Zusammensetzung desselben 26, 125 R.  
 — Einwirkung von Licht auf dasselbe 26, 126 L; 25, 346 L.  
 — Reaktion von Alkalihydroxyden, von Wasser u. von Wasserstoffsperoxyd auf dasselbe 26, 263 L.  
 — Bildung u. Konstitution 26, 263 L.  
 — Einwirkung von Säuren auf dasselbe 26, 263 L.
- Stickstoffwasserstoff 25, 346 L.
- Stickstoffwasserstoffsäure, Elektrolyse derselben 26, 125 R.
- Stöchiometrie 25, 423 B.
- Stromverteilung, Bestimmung derselben auf Elektrodenflächen 26, 262 L.
- Strontiumdioxyd, Bildungswärme desselben 26, 271 L.
- Sublimat s. Natriumhypophosphit 26, 365 L.
- Sulfinate, optisch aktive 26, 263 L.
- Sulfocyanide des Kupfers und Silbers in der Gewichtsanalyse 26, 230.
- Sulfurylchlorid 27, 312 L.
- Syngenit s. Salzablagerungen.

T.

- Technik der Experimentalchemie 25, 423 B.

- Tellur 25, 346 L.  
 — Refraktionsvermögen desselben in einigenseiner Verbindungen 26, 355 L.  
 — und Selen (quantitative Trennung) 25, 346 L.  
 Tellurverbindungen, neue 25, 205 L.  
 Tellurwasserstoff 25, 313.  
 Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von in flüssigem Ammoniak gelösten Stoffen 25, 489 L.  
 Thallium, einige isomere Halogenverbindungen und die Konstitution der Doppelsalze 26, 203 L.  
 Thalliumchlorobromide, einige 26, 266 L; 26, 452 L.  
 — vom Typus  $TlX_{2.3}TlX$  27, 317 L.  
 Theoretische Chemie 25, 423 B.  
 Theory of Electrolytic Dissociation and some of its Applications 25, 349 B.  
 Thermischer Druck, eine neue Auffassung von demselben und eine Theorie der Lösungen 26, 259 L.  
 Thermodynamik und Kinetik der Körper 27, 78 B.  
 Thermodynamische Fundamentalfunktionen, Beziehungen zwischen denselben 26, 258 L.  
 Thionylfluorid 25, 345 L.  
 Thioschwefelsäure 25, 346 L.  
 Thiosulfate s. Wasserstoffsperoxyd 26, 263 L.  
 Thorium, Doppelnitrate desselben 27, 359.  
 — s. Hyperoxyde 26, 266 L.  
 — und vierwertiges Cer, Doppelnitrate desselben 26, 204 L.  
 Thoriumhydrür und Thoriumnitrid, Zusammensetzung 27, 314 L.  
 Thoriumnitrat, käufliches u. Auercher Glühkörper, Untersuchung derselben 26, 204 L.  
 Thoriumnitrid s. Thoriumhydrür.  
 Thoriumsals 25, 270 L.  
 — Cer- und Lantansperoxyde 25, 378.  
 Titan, vierwertiges, Doppelverbindungen desselben 26, 239.  
 Titerstellung der Normalsäuren 25, 348 L.  
 Traité de Chimie Analytique Qualitative suivi de Tables systématiques pour l'analyse minérale 25, 350 B.  
 Tricalciumphosphat, Löslichkeit im Bodenwasser bei Gegenwart von Kohlensäure 26, 126 L.  
 Tripelsalz, saures 27, 442.  
 Tropfmethode, Molekulargewichtsbestimmung nach derselben 25, 201 L.  
 Tropf- und Scheidetrichter, neue 27, 319 L.  
 Turmaline 25, 415 L.
- U.
- Überchlorsäure 27, 312 L.  
 — s. Kalium.  
 Überführungszahlen, Methode zur Bestimmung und Einfluss der Konzentration 27, 200 L.  
 Übermangansäure 25, 272 L.  
 — durch Elektrolyse 25, 417 L.  
 Übermangansaures Kalium, Einwirkung der Hitze auf dasselbe 27, 58.  
 Überschmolzene Substanzen, Erscheinung beim Abkühlen 25, 201 L.  
 Überschwefelsäuren 25, 346 L.  
 Umwandlungen Fittica's 26, 264 L.  
 Umwandlungselemente dritter Art 25, 470 L.  
 Umwandlungstemperaturen, Bestimmung derselben 25, 468 L.  
 Unterchlorige Säure, Einwirkung auf Metallchloride 27, 312 L.  
 Unterkühlte Flüssigkeiten, Kristallisationsgeschwindigkeit und Viskosität derselben 25, 468 L.  
 Untersalpetrige Säure, Umwandlung in Hydrazin 26, 125 B.  
 Uran, Radioaktivität desselben 26, 206 L.  
 — Strahlung desselben 26, 206 L.  
 Urannitrat, Untersuchung über dasselbe 26, 453 L.  
 — Untersuchungen desselben 27, 318 L.  
 Uranoxyde, neue Darstellung derselben 25, 417 L.

Uranrot 27, 318 L.  
 Uransäure und schweflige Säure,  
 Verbindungen derselben 25, 417 L.  
 Uranylacetat und dessen Doppelsalze 25, 272 L.  
 Uranylsalze, Konstitution derselben 26, 268 L.

V.

Vakuumpumpe, Bunsen'sche, Modifikationen derselben 26, 208 L.  
 Verbrennung der Gase 26, 262 L.  
 — s. Gase.  
 Verbrennungen s. Salpetersäurebildung 26, 264 L.  
 Verflüssigung s. Gasgemische 26, 355 L.  
 Vitalismus u. Asymetrie 25, 201 L.  
 Vorlesungsversuche, quantitative über Elektrochemie 26, 259 L.

W.

Wasser s. Härte 26, 269 L.  
 — s. Stickstoffjodid 26, 263 L.  
 Wasserdampf s. Molybdän 26, 453 L.  
 Wasserstoff, Dichte desselben 25, 204 L.  
 — direkte Verbindung desselben mit den Metallen der seltenen Erden 26, 262 L.  
 — Einwirkung auf Schwefelantimon 25, 205 L.  
 — Grenzen der Verbrennbarkeit durch rotglühendes Kupferoxyd 25, 345 L.  
 — Einwirkung auf Wismutsulfür 27, 314 L.  
 — Ursprung desselben in der Atmosphäre 26, 262 L.  
 — Vereinigung desselben mit Chlor 27, 201 L.  
 — und Stickstoff, Absorption in wässrigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 25, 345 L.  
 — — Vorlesungsversuche betreffend die Absorption derselben durch die seltenen Erden 26, 262 L.  
 — s. Molybdän 26, 453 L.  
 — s. Silber.

Z. anorg. Chem. XXVII.

Wasserstoffsperoxyd 25, 345 L.  
 — Einwirkung auf Thiosulfate 26, 263 L.; 27, 312 L.  
 — Lösungswärme 25, 345 L.  
 — Neutralisationswärme durch Kalk 25, 204 L.  
 — Versuche über die Lichtempfindlichkeit desselben in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen 26, 262 L.  
 — s. Quecksilbersalze.  
 — s. Stickstoffjodid 26, 263 L.  
 Wasserstoffsperoxyde, höhere 25, 345 L.; 26, 262 L.  
 Wasserstofftetroxyd 25, 345 L.  
 Wasserzersetzung, elektrische, im großen 26, 261 L.  
 Wechselströme, Gleichrichtung durch ein neues elektrolytisches Element 25, 344 L.  
 Westonelement 25, 470 L.  
 Westonkadmiumelement, Metastabilität desselben und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement 26, 208 L.  
 Wismut, Isomorphie der Salze desselben und seltenen Erden 27, 254 L.  
 — Phosphate desselben 26, 264 L.  
 — quantitative Bestimmung durch Elektrolyse 27, 1.  
 Wismutkobaltcyanid 25, 347 L.  
 Wismutphosphat, lösliches 26, 452 L.  
 Wismutsalze, Verbindungen derselben mit einigen organischen Basen 26, 452 L.  
 Wismutsuboxyd, 27, 437.  
 Wismutsulfür s. Wasserstoff.  
 Wolfram und Molybdänlegierungen im elektrischen Ofen 27, 318 L.  
 Wolframarsenid und Wolframchlorarsenid 27, 318 L.  
 Wolframdiphosphid 25, 272 L.  
 Wolframphosphid, ein neues 27, 318 L.  
 Wolframsäureanhydrid, Reduktion mit Zink 26, 206 L.

Y.

Ytterbium s. Yttrium.

Yttrium 25, 272 L.

— Isolierung von 27, 317 L.

Z.

Zersetzungsspannung, geschmolzener und fester Elektrolyte 25, 273.

— geschmolzener Salze 25, 436.

Zink, Auflösungsgeschwindigkeit desselben 27, 209 L.

— gewichtsanalytische Bestimmung desselben als Sulfat 25, 146.

— Lösungstension in Äthylalkohol 25, 203 L.

— Titrimetrische Bestimmung mit Thio-sulfat 26, 207 L.

— zur Trennung desselben von Nickel (und Kobalt) 26, 104.

— und Blei, Gleichgewicht desselben mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 25, 126.

Zink und Cadmium, Siedepunkte 26, 127 L.

Zinkbestimmung, quantitative, über eine neue Methode derselben und über die Einwirkung substituierter Ammoniakbasen auf Zinksalzlösungen 26, 90.

Zinkselenid und seine Dimorphie 25, 271 L.

Zinn 25, 270 L.

— physikalisch-chemische Studien an demselben 26, 264 L.

Zirkonium s. Hyperoxyde 26, 266 L.

Zirkon-, Cer- u. Thorsuperoxyde 25, 378.

Zucker, Abhängigkeit der spezifischen Drehung desselben von der Temperatur 25, 468 L.

Zustand, physikalischer von in gelatinösen Medien gebildeten in Wasser unlöslichen Stoffen 26, 258 L.

## Autorenregister.

L = Litteraturübersicht, B = Bücherbesprechung.

### A.

- Abegg, R. und Herz, W., Berichtigung zu dem systematischen Analysengang 25, 405.  
— — Chemisches Praktikum 25, 418 B.  
Abel, Emil, Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles 26, 361.  
Adriani, J. H., Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden 25, 345 L.  
— Eutektische Kurven bei Systemen dreier Körper, von denen zwei optische Antipoden sind 27, 199 L.  
Ahrens, Dr. Felix B., Anleitung zur chemisch-technischen Analyse 27, 78 B.  
— Über zufällige Verunreinigung des Calciumcarbids 25, 271 L.  
Akunoff, Iwan, Zur Thermodynamik der Chlorknallgaskette 26, 260 L.  
Allen, E. T., Bemerkungen über Aluminiumhydroxyd 26, 204 L.  
— und Rogers, H. F., Einwirkung kaustischer Hydroxyde auf Aluminium 26, 266 L.  
Aloy, J., Neue Darstellung einiger Uranoxyde 25, 417 L.  
— Über Alkaliuranyldoppelchloride u. Chlorwasserstoffuranylchlorid 27, 318 L.  
Anderlini, F., s. Nasini, R.  
Andrews, Launcelot W., Über eine Silbertitriermethode 26, 175.  
Angeli, A. u. Angelico, F., Über die Nitrohydroxylaminsäure 25, 347 L.  
Angelico, F., s. Angeli, A.  
Antony, U. u. Di Nola, E., Untersuchung über die Methode von Berthier zur Bestimmung des Heizvermögens fester Brennmaterialien 26, 269 L.  
— u. Lucchesi, A., Beitrag zum Studium des Rutheniums und seiner Verbindungen 26, 204 L.  
— — Beiträge zur Kenntnis des Rutheniums und seiner Verbindungen 27, 317 L.  
Arbuckle, W., s. Scott, A.  
Archetti, A., Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf korrosives Sublimat 26, 265 L.  
— Über die Reduktion von Quecksilber durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und über die Bereitung von Quecksilbersalbe 25, 271 L.  
Arend, K. von, s. Michaelis, A.  
Arendt, Rudolf, Technik der Experimentalchemie 25, 423 B.  
Armstrong, E. Henri, Notiz über Bach's Wasserstofftetroxyd 25, 345 L.  
Arndt, Kurt, Über Baryumnitrit 27, 341.  
Arnold, Dr. Carl, Repetitorium der Chemie 27, 80 B.  
Arrhenius, Svante, Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte 27, 200 L.

Atkinson, G. A. S., s. Perman, E. P.  
Atomgewichtskommission der  
Deutschen Chemischen Gesellschaft  
für das Jahr 1901. Tabelle der  
Atomgewichte 26, 350 L.  
Auer von Welsbach, s. Scholz.

**B.**

Bach, A., Über höhere Wasserstoff-  
superoxyde 25, 345 L.; 26, 262 L.  
Baker, H. B., Dampfdichten von ge-  
trocknetem Quecksilber und Mer-  
kurochlorid 25, 271 L.  
Baly, E. C. C., Über die Destillation  
von flüssiger Luft und die Zusamen-  
setzung der gasförmigen und flüssigen  
Phase. Teil I bei konstantem Druck  
25, 346 L.  
Bancroft, D. Wilder, Isohydriche  
Lösungen 25, 345 L.  
— Reaktionsgeschwindigkeit u. Gleich-  
gewicht 27, 199 L.  
Barnes, H. T., Das Westonelement  
als Umwandlungselement und als  
Vergleichsmaß d. elektromotorischen  
Kraft, mit Bestimmung des Verhält-  
nisses derselben zum Clarkelement  
25, 470 L.  
— J., Über die Berechnung der Leit-  
fähigkeit wässriger Lösungen, die  
Salzsäure und Schwefelsäure ent-  
halten 25, 203 L.  
Barthe, L., Über die Ammoniumerd-  
alkaliphosphate 25, 347 L.  
Baud, E., Über Verbindungen von  
Ammoniak mit Aluminiumchlorid 27,  
317 L.  
Baumhauer, Dr. H., Leitfaden der  
Chemie, insbesondere zum Gebrauche  
an landwirtschaftlichen Lehranstalten  
27, 395 B.  
Baur, E., Über die Theorie der Gas-  
glühstrümpfe 26, 266 L.  
— u. Muthmann, W., Untersuchung  
des käuflichen Thoriumnitrats u. der  
Auer'schen Glühkörper 26, 204 L.  
Bayley, Thomas, Formel von Kobalt-  
peroxyd 26, 267 L.

Beatty, L. O., s. Kastle, J. H.  
— W. A. u. Kastle, J. H., Einfluss  
oxydierender Mittel auf die Reduk-  
tion des Quecksilberchlorids durch  
Oxalsäure 26, 128 L.  
Beckmann, Ernst, Über Spektral-  
lampen 26, 269 L.  
Becquerel, Henri, Die Strahlung des  
Urans 26, 206 L.  
Behrendsen, O., Das Verhalten des  
Radiums bei tiefer Temperatur 25,  
416 L.  
Bellucci, J., Über einige Verbin-  
dungen des Platins 27, 317 L.  
— Über das Platintetrabromid 27, 317 L.  
— s. Miolati, A.  
— und Miolati, A., Über die Penta-  
chlorplatinsäure 26, 209.  
— — Über das Platintetrabromid 26,  
204 L.; 26, 222.  
— — Über die Pentachlorplatinsäure  
26, 204 L.  
Benett, S. Cora, s. Constamm, E. J.  
Berg, A., Einwirkung von Jodiden  
und von Jodwasserstoff auf schwef-  
lige Säure 25, 346 L.  
Berlemont u. Jouard, Neue Queck-  
silberpumpe, die in kürzester Zeit  
das höchste Vakuum erreichen läßt  
26, 208 L.  
Berthelot, Über die Anfänge der  
chemischen Verbindung. Vereinigung  
von Silber mit Sauerstoff 27, 315 L.  
— Kohlenoxyd und Silber 27, 315 L.  
— Wasserstoff und Silber 27, 315 L.  
— Langsame Wirkung von Bromwasser-  
stoffgas auf Glas 26, 264 L.  
— Beobachtung über die Reaktion von  
Sauerstoff mit Kohlenoxyd bei Gegen-  
wart von Alkalien 26, 264 L.  
— Unterscheidung von Gasübersättig-  
ungen chemischer und physikalischer  
Natur 26, 259 L.  
— Untersuchungen über Salpetersäure-  
bildung bei Verbrennungen 26, 264 L.  
— Bildung von Salpetersäure beim  
Verbrennen von Wasserstoff 25,  
347 L.



- Berthelot, Untersuchung über die Bildung von Salpetersäure während der Verbrennung. I. Kohlenstoff 25, 347 L.
- Bildung von Salpetersäure bei den Verbrennungen. II. Schwefel. III. Metalle 25, 347 L.
- Wirkung elektrischer Energie auf Schwefelperfluorid 26, 263 L.
- Die Siedepunkte von Zink und Cadmium 26, 127 L.
- Berti, P., s. Bruni, G.
- Besson, Über die niederen Oxyde des Phosphors 26, 126 L.
- Biehringer, Joachim, Einführung in die Stöchiometrie 25, 423 B.
- Billmann, Einar, Über die Darstellung des Natriumkobaltdinitrits und seine Anwendung zum Nachweis von Kalium 26, 206 L.
- Blanchard, A. A. u. Noyes, A. A. 26, 260 L.
- Bleier, Otto und Kohn, Leopold, Über die Molekulargröße u. Dampfdichte des Schwefels 26, 263 L.
- Bodländer, G., Über die Löslichkeit der Erdalkalicarbonate in kohlen-säurehaltigem Wasser 26, 265 L.
- Bodman, G., Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden 27, 254 L.
- Bodroux, E., Über ein Quecksilberchlorosulfid 25, 416 L.
- F., Über zwei Polysulfide des Bleis und Kupfers 25, 416 L.
- Über die direkte Darstellung von Quecksilberjodid u. Quecksilberjodür in krystallinischer Form auf nassem Wege 25, 416 L.
- Bombardini, G., s. Tarugi u. Bombardini 26, 354 L.
- Bonnefoi, J., Verbindungen des Lithiumbromids mit Ammoniakgas 25, 415 L.
- Borchers, W., s. Nernst, W.
- Bose, Emil, Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase 25, 470 L.
- Böttger, W., s. Kerp, W.
- Brackel, Frhr. von, Über die Umwandlung der untersalpetrigen Säure in Hydrazin 26, 125 L.
- Bradley, Charles S., Neue, im elektrischen Ofen erhaltene Siliciumverbindungen 26, 264 L.
- Bran, F., s. Haber u. Bran 26, 263 L.
- Braun, Leonh., Über die Absorption von Stickstoff und von Wasserstoff in wässrigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 25, 345 L.
- Brauner, Bohuslav, Die Basis der Atomgewichte. IV. Abhandlung 26, 186.
- Brauns, R., Über die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzfluss 25, 472 L.
- Bredig, G., Das Ampèremeter 26, 270 L.
- Anorganische Fermente 27, 395 B.
- Brizard, Leopold, Untersuchungen über Nitroverbindungen des Rutheniums und Osmiums 26, 266 L.
- Brochet, André, Über die Unmöglichkeit der primären Bildung des Kaliumchlorates auf elektrischem Wege 25, 345 L.
- Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten 25, 471 L.
- Bemerkungen über die gasometrische Methode von Oettel 26, 261 L.
- Über Nebenreaktionen bei der Elektrolyse 26, 262 L.
- Browning, E. Philip u. Hartwell-B. John, Qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch Behandlung ihrer Ferricyanide mit Ammoniumhydroxyd 25, 323.
- Brühl, J. W., Notiz über Wasserstoff-superoxyd 25, 345 L.
- Bruner, L. u. Tolloczko, Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 26, 259 L.
- Bruni, G., Über feste Lösungen von Gemischen aus drei Stoffen 26, 259 L.
- und Berti, P., Über das kryoskopische Verhalten der in Ameisen-

- säure gelösten Nitroderivate 25, 201 L.
- Bruni und Berti, P., Über die Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel 25, 347 L.
- u. Gorni, F., Über feste Lösungen in einem Gemisch dreier Substanzen 26, 355 L.
- — Feste Lösungen und isomorphe Mischungen zwischen gesättigten u. ungesättigten Verbindungen mit offener Kette 25, 468 L.
- und Pappadà, N., Über die Natur und die Eigenschaften von kolloidalen Lösungen 25, 342 L.
- Bruno, Albert, Über einen kleinen Laboratoriumsofen 27, 319 L.
- Buchböck, Gustav, Über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit 25, 468 L.
- Buskinow, W. J., Über die Absorption von Wasserdämpfen durch chemische Verbindungen und die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei gleich- bzw. ungleichartigen Substanzen 26, 259 L.
- Byers, H. G., s. Morse, H. N.
- C.
- Carnevali, A., Über die beste Methode zur Bestimmung der gesamten und der permanenten Härte des Wassers 26, 269 L.
- Carnot u. Goutal, Chemische Konstitution des Stahles; Einfluss des Härtens auf den Verbindungszustand der Elemente außer Kohlenstoff 26, 204 L.
- Carrara, G. und Levi, M. G., Über die Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln 26, 258 L.
- und Vespignani, G. B., Über die Stärke einiger Metallhydroxyde, bestimmt aus der Hydrolyse 25, 469 L.
- Caubet, F., Über die Verflüssigung von Gasgemischen 26, 355 L.
- Chabrié, C. und Rengade, E., Die Stellung des Indiums in der Reihe der Elemente 27, 318 L.
- Chambers, Victor J. und Frazer, J. C. W., Überein Minimum der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch gewisse Säuren und Salze 25, 342 L.
- Chatelier, H. Le, Über die Ausdehnung der geschmolzenen Kieselsäure 25, 415 L.
- Entwicklung u. Fortpflanzung von Explosionswellen 25, 344 L.
- Chattaway, F. D., Die Zusammensetzung des Stickstoffjodides 26, 125 B.
- und Orton, K. J. P., Reaktion von Alkalihydroxyden, von Wasser und von Wasserstoffsuperoxyd auf Stickstoffjodid 26, 263 L.
- — Darstellung und Eigenschaften des sogenannten Stickstoffjodids 25, 346 L.
- — Bildung und Konstitution des Stickstoffjodids 26, 263 L.
- — Einwirkung von Licht auf Stickstoffjodid 26, 126 L.
- und Stevens, H. P., Einwirkung von Säuren auf Stickstoffjodid 26, 263 L.
- — Einwirkung reduzierender Agentien auf Jodstickstoff 25, 347 L.
- Christensen, Odin T., Untersuchungen über Manganverbindungen 27, 321.
- Christomanos, A. C., Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 26, 264 L.
- Chroustschoff, Paul, Kryoskopische Untersuchungen 26, 258 L.
- Claude, Georges, Extraktion des Sauerstoffes aus der Luft durch Auflösung bei niedrigen Temperaturen 25, 471 L.
- Coehn, Alfred, Ammoniumamalgam 25, 430.
- Cohen, Ernst, Physikalisch-chemische Studien am Zinn. II. 25, 270 L.; 26, 264 L.
- Die vermeintliche Identität des roten u. gelben Quecksilberoxyds 26, 127 L.

- Cohen, Ernst, Die Metastabilität des Westoncadmiumelementes u. dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement 26, 208 L.  
 — Zur Thermodynamik der Normalelemente 25, 471 L.  
 — Theorie der Umwandlungselemente dritter Art 25, 470 L.
- Cohn, Robert, s. Rosenheim, Arthur.  
 Condelli, S., s. Ulpiani, C.  
 Coninek de Oechsner, Löslichkeit von Cuprichlorid in den organischen Flüssigkeiten 26, 128 L.  
 — Untersuchung über Urannitrat 26, 453 L.  
 — Ferrichlorid in organischen Lösungsmitteln 26, 205 L.  
 — Zersetzungsart einiger Metallperchloride 25, 345 L.  
 — Untersuchung von Urannitrat 27, 318 L.
- Conn, Wallace T., s. Michael, A.  
 Constam, E. J. und Bennett, J.  
 Cora, Notiz zur Konstitution der Hyperborate 25, 265; 26, 451.  
 Cora Bennett, J. und Constam, E. J., Zur Kenntnis der Hyperborate 26, 451.
- Cordier, V. v., Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln 25, 272 L.; 26, 265 L.
- Cossa, di Alfonso, Prime nozioni fondamentali di Electrochimica 27, 202 B.
- Cottrell, F. G., Über die Löslichkeit des Mangansulfats 26, 267 L.  
 — s. Meyerhoffer, W.
- Couquet, H. C., s. Pozzi-Escot, M. E.  
 Crae, J. Mac., s. Dawson, H. M.  
 Crane, F. D., Beitrag zur Kenntnis des Tellurs 25, 346 L.
- Crookes, William, Die Radioaktivität des Urans 26, 206 L.
- Curie, Frau, Atomgewicht von radiumhaltigem Baryum 26, 127 L.
- Curtius, Th. und Darapsky, A., Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff 25, 346 L.
- Cushman, Allerton S., Über einige isomere Halogenverbindungen des Thalliums und die Konstitution der Doppelsalze 26, 203 L.

D.

- Dale, Nelson T., The slate belt of Eastern New York and Western Vermont 25, 349 B.
- Danneel, H., Chemische Kinetik und freie Energie der Reaktion:  

$$2\text{HJ} + 2\text{Ag} \rightleftharpoons 2\text{AgJ} + \text{H}_2$$
 25, 344 L.
- Darapsky, A., s. Curtius, Th.  
 Darbshire, V. Francis, s. Kahlbaum, W. A.
- Dawson, H. M., Über die Natur der Polyjodide und ihre Dissoziation in wässrigen Lösungen 26, 355 L.  
 — und McCrae, J., Die Elektroaffinität der Metalle 26, 94.  
 — — Die Natur der Metallammoniakverbindungen 26, 264 L.  
 — — Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung; 2. Teil, Absorptionsvermögen verdünnter Alkalimetallsalzlösungen 27, 313 L.  
 — und Williams, P., Über die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen 25, 468 L.
- Day, A., s. Holborn, L.
- Debierne, A., Ein neues radioaktives Element, das Aktinium 25, 270 L.  
 — Künstliches, radioaktives Baryum 26, 127 L.
- Defacqz, E., Über ein Wolframarsenid und ein Wolframchlorarsenid 27, 318 L.  
 — Über ein neues Wolframphosphid 27, 318 L.  
 — Wolframdiphosphid 25, 272 L.
- Degrange, Emile, s. Duparc, Louis.
- Delepine, Marcel, Über die Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Zink 26, 206 L.  
 — s. Matignon, C.

- Demarçay, E., Neue Fraktionierungsmethode seltener Erden 25, 272 L.
- Über die unbekanntenen in der rohen Samarerde enthaltenen Erden 25, 416 L.
- Spektrum des Radiums 26, 127 L.
- Über die Spektren des Samariums und des Gadoliniums 26, 452 L.
- Über einige Spektren von seltenen Erden 26, 204 L.
- Über das Gadolinium 26, 204 L.
- Über das Samarium 25, 272 L.
- Derby, J. H. und Jackson s. Jackson, C. Loring u. Derby, J. H. 26, 205 L.
- Dewar, James, s. Liveing, S. D.
- Didier, G., s. Granger, A.
- Di Nola, E., s. Antony u. Di Nola 26, 269 L.
- Ditte, A., Über die Krystallisation des Goldes 26, 203 L.
- Ditz, Hugo, Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalkes 27, 315 L.
- Divers, E., Reaktionsprodukte von Schwefeldioxyd und Ammoniak 25, 204 L.
- und Masatalier, Ogawa, Ammoniumimidodisulfat 25, 415 L.
- und Haga, T., Zersetzung des Hydroxyamidodisulfats durch Kupfersulfat 26, 126 L.
- Dobroserdow, D., Über das Hexahydrat des Doppelsalzes aus Manganjodür u. Quecksilberjodid 27, 318 L.
- Über die scheinbare Zersetzung des Nickelsulfates mit sieben Molekeln Krystallwasser am Licht 26, 206 L.
- Über das Trihydrat des sauren Cadmiumjodids 26, 127 L.
- Dolezalek, F., Über den Temperaturkoeffizienten des Bleiakкумуляtors 25, 203 L.
- Nachtrag zu meiner Arbeit Beiträge zur Theorie des Bleiakкумуляtors 25, 203 L.
- s. Nernst, W.
- und Gahl, R., Über den Widerstand von Bleiakкумуляtoren und seine Verteilung auf die beiden Elektroden 27, 318 L.
- Donnan, P. G., Die relativen Effusionsgeschwindigkeiten von Argon, Helium und einigen anderen Gasen 25, 205 L.
- Drossbach, G. P., Über das Cerium 27, 318 L.
- Drucker, K. und Herz, W., Über die quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen 26, 347.
- Drugman, Julien und Ramsay, William, Spezifische Gewichte der Halogene, des Sauerstoffes bei ihren Siedepunkten 26, 262 L.
- Ducru, O., Über Ammoniakcobaltarseniate 26, 267 L.
- Über Ammoniak-Nickelarseniate 26, 267 L.
- Dufau, Em., Über krystallisiertes Monocalciumaluminat  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$  26, 265 L.
- Duff, W. A., s. Livingston, Morgan u. Duff 26, 206 L.
- Dufour, Widerstandsfähigkeit geschmolzener Kieselsäure gegen plötzliche Temperaturänderungen 25, 347 L.
- Dumas, Über die allotropen Umwandlungen der Legierungen von Eisen und Nickel 25, 417 L.
- Duparc, Louis, Degrange, Emile et Monnier, Alfred, Traite de Chimie Analytique Qualitative suivi de Tables systématiques pour l'analyse minérale 25, 350 B.

E.

- Ebert, H. u. Hoffmann, B., Über die Phosphoreszenz des Phosphor-pentoxyds 26, 126 L.
- Eder, Dr. Josef Maria, Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1900 27, 79 B.
- Egidi, U., s. Montemartini u. Egidi 26, 264 L.; 26, 452 L.

- Eidmann, W. und Moeser, L., Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft 27, 315 L.
- Elbs, K., Über das Verhalten der Mangansalze an der Anode 26, 267 L.
- Über die Elektrolyse eisenhaltiger, verdünnter Schwefelsäure 26, 263 L.
- und Fischer, F., Zur Kenntnis des Plumbisulfats 26, 266 L.
- Emich, F., Über explosive Gasgemenge 27, 314 L.
- Ende, Carl L. von, Über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen 26, 129.
- Engler, C., Über Aktivierung des Sauerstoffes 25, 204 L.
- Englisch, Eugen, Über den zeitlichen Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderungen der Bromgelatine 25, 343 L.
- Erdmann, H., Zur Einheit der Atomgewichte 27, 127.
- Lehrbuch der anorganischen Chemie 26, 356 B.
- Ericson-Aurén, T., Über die Auflösungs geschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen 27, 209 L.
- Ernyei, Edmund, Tellurwasserstoff 25, 313.
- Euler, Hans, Zur Theorie der chemischen Katalyse 26, 262 L.
- Wilhelm, Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat 25, 146.
- F.
- Férée und Guntz, Die Amalgame von Kalium und Natrium 26, 126 L.
- Ferraro, A., Ätzsublimat zum Nachweis von Ammoniak 27, 319 L.
- Feuerstein, W., s. Noelting und Feuerstein 26, 264 L.
- Findlay, Alexander, Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie 26, 207 L.
- Fischer, Arthur, Apparate zur elektrolytischen Abscheidung von Alkalimetallen aus Alkalichloridschmelzen 26, 269 L.
- F., s. Elbs u. Fischer 26, 266 L.
- H. u. Miller, E. H., Über Blei- u. Cadmiumferrocyanide 26, 203 L.
- Fittica, F., Über die Umwandlung von Phosphor in Antimon 26, 264 L.
- Über schwarzen Phosphor und die Umwandlung von Phosphor in Arsen 25, 205 L.
- Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 26, 264 L.
- Über den Nachweis von Stickstoff in Arsen und die Umwandlung von Arsen in Antimon 27, 314 L.
- Fonzes-Diacon, Über Bleiselenide und Bleichlorselenide 25, 272 L.
- Darstellung einiger Aluminiumverbindungen und der entsprechenden Wasserstoffverbindungen 25, 416 L.
- Über Cadmiumselenid 26, 265 L.
- Über die Eisenselenide 25, 417 L.
- Über Kobaltselenide 26, 276 L.
- Über die Kupferselenide 26, 452 L.
- Krystallisiertes Manganselenid und über ein Oxyselenid 25, 272 L.
- Über Nickelselenide 26, 276 L.
- Über Zinkselenid und seine Dimorphie 25, 271 L.
- Foote, H. W., Über die physikalisch-chemischen Beziehungen von Aragonit und Calcit 25, 415 L.
- Forcrand, de, Lösungswärme des Wasserstoffsuperoxyds 25, 345 L.
- Neutralisationswärme von Wasserstoffsuperoxyd durch Kalk 25, 204 L.
- Über einige Eigenschaften des Natriumdioxyds 27, 314 L.
- Über ein Lithiumperoxyd 25, 415 L.
- Baryumsuperhydroxyde 25, 271 L.
- Über die Calciumperoxydhydrate 25, 415 L.
- Über das wasserfreie Calciumdioxyd und die Konstitution seiner Hydrate 25, 415 L.
- Bildungswärme des wasserhaltigen

- und wasserfreien Strontiumdioxyds 25, 271 L.
- Foerster, F. und Sonneborn, H., Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen 25, 343 L.
- Fowler, G. J., Über Eisennitrid 26, 452 L.
- Über die Einwirkung von Ammoniak auf Eisenchlorür und Eisenbromür 26, 267 L.
- und Hartog, Philip J., Die Bildungswärme und Konstitution des Eisennitrids 26, 453 L.
- François, M., Bildung von Ammoniumquecksilberjodid durch mäßige Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Diammoniumquecksilberjodid 25, 271 L.
- Franklin, E. C. und Kraus, C. A., Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak 25, 202 L.
- — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von in flüssigem Ammoniak gelösten Stoffen 25, 469 L.
- Fraps, G. S., Die vermeintlichen isomeren Kaliumnatriumsulfite 25, 204 L.
- Frazer, Joseph C. W., s. Chambers, Victor J.
- French, Wm., Wirkung von fein verteiltem Platin auf die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff 25, 416 L.
- Frenzel, C., Über die Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks 25, 270 L.
- Fresenius, W., Bemerkungen zu dem Abegg-Herz'schen Gang zur Erkennung und Trennung der Säuren 26, 269 L.
- Friedheim, Carl und Castédyck, C., Über Silicovanadinmolybdate 25, 417 L.
- Funk, Robert, Über die Natriumsalze einiger der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren. Studien über die Löslichkeit der Salze. VI. 27, 315 L.
- Funk, Robert, s. Mylius, F.
- Fürer, F. A., Übersichtskarte der Salzbergwerke und Salinen 26, 460 B.
- Salzbergbau und Salinenkunde 26, 459 B.
- G.
- Gahl, R., Studien zur Theorie der Dampfdrucke 25, 202 L.
- s. Dolezalek, F.
- s. Strasser.
- Galt, A., Verbindungswärme von Metallen bei der Bildung von Legierungen 25, 272 L.
- Garrard, Charles Cornfield, Zersetzungsspannung geschmolzener u. fester Elektrolyte 25, 273.
- Gaus, W., Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung 25, 236.
- Gautier, A., Apparate aus geschmolzenem Quarz 25, 348 L.
- Grenzen der Verbrennbarkeit des Wasserstoffs und der kohlenstoffhaltigen Gase durch rotglühendes Kupferoxyd, wenn sie mit einem grossen Volum Luft verdünnt sind 25, 345 L.
- Ursprung des Wasserstoffes in der Atmosphäre 26, 262 L.
- Geelmuyden, Reduzierende Wirkung von Calciumcarbid 25, 271 L.
- Giesel, F., Über radioaktive Stoffe 27, 316 L.
- Über radioaktives Bayrum und Polonium 25, 416 L.
- Gigli, T., Explosion eines Acetylen-gasometers 25, 270 L.
- Gladstone, J. H., Über die Einwirkung von Kupferzinklegierungen auf Salpetersäure 26, 128 L.
- Glaser, Dr. Fritz, Die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie 27, 394 B.
- L., Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei aus Lösungen u. die Bleischwamm-bildung 26, 452 L.
- Gockel, A., Über die Beziehungen

- zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen Salzen 25, 469 L.
- Göckel, Heinrich, Glashahn mit Universalquecksilberdichtung 27, 319 L.
- Goldberg, E. G., s. Speranski, A. W.
- Goldschmidt, H., Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen 26, 259 L.
- Gontal und Carnot s. Carnot und Gontal 26, 204 L.
- Gony, Einwirkung von Wasser auf Merkursulfat 25, 416 L.
- Gooch, F. A. und Morris, C. Julia, Die jodometrische Bestimmung von Arsensäure 25, 227.
- Gorni, F., s. Bruni, G.
- s. Bruni und Gorni 26, 355 L.
- Grandis, V. und Mainini, C., Über eine Farbenreaktion, welche gestattet, die in den Organgeweben sich absetzenden Kalksalze nachzuweisen 25, 206 L.
- Granger, A. u. Didier, G., Nickelarsenid 25, 272 L.
- Grassini, R., Über eine neue Farbenreaktion des Alkohols 26, 205 L.
- Gröger, Max, Über die Alkalikupfercarbonate 27, 315 L.
- Grusinow, A., Über die Veränderung der Zusammensetzung von flüssiger Luft beim Verdampfen 25, 471 L.
- Guichard, Marcel, Einwirkung von Wasser auf Molybdänpentachlorid 27, 318 L.
- Einwirkungen von Wasserdampf u. von Mischungen von Wasserstoff u. Wasserdampf auf Molybdän u. seine Oxyde 26, 453 L.
- Über das blaue Molybdänoxid 26, 206 L.
- Guntz und Féréé, Die Amalgame von Kalium und Natrium 26, 126 L.
- Guttman, Oskar, Schiefs- u. Sprengmittel 25, 420 B.
- Gyzander, C. R., Zu Fittica's Umwandlungen 26, 264 L.

H.

- Haber, F., Über die Autoxydation 25, 472 L.
- Nachträge zu der zweiten Mitteilung über Autoxydation 26, 263 L.
- und Bran, F., Über Autoxydation 26, 263 L.
- Haga, T. u. Divers, E., Zersetzung des Hydroxyamidossulfats durch Kupfersulfat 26, 126 L.
- Halász, Z., Ist das Blondlot-Dusart'sche Verfahren in gerichtlich-chemischen Fällen verlässlich? 26, 438.
- Hall, Robert W., Ursache des Gewichtsverlustes von Handelsplatin beim Erhitzen unter gewissen Bedingungen 26, 203 L.
- Hantzsch, A., Einfluss von Nicht-elektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten 25, 382.
- Hardy, W. B., Einige vorläufige Untersuchungen, der Bedingungen welche die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrolysen bestimmen 25, 203 L.
- Hartog, Philip J., s. Fowler und Hartog 26, 453 L.
- Hartwell, B. John, s. Browning, E. Philip.
- Häussermann, C. und Sigel, Alb., Zur Kenntnis der Überchlorsäure 27, 312 L.
- Heinrichs, G., Über das wahre Atomgewicht des Bors 25, 416 L.
- Hellwig, Karl, Über einige komplexe Silbersalze 25, 157.
- Hemsalech, G. A., Über das Bandenspektrum des Aluminiums 25, 416 L.
- Henke, A., s. Seubert und Henke 26, 264 L.
- Henniger, Dr. Karl Anton, Chemisches Praktikum behufs Einführung in die qualitative Analyse 27, 394 B.
- Heraeus, W. C., Verbessertes Gooch-tiegel 26, 207 L.
- Neue Apparate aus Aluminium für die chemische Industrie 26, 207 L.

- Herz, W., Zur Kenntnis der Aluminate 25, 155.
- Über das Kobaltsulfid 27, 390.
- Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen 27, 310 L.
- Über die Einwirkung substituierter Ammoniakbasen auf Zinksalzlösungen und eine neue Methode zu quantitativen Zinkbestimmung 26, 90.
- s. Abegg, R.
- u. Drucker, K., Über die quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen 26, 347.
- Herzfeld, Dr. J. u. Korn, Dr. Otto, Chemie der seltenen Erden 27, 202, 205 B.
- Herzog, J., s. Manschot, W.
- Hjelt, Edvard, Aus Jac. Berzelius' u. Gustav Magnus' Briefwechsel 25, 421 B.
- Higgins, C. Longuet, Herstellung einer genauen Normalsäure 26, 269 L.
- Hildburgh, W. L., Ein neues elektrolytisches Element zur Gleichrichtung von Wechselströmen 25, 344 L.
- s. Livingston, J.
- Hillebrand, W. F. u. Stokes, H. N., Notiz über den Einfluss von Pyrit und anderen Sulfiden auf die Bestimmung von zweiwertigem Eisen 27, 125 L.
- Relativer Wert der Mitscherlich'schen u. der Fluorwasserstoffsäuremethode zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen 25, 326.
- Hittorf, W., Über die Passivität der Metalle 26, 206 L.
- Hoff, J. H. van't, Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand 27, 393 B.
- u. Wilson, H. A., Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. insbesondere des Stafsfurter Salzlagere. Die Bildung von Syngenit  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 25° 27, 315 L.
- Hofmann, K. A., Über Eisenpenta-cyanverbindungen 26, 205 L.
- Korn, A. und Straufs, E., Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen 27, 316 L.
- und Straufs, Edward, Über das radioaktive Blei 27, 316 L.
- Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden 26, 265 L.
- Hofmann, B. und Ebert, H., Über die Phosphoreszenz des Phosphorperoxyds 26, 126 L.
- Holborn, L. und Day, A., Über den Schmelzpunkt des Goldes 27, 316 L.
- Hollard, M. A., Elektrochemische Bezeichnungen 25, 469 L.
- Auguste, „La Theorie des Ions et l'Électrolyse“ 26, 360 B.
- Holleman, A. F., Über die freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure 25, 346 L.
- Lehrbuch der anorganischen Chemie 25, 419 B.
- Howe, Lewis Jas., Über die achte Gruppe des periodischen Systems und einige von ihren Problemen 25, 468 L.
- Hulett, G. A., Kalibrierung einer Glasröhre und einige Kompressibilitätskoeffizienten 25, 206 L.
- Die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers 25, 416 L.
- Hüttner, Erwin, Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Kobalts 27, 81 L.
- J.**
- Jackson, C. Loring, u. Derby, J. H., Über Ferrojodid 26, 205 L.
- Jacoby, Richard u. Meyer, Richard Jos., Über die Doppelnitrate des vierwertigen Cers und des Thoriums 26, 204 L.
- s. Meyer, Richard Jos.
- Jaeger, A., Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung 27, 22.



Jäger, W. und Lindeck, St., Über das Weston'sche Cadmiumelement. Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen 26, 269 L.

Jahn, Hans, Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte 25, 343 L.

— Zur Frage über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgewicht stark dissoziierter Elektrolyte 26, 260 L.

Jaubert, George F., Einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds und neue Methode zur Darstellung desselben 27, 314 L.

Jean, F., Abgeänderter Gang bei der qualitativen Analyse der Schwefelammoniumgruppe 25, 206 L.

Immerwahr, Cl., Berichtigung 25, 112.

Job, André, Das Ampèremanometer und seine weitere Anwendung in der Elektrochemie 27, 319 L.

— Untersuchungen über die Oxydation der Kobalt- u. Cersalze in alkalischer Lösung 25, 417 L.

Jones, C. Harry, The Theory of Electrolytic Dissociation and some of its Applications 25, 349 B.

— und Smith, A. W., Die Lösungstension von Zink in Äthylalkohol 25, 203 L.

Jørgensen, S. M., Konstitution der Platinbasen 25, 353.

Jouard s. Berlemont und Jouard 26, 208 L.

Ittner, Martin H., Modifikationen der Bunsen'schen Vakuumpumpe 26, 208 L.

Junger, Waldmar Ernst, Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen 25, 476 L.

Jüptner, H. von, Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre 26, 267 L.

K.

Kahlbaum, W. A., and Darbishire, V. Francis, The Letters of Faraday and Schoenbein 25, 208 B.

Kahlenberg, Louis, Beziehungen des Geschmackes saurer Salze zu ihrem Ionisationsgrade 25, 469 L.

— Über die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nicht wässrigen Lösungsmitteln 25, 469 L.

— Potentialdifferenz zwischen Metallen und nichtwässrigen Lösungen ihrer Salze 27, 200 L.

Kastle, J. H., Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf die Färbung von Brom und Jodverbindungen 25, 346 L.

— und Beatty, L. O., Über die vermutete Allotropie des Phosphorbromids 25, 347 L.

— und Beatty, W. A., Einfluß oxydierender Mittel auf die Reduktion des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure 25, 128 L.

Keller, Edward, Über Selen u. Tellur (quantitative Trennung) 25, 346 L.

Kendrick, Arthur, Die Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakкумуляtor 25, 469 L.

Kenrick, Frank B., s. Lash Miller und Kenrick 26, 259 L.

Kerp, W., und Böttger, W., Amalgam, II, 25, 1.

Kieselwalter, A., Explosion eines Acetylgasometers 25, 270 L.

Kirke-Rose, T., Über gewisse Eigenschaften von Legierungen der Goldkupferreihe 26, 265 L.

Kistiakowsky, W. C., Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsperoxyds in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen 26, 262 L.

Klason, P., Über Molybdänblau 27, 318 L.

— Beiträge zur Kenntnis der Molybdänsäure 37, 318 L.

- Klason, P., Über ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxid 27, 318 L.
- Klimenko, B., s. Tanatar u. Klimenko 26, 259 L.
- Kohlrausch, F., Über die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn 25, 272 L.  
— Modell zur Ionenbewegung 26, 208 L.  
— Über das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen 26, 259 L.
- Kohlschütter, Volkmar, Über das Uranrot 27, 318 L.  
— Über die Verbindungen der Uransäure mit schwefliger Säure 25, 417 L.
- Kohn, Charles A., Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie 26, 269 L.  
— Leopold, s. Bleier und Kohn 26, 263 L.
- Kolb, A., Über die Reduktion der Quecksilbersalze durch Wasserstoff-superoxyd 27, 315 L.
- Koninck, L. L. de, Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikaten und Gesteinen; Einfluß des Pyrits 26, 123.
- Konowalow, D., Über die Beziehung des Ammoniaks zu Salzen in wässriger Lösung 25, 270 L.
- Korn, A., s. Hofmann, K. A.
- Korn, Dr. Otto, s. Herzfeld, Dr. J.
- Kowalevsky, W. v., Über das Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe 25, 189.
- Kraus, A. Charles, s. Franklin, C. Edward.
- Kreitling, Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten 26, 208 L.
- Krügel, C. und Ladenburg, A., Über das Krypton 26, 126 L.
- Krüger, F., Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeld zum elektrolytischen Lösungsdruck 26, 260 L.
- Kügelgen, Fr. von, Über die Reduktion durch Calciumcarbid 26, 265 L.
- Kühling, O., Über das Verhalten der arsenigen Säure gegen Permanganat 27, 318 L.
- Kusnezow, P., Über Hydrate des Manganjodürs 26, 206 L.
- Küster, F. W., Über die elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen 26, 205 L.  
— Über die elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus Lösungen ihrer Sulfate 26, 266 L.  
— Die elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal 26, 167.  
— und Thiel, A., Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen, IV. 25, 319.
- L.
- Laar, J. J. van, Die Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten 26, 259 L.
- Lachmann, Arthur, Acetylen als Brenngas im chemischen Laboratorium 26, 208 L.
- Ladenburg, A., Über das Ozon, IV. 26, 263 L.  
— und Krügel, C., Über das Krypton 26, 126 L.
- Landolt, H., Ostwald, W. u. Seubert, K., Zweiter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte 25, 341 L.
- Langbein, H., Chemische und kalorimetrische Untersuchung der Brennstoffe 26, 269 L.
- Lange, A., Über einige Eigenschaften des verflüssigten Chlors 25, 471 L.
- Lash Miller, W. und Kendrick, Frank B., Modell zur Ionenbewegung 26, 270 L.  
— — Quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie 26, 259 L.
- Lassar-Cohn, Über das Ungeeignete

- der neuerdings für die Berechnung der Atomgewichte vorgeschlagenen Grundzahl 16000 25, 207 B.
- Lassar - Cohn, Ad. Stöckhardt's Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente 26, 458 B.
- Laurent, Ch., Über ein Ammoniakchromosulfat 26, 206 L.
- Lebeau, P., Über das Ferrosilicid  $Fe_2Si$  und sein Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium 26, 267 L.
- s. Moissan, H.
- Le Blanc, M., Die elektrolytische Regeneration von Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen 26, 268 L.
- Lehrbuch der Elektrochemie 25, 420 B.
- Le Bon, Gustave, Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Zufügung kleiner Mengen fremder Stoffe 26, 267 L.
- Ledebur, A., Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien 26, 460 B.
- Lee, N. S. van der, Der Einfluss des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt 25, 342 L.
- Lehfeld, R. A., Elektromotorische Kraft u. osmotischer Druck 26, 260 L.
- Elektrolytischer Lösungsdruck. Antwort auf die Kritik des Herrn F. Krüger 26, 260 L.
- Lehmann, Hans, Die ultraroten Spektren der Alkalien 26, 264 L.
- Lehmann, P. und Weinland, R. F., Über die Einwirkung von Natriumäthylat und Alkalien auf Arsenpenta-sulfid 26, 322.
- Lehner, V., Neue Tellurverbindungen 25, 205 L.
- Lengyel B. von, Über radioaktives Baryum 25, 271 L.
- Letts, E. A., The Carbonic Anhydride of the Atmosphere 25, 350 B.
- Levi, G., Beitrag zum Studium der Dissoziation in kolloidalen Lösungen 25, 469 L.
- Levi, M. G., s. Carrara und Levi 20, 258 L.
- Lewis, Ernest A., Wirkung kleiner Mengen von Arsen auf Kupfer 27, 315 L.
- G. N., Eine neue Auffassung vom thermischen Druck und eine Theorie der Lösungen 26, 259 L.
- Ley, K., Zur Konstitution der Uranyl-salze 26, 268 L.
- Lincoln, A. T., Lösende Wirkung von Dämpfen 27, 199 L.
- Lindeck, St., s. Jäger u. Lindeck 26, 269 L.
- Lindsay, Charles F., Leitfähigkeiten einiger Doppelsalze im Vergleich mit den Leitfähigkeiten von Gemischen ihrer Komponenten 27, 199 L.
- Liveing, S. D. und Dewar, James, Spektrum der flüchtigeren Gase der Atmosphäre, die bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs nicht kondensierbar werden 27, 201 L.
- Livingston, R. Morgan u. Hildburgh, W. L., Ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstromelementen 25, 344 L.
- Lobry de Bruyn, C. A., Über die Größe der in kolloidalen und in Pseudolösungen befindlichen Teilchen 26, 354 L.
- Der physikalische Zustand von in gelatinösen Medien gebildeten, in Wasser unlöslichen Stoffen 26, 258 L.
- Lockyer, Norman, Fernere Mitteilungen über das Siliciumspektrum 27, 314 L.
- Loew, Oscar, Katalyse und chemische Energie 26, 262 L.
- Lordkipanidse, S., Über Verbindungen der Fluorüberuransäure 26, 207 L.
- Lorenz, Richard, Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze 25, 436.
- Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze 26, 269 L.

- Lorenz, Richard, Über die Ausbildung des Elektrochemikers 26, 271 B.  
 Lowry, Martin P. u. West, H. John, Überschwefelsäuren 25, 346 L.  
 Lucchesi, A., s. Antony, U.  
 — und Antony, U., Beitrag zum Studium des Rutheniums und seiner Verbindungen 26, 204 L.  
 Lunge, G., Über die Benutzung von Schwimmern bei Büretten 26, 208 L.  
 Luther, R. u. Wilson, D. R., Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen 25, 471 L.  
 Lyte, Marwell F., Ergebnis der Elektrolyse geschmolzener Salze 26, 261 L.

M.

- Mabery, Charles F., Über Carborund 26, 264 L.  
 Mac Coy, H. N., Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedemethode 25, 206 L.  
 Mac Crae, J., s. Dawson und Mac Crae 26, 264 L.  
 Magnanini, G. und Vannini, F., Wertbestimmung des Calciumcarbids des Handels 25, 206 L.  
 — u. Zunino, V., Technischer Apparat zur Bestimmung des Heizwertes fossiler Brennstoffe 25, 348 L.  
 Magnier de la Source, Notwendige Vorsichtsmaßregeln bei gewissen acidimetrischen Bestimmung 25, 206 L.  
 Mainini, C., s. Grandis, V.  
 Malus, C., Untersuchungen über die Viskosität des Schwefels bei Temperaturen, die über der des Maximums der Viskosität liegen 25, 346 L.  
 Manchot, W., Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul 27, 420.  
 — und Herzog, J., Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff 27, 397.  
 — — Über das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromverbindungen gegen Sauerstoffgas 25, 417 L.  
 Mannheim, E., s. Partheil, A.  
 Marckwald, E., s. Meyer u. Marckwald 26, 266 L.  
 Marino, L., s. A. Piccini 27, 62.  
 Marshall, Hugh, Einrichtungen zur Elektroanalyse 26, 269 L.  
 — Über die Einwirkung von Persulfaten auf Jod 27, 312 L.  
 Mathews, J. A., Über Wismutkobaltcyanid 25, 347 L.  
 Matignon, Camille, Direkte Verbindung des Stickstoffs mit den Metallen der seltenen Erden 26, 263 L.  
 — Direkte Verbindung des Wasserstoffs mit den Metallen der seltenen Erden 26, 262 L.  
 — Über einige Eigenschaften des Aluminiums und über die Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff 25, 416 L.  
 — Vorlesungsversuche, betreffend die Absorption von Wasserstoff und Stickstoff durch die seltenen Erden 26, 262 L.  
 — und Delépine, M., Zusammensetzung von Thoriumhydrür und Thoriumnitrid 27, 314 L.  
 Mawrow, F., Trennung des Kobalts von Nickel mittels Persulfaten 25, 196.  
 McCay, W. Le Roy, Einwirkung der kaustischen Alkalien und der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid 25, 459.  
 McCrae, J. und Dawson, H. M., Elektroaffinität der Metalle 26, 94.  
 Meade, R. K., Trimetrische Bestimmung von Zink mit Thiosulfat 26, 207 L.  
 Mellor, J. W., Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor 27, 201 L.  
 Menin, A., s. Pellini und Menin 26, 355 L.  
 Meyer, Richard Jos. und Jacoby, Richard, Über die Doppelnitrate des vierwertigen Cers und des Thoriums 26, 204 L.; 27, 359.  
 — und E. Marckwald, Zur Trennung

- der Ceriterden aus Monazitsand 26, 266 L.
- Meyer, Stephan, Über die Additivität der Atomeigenschaften 25, 468 L.
- Meyer, Th., Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses 25, 205 L.
- Meyerhoffer, W. u. Cottrelli, F.G., Über ein saures Tripelsalz 27, 442.
- Michael, Arthur u. Wallace, Conn.T., Über Chlorheptoxyd 25, 345 L.
- — Über das Verhalten des Jods und Broms gegen Chlorheptoxyd und Perchlorsäure 27, 312 L.
- Michaelis, A. und Arend, K. von, Über die Pentachlorplatinsäure 27, 314 L. \*
- Miethe, A., Photographische Platten zur Aufnahme von Absorptionsspektren 26, 270. L.
- Miller, E. H. u. Fischer, H., Über Blei und Cadmiumferrocyanide 26, 203. L.
- Miolati, A., Konstitution der Nitroprussidverbindungen 25, 318.
- und Bellucci, J., Über die Pentachlorplatinsäure 26, 204 L; 26, 209; 27, 317 L.
- — Über das Platintetrabromid 26, 204 L; 26, 222.
- und Tagiuri, C., Über einige Verbindungen des Rutheniums 27, 317 L.
- Mitchell, F. H., s. Rogers, Allen u. Mitchell, F. H. 26, 206 L.
- Moeser, L., s. Eidmann, W.
- Moissan, Henri, Fluor und seine Verbindungen 25, 422 B.
- Le Fluor et ses Composés 25, 421 B.
- Neuer gasförmiger Körper, Schwefelperfluorid 25, 205 L.
- Über die Existenz von Neodym- und Praseodymnitriden 26, 266 L.
- Darstellung und Eigenschaften der Neodym- und Praseodymcarbide 26, 266 L.
- Untersuchung über Samariumcarbid 26, 266 L.
- und Lebeau, P. Volumgewicht und Analyse von Schwefelperfluorid 25, 205 L.
- Moissan, Henri, Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids 25, 345 L.
- — Über eine neue gasförmige Verbindung, das Sulfurylchlorid 27, 312 L.
- — Neuer gasförmiger Körper, Schwefelperfluorid 25, 205 L.
- und Stock, Alfred, Über die beiden Borsiliciumverbindungen  $\text{SiB}_3$  u.  $\text{SiB}$ , 26, 204 L.
- und Venturi, Untersuchung von Manganfluorid 25, 272 L.
- Monnier, Alfred, s. Duparc Louis.
- Montanari, Bestimmung des Kaliums mittels Überchlorsäure bei Handelsanalysen 27, 319 L.
- Montemartini, C., Über Verbindungen von Wismutsalzen mit einigen organischen Basen 26, 452 L.
- und Egidi, U., Über die Phosphate des Wismuts 26, 264 L.
- — Über ein lösliches Wismutphosphat 26, 452 L.
- Moody, H. R., s. Tucker und Moody 26, 262 L.
- Moreschini, R., Über eine Erscheinung, welche sich beim Abkühlen überschmolzener Substanzen zeigt 25, 201 L.
- Morgan, J. L. R., Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft mit Hilfe des Lippmann'schen Elektrometers 25, 348 L.
- Morgan, R., s. Livingston, Morgan und Duff 26, 206 L.
- Livingston, J. R. u. W. A. Duff, Chromelement zur Gleichrichtung von Wechselströmen 26, 206 L.
- Moritz, B., Über Elektrolyse durch semipermeable Membranen 25, 348 L.
- Morpurgo, G., Eine praktische Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers 26, 269 L.
- Morris, C. Sulia, s. Gooch, F. A.
- Morse, H. N. und Byers, H. G., Die Ursache der Sauerstoffentwicklung bei der Absorption oxydierbarer Gase durch Übermangansäure 25, 272 L.

- Morse, N. H. und Olsen, J. C., Übermangansäure durch Elektrolyse 25, 417 L.
- Muckerji, P., Notiz über eine Methode zum Nachweise von freiem Phosphor 27, 72 B.
- Mulder, E., Über Silberperoxysulfat und Silberperoxyacetat 26, 128 L.
- Müller, Erich, Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation 26, 1.
- Über eine Methode zur Bestimmung von Reaktionsspannungen mit dem Kapillarelektrometer 25, 203 L.
- Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors 25, 344 L.
- Muthmann, W., Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen 25, 346 L.
- und Bauer, E., Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrats und der Auer'schen Glühkörper 26, 204 L.
- und Stützel, L., Über Cerisulfate 25, 416 L.
- Mylius, F. und Funk, R., Über die Natriumsalze der Chromsäure. Studien über die Löslichkeit der Salze 27, 314 L.
- und Wrochem, J. von, Über das Calciumchromat. Studien über die Löslichkeit der Salze. V. 27, 315 L.
- N.
- Nabl, A., Über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Thiosulfate 26, 263 L.
- Berichtigung bezüglich der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Thiosulfate 27, 312 L.
- Name, R. G. van, Die Sulfoeyanide des Kupfers und Silbers in der Gewichtsanalyse 26, 230.
- Namias, R., Über die Persulfate und ihre Anwendung im Laboratorium und in der Industrie 26, 125 L.
- Nasini, R., und Anderlini, F., Bericht über die Analysen der Wasser der königlichen Salinen und Bäder von Salsomaggiore 25, 270 L.
- Natterer, K., Über Bronzen aus Ephesus 25, 271 L.
- Nernst, W., Theoretische Chemie 25, 423 B.
- und Borchers, W., Jahrbuch der Elektrochemie 25, 422 B.
- und Dolezalek, F., Über die Gas-polarisation im Bleiakкумуляtor 25, 203 L.
- und Wild, W., Einiges über das Verhalten elektrolytischer Glühkörper 26, 354 L.
- Neumann, B., Calciumcarbid und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze 26, 265 L.
- Siliciummetall, Analyse und Reinheit der Handelssorten 26, 264 L.
- Rührer mit gasdichtem Verschluss 27, 319 L.
- Über Elektroanalyse, Brauchbarkeit der in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren 25, 348 L.
- Newth, G. S., Verflüssigung eines Gases durch Selbstabkühlung 25, 201 L.
- Über nur teilweise mischbare wässrige anorganische Lösungen 25, 202 L.
- Nichols, Edward L. Die Acetylenflamme 26, 264 L.
- Noelting, E. und Feuerstein, W., Über die Darstellung von arsenfreiem Phosphor 26, 264 L.
- Norden, Konrad, Über die Bestimmung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen 26, 262 L.
- Nothomb, Marcel, Dissoziation des Antimonpentachlorids 26, 126 L.
- Noyes, A. A., Eine Abänderung der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen und Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf diese letzteren im Falle einiger dreiwertiger Salze 27, 200 L.
- Noyes, A. A., Die genauen Beziehungen zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck 27, 199 L.

Noyes, A. A. und Blanchard, A. A., Vorlesungsversuche über elektrolytische Dissoziation, Reaktionsgeschwindigkeit u. chemisches Gleichgewicht 26, 260 L.

## O.

Oddo, G. und Peratoner, A., Über die Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure 26, 125 L.

Ogawa, Masataher, s. Divers, Edward.

Olsen, J. C., s. Morse, H. N.

Orlow, N. A., Über den Selengehalt der Schwefelsäure 27, 312 L.

Orton, P. J. K., s. Chattaway, F. D.

— s. Chattaway und Orton 26, 263 L.

— und Chattaway, F. D., Einwirkung von Licht auf Stickstoffjodid 26, 126 L.

Ostwald, W., Grundrifs der allgemeinen Chemie 25, 351 B.

— Grundlinien der anorganischen Chemie 26, 454 B.

— Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren 26, 268 L.

— Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden 26, 261 L.

— Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxydes und die Oberflächenspannung fester Körper 26, 127 L.

— Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffes 25, 472 L.

— s. Landolt, H.

Otto, C., Direkte Eisen- und Stahl-erzeugung 26, 267 L.

Ouvrard, L., Über die Borate des Magnesiumoxyds und der Alkalierdmetalle 27, 315 L.

## P.

Pagel, C., Neue Methode zur Darstellung von Chromdoppelsulfaten 25, 272 L.

— s. Schlagdenhauffen.

Palmaer, W., Über einen Versuch zur Demonstration des elektrolytischen Lösungsdruckes 26, 260 L.

Pappadà, N., s. Bruni, G.

Parr, S. W., Neues Kalorimeter für Kohle 26, 269 L.

Parry, John, Krystallisation v. Stahl und Eisen 26, 205 L.

Partheil, A., und Mannheim, E., Quecksilberantimonid u. Stiboniumverbindungen 25, 205 L.

Patterson, T. S., Der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen 26, 258 L.

Pawlewski, Br., Über Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von Natriumwolframat 25, 272 L.

Pawlow, Wladimio, Über die Doppelsalze des Quecksilberjodid mit dem Jodkalium 27, 315 L.

Péchar, E., Verbindungen von Metalljodiden mit Schwefeldioxyd 25, 204 L.

— Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Alkalijodide 25, 346 L.

Pélabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon 25, 205 L.

— Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens 26, 126 L.

— Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutsulfür 27, 314 L.

— Einwirkung von Wasserstoff auf Selenquecksilber und die umgekehrte Reaktion 25, 271 L.

Pellini, G. und Menin, A., Über das Refraktionsvermögen des Tellurs in einigen seiner Verbindungen 26, 355 L.

Penfield, S. L., Über die Deutung von Mineralanalysen, eine Kritik neuerer Arbeiten über die Konstitution der Turmalim 25, 415 L.

Peratoner, A. und Oddo, G., Über die Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure 26, 125 L.

Perman, P. E. und Athenson, G. A. S., Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen 25, 345 L.

Peters, Charles A., Über die volumetrische Bestimmung des Kupfers

- als Oxalat und über eine Methode zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink 26, 111.
- Phipson, T. L., Über ein aus Cyan hergestelltes Gas, das mit Argon identisch zu sein scheint 25, 347 L.
- Piccim, A. und Marino, L., Über die Alaune des Rhodiums 27, 62.
- Pissarjewsky, L., Die Superoxyde zur Zirkoniums, Ceriums und Thoriums 25, 378.
- Hyperoxyde des Zirkoniums, Cers und Thoriums. Thermochemische Untersuchungen 26, 266 L.
- Polenske, Ed., Verhalten des Borax beim Destillieren mit Methylalkohol 26, 266 L.
- Ponsot, A., Gesetz der Moduln; Thermochemische Moduln 26, 258 L.
- Poppenberg, Otto, s. Stock, Alfred.
- Power, Frederik P. und Frank, Shedden, Zusammensetzung und Bestimmung von Ceroxalat 26, 204 L.
- Pozzi-Escot, M. E. und Couquet, H. C., Mikrochemische Untersuchungen über Yttrium, Erbium und Didym 25, 272 L.
- — Neue mikrochemische Reaktion des Paladiums 25, 272 L.
- Precht, J., Beiträge zur Theorie der photograph. Entwicklung 26, 128 L.
- und Strecker, W., Versuche über die Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgang 26, 128 L.

### R.

- Raikow, P. N., Neue Tropf- und Scheidetrichter 27, 319 L.
- Ramsay, William, s. Drugmann und Ramsay 26, 262 L.
- und Travers, Morris W., Argon und seine Begleiter 27, 313 L.
- Rayleigh, Lord, Über die Zähigkeit von Gasen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur 26, 258 L.
- Dichte des Wasserstoffs nach dem Trocknen mit flüssiger Luft 25, 204 L.
- Rebuffat, O., Einwirkung von Meerwasser auf die Puzzolanmörtel; Über die Konstitution der hydraulischen Cemente; Die künstlichen Puzzolane 26, 126 L.
- Reed, C. J., Gaspolarisation im Bleiakкумуляtor 26, 316 L.
- Reidemeister, C., Über sogenannten Asbest 25, 348 L.
- Reinders, W., Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid 25, 271 L.
- Legierungen von Antimon und Zinn 25, 113.
- Das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 25 126.
- Rengade, E., s. Chabrié, C.
- Rivière, Ch., Refraktionskoeffizient und Dispersion des Broms 26, 262 L.
- Roberts-Austen, W., Diffusion von Gold in festem Blei 26, 265 L.
- Rogers, Allen und Mitchell, F. H., Darstellung des blauen Molybdänoxids und des metallischen Molybdäns 26, 206 L.
- Rogers, H. F., s. Allen und Rogers 26, 266 L.
- Rohland, Paul, Über einige Hydrationsreaktionen 26, 265 L.
- Rohmer, Martin, Scheidung des Arsens 27, 314 L.
- Röhrig, A. und Treumann, J., Über das Verhalten von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck 26, 127 L.
- Roozeboom, Bakhuis, H. W., Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre 26, 204 L.
- Rosenheim, Arthur u. Cohn, Robert, Über einige Metalldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion 27, 280 L.
- und Schilling, J., Über Salze des Thoriums 25, 270 L.
- und Otto Schütte, Über Doppelverbindungen des vierwertigen Titans 26, 239.
- und Steinhäuser, S., Doppel-



- verbindungen von Ammoniumthio-  
sulfat mit Silber- u. Kupferhalogen-  
nuren 25, 103.
- Rosenheim, A. u. Steinhäuser,  
S., Unterschweifliche u. schwe-  
fliche Alkalidoppelsalze des Sil-  
bers und Kupfers 25, 72.
- Rosset, G., Molekulargewichtsbestim-  
mung nach der Tropfmethode 25,  
201 L.
- Rössing, A., Polysulfide des Kupfers  
25, 407.
- Rössler, Heinrich, Über das Ver-  
halten des Rhodiums in Edelmetall-  
legierungen 26, 204 L.
- Rothmund, V., Die Änderung der  
Löslichkeit durch Salze 25, 202 L.
- Rudolphi, Dr. Max, Die Bedeutung  
der physikalischen Chemie für den  
Schulunterricht 27, 395 B.
- Einführung in das physikalische  
Praktikum 27, 393 B.
- Rudorf, Georg, Über die Einwirkung  
der Hitze auf übermangansaures  
Kalium 27, 58.
- Ruff, Otto, Zur Kenntnis des Jod-  
stickstoffes 26, 263 L.
- Rupe, Hans, Chemie der natürlichen  
Farbstoffe 25, 421 B.
- Rydberg, J. R., Die Härte der ein-  
fachen Körper 25, 201 L.
- S.
- Sachs, Willy, Kohlenoxydvergiftung  
25, 352 B.
- Sabatier, Paul und Senderens, J.  
B., Einwirkung von reduziertem  
Nickel auf Acetylen 26, 206 L.
- Salvadori, R., Über die Verbrennung  
des Stickstoffes 26, 355 L.
- Erkennung der hydrolytischen Disso-  
ziation mit Hilfe der elektrischen  
Leitfähigkeit 25, 469 L. 27, 200 L.
- Sand, Henry J. S., Über die Kon-  
zentration an den Elektroden in einer  
Lösung, mit besonderer Berücksich-  
tigung der Wasserstoffentwicklung  
durch Elektrolyse einer Mischung  
von Kupfersulfat und Schwefelsäure  
27, 201 L.
- Sargent, Charles L., Darstellung von  
Wolfram und Molybdänlegierungen  
in elektrischen Öfen 27, 318 L.
- Saunders, A. P., Die alltropen For-  
men des Selens 26, 126 R.
- Saurel, Paul, Über das Gleichgewicht  
chemischer Systeme 27, 199 L.
- Schéele, Carl von, Zur Kenntnis des  
Praseodyms 27, 53.
- Schenck, Rudolf, Über eine Methode  
zur Ermittlung des Umwandelungs-  
punktes monotrog-dimorpher Körper  
25, 345 L.
- Schilling, J., s. Rosenheim, A.
- Schirmeisen, K., Zur Ausgestaltung  
des periodischen Systemes der Ele-  
mente 25, 201 L.
- Schlagdenhauffen u. Pagel, Über  
selenhaltige Schwefelsäure 25, 205 L.
- Schmidt Julius, Über die praktische  
Bedeutung chemischer Arbeit 26, 458 B.
- Schmidt, O., Über elektrische Wasser-  
zersetzung im großen 26, 261 L.
- Schloessing, Th., Phosphorsäure in  
Gegenwart gesättigter Lösungen von  
Calciumdickarbonat 26, 127 L.
- Über die Löslichkeit von Tricalcium-  
phosphat im Bodenwasser bei Gegen-  
wart von Kohlensäure 26, 127 L.
- Scholz, Die Osmiumglühlampe von  
Auer von Welsbach 27, 320 L.
- Schönrock, Otto, Über die Abhängig-  
keit der spezifischen Drehung des  
Zuckers von der Temperatur 25, 468 L.
- Schürger, Johann, Calciumamalgam  
25, 425.
- Schütte, Otto und Rosenheim, Ar-  
thur, Über Doppelverbindungen des  
vierwertigen Titans 26, 239.
- Scott, A., Ammoniumbromid und das  
Atomgewicht des Stickstoffes 26, 452 L.
- und Arbuckle, W., Darstellung  
von Jodsäure 27, 312 L.
- Senderens, J. B. und Sabatier,  
Paul, s. Sabatier und Senderens 26,  
206 L.
- Senier, Alfred, Vorlesungsversuch  
zur Darstellung von Stickoxyd 27,  
312 L.

- Seubert, Karl und Henke, A., Über die Einwirkung von Kaliumdichromat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure 26, 258 L.  
 — s. Landolt, H.
- Shedden, Frank und Power, P. Frederik, Zusammensetzung und Bestimmung von Ceroxalat 26, 204 L.
- Siegrist, Jos., Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure 26, 273.
- Sigel, Alb., s. Häussermann, C.
- Smiles, Samuel, Beitrag zur Stereochemie des Schwefels, eine optisch aktive Sulfinbase 26, 263 L.
- Smith, A., Über einen Manostat 25, 348 L.
- Smith, A. W., s. Jones, H. C.
- Soave, M., Über die angebliche Flüchtigkeit des Kalomels bei einer Temperatur von 37° 26, 265 L.
- Sodeau, William H., Die Zersetzung der Chlorate 26, 355 L.
- Sonneborn, H., s. Foerster F.
- Spuranski, A. W. und Goldberg, E. G., Elektrolyse von Metallsalzlösungen in organischen Lösungsmitteln 27, 199 L.
- Spring, W., Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs 27, 308 L.
- Staudenmaier, L., Über Graphit 26, 126 L.
- Steile, B. D., Eine neue Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässriger Lösung 27, 200 L.
- Steinhäuser, S., s. Rosenheim, Arthur.
- Stevens, Henry P., Zur Kenntnis der Metathorsäure und des Metathoroxchlorids 27, 41.  
 — s. Chattaway, F. D.  
 — s. Chattaway u. Stevens 26, 263 L.
- Stieglitz, J., Vorlesungsversuche, um Gleichgewicht und Dissoziation zu zeigen 25, 348 L.
- Stock, Alfred und Moissan, Henry, Über die beiden Borsiliciumverbindungen  $\text{SiB}_2$  u.  $\text{SiB}_3$  26, 204 L.  
 — und Poppenberg, Otto, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid 27, 317 L.
- Stöckl, K. und Vanino, L., Zur Kenntnis kolloidaler Metalllösungen 25, 468 L.
- Stokes, N. H., s. Hillebrand, W. F.
- Stortenbecher, W., Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen, III. 25, 342 L.
- Strasser und Gahl, Über die Gaspolarisation im Bleiakкумуляtor 25, 471 L.
- Straufs, Edward, s. Hofmann, Karl A.  
 — s. Hofmann u. Straufs 26, 265 L.
- Strecher, W. und J. Precht, Versuche über die Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgang 26, 128 L.
- Streintz, Franz, Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. I. Mitteilung. Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit 25, 469 L.
- Stützel, L., s. Muthmann, W.
- Suchy, R., Über pyrochemische Daniellketten 27, 152.
- Šulc, O., Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle 25, 204 L.  
 — Notiz über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze, insbesondere des Quecksilberjodids in organischen Lösungsmitteln 25, 399.

T.

- Tafel, Julius, Über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung 25, 471 L.
- Tagiuri, C., s. Miolati, A.
- Tanatar, S., Über Bleisuboxyd 27, 308 L.  
 — Cadmiumquadrantoxyd 27, 432.  
 — Wismutsboxyd 27, 437.  
 — Perborate 26, 345.  
 — Die Verbrennung der Gase 26, 262 L; 27, 314 L.  
 — und Klimenko, B., Salzbildung in alkoholischer Lösung 26, 259 L.

- Tarible, Über Verbindungen von Borbromid mit den Phosphorchloriden 27, 317 L.
- Einwirkung von Borbromid auf die Phosphorjodide und auf die Halogenverbindungen des Arsens und Antimons 27, 317 L.
- Tarugi, N. und Bombardini, G., Beitrag zum Studium der verdünnten Lösungen 26, 354 L.
- Taylor, Ernest A., Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten I, 25, 342 L; 26, 259 L.
- Dampfdrucksbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 25, 468 L.
- Theel, W., s. Witt, O. N.
- Thiel, Alfred, Das Potential des Silbers in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber 26, 261 L.
- s. Küster, F. W.
- Thiele, H., Aus der Laboratoriumspraxis. I. Über Veränderungen von Gewichtssätzen 25, 206 L.
- Aus der Laboratoriumspraxis. Über eine Fehlerquelle bei der Verwendung von Bürettenschwimmern 25, 206 L.
- und Richter, R., Zur Titerstellung der Normalsäuren 25, 348 L.
- Thomas, V., Über einige Thalliumchlorobromide 26, 266 L; 26, 452 L.
- Über die Thalliumchlorobromide vom Typus  $TlX_3 \cdot 3 TlX$  27, 317 L.
- Tiesenhold, W. v., Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride 27, 312 L.
- Tilden, W. A., Spezifische Wärme von Metallen und die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht 25, 201 L.
- Tolloczko, St., s. Brunner und Tolloczko 26, 259 L.
- Touren, Ch., Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion 25, 203 L.
- Townsend, John S., Die Diffusion von Ionen in der Luft, die durch radioaktive Stoffe, ultraviolettes Licht und Spitzenentladung erzeugt sind 26, 260 L.
- Travers, Morris W., s. Ramsay, William.
- Treadwell, F. P., Zur qualitativen Nachweisung des Kobalts nach Vogel 26, 108.
- Zur Trennung des Zinks von Nickel (und Kobalt) 26, 104.
- Treumann, J. und Röhrig, A., Über das Verhalten von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von kohlen-saurem Kalk unter Druck 26, 127 L.
- Trevor, J. E., Beziehungen zwischen thermodynamischen Fundamental-funktionen 26, 258 L.
- Tucker, S. A. und Moody, H. R., Elektrolyse von Chlorcalcium mit Rücksicht auf die Chloratbildung 26, 262 L.
- Turner, B. B., Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten 26, 259 L.
- U.
- Uhlenhuth, Rudolf, Darstellung des freien Hydroxylamins 25, 346 L.
- Krystallform der Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin 25, 417 L.
- Über Platinverbindungen mit Hydroxylamin 25, 416 L.
- Bemerkung zu der Abhandlung über Platinverbindungen mit Hydroxylamin 26, 203 L.
- Ulpiani, C. und Condelli, S., Gang der Spaltung einer racemischen Verbindung durch Pilze 25, 201 L.
- — Asymmetrie und Vitalismus 25, 201 L.
- Urbain, G. u. E., Isolierung von Yttrium, Ytterbium und Neocerbium 27, 317 L.
- V.
- Vanino, L., s. Stöckl, K.
- Vannini, F., s. Magnanini, G.
- Vater, H., Einige Versuche über die Bildung des marinen Anhydrits 25, 271 L.

- Vaubel, W., Über das fünfwertige Stickstoffatom 25, 346 L.  
 — Über das Verhältnis zwischen Reaktionsvermögen und Konzentration der Schwefelsäure 26, 125 L.  
 Venturi s. Moissan, H.  
 Venturoli, G., Über eine Modifikation bei der hydrotitrimetrischen Methode 25, 206 L.  
 Vespignani, G. B., s. Carrara, G.  
 Villard, Durchlässigkeit geschmolzener Kieselsäure für Wasserstoff 25, 415 L.  
 Vogel, Dr. E., H. W. Vogels Photographie 27, 394 B.  
 W.  
 Wagner, Julius, Die Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren 27, 138.  
 Walden, P., Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel 25, 209.  
 Wedekind, E., Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes 26, 125 R.  
 Wegscheider, Rud., Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme 26, 259 L.  
 Weinland, R. F., Über die Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid 26, 126 L.  
 — und Lehmann, P., Über die Einwirkung von Natriumäthylat und Alkalien auf Arsenpentasulfid 26, 322.  
 Weinstein, Prof. Dr. B., Thermodynamik und Kinetik der Körper 27, 78 B.  
 West, H. John, s. Lowry, Martin P.  
 Wetzell, J., Über eine Verbesserung am Geissler'schen Kaliapparate 27 319 L.  
 White, Alfred H., Bürette für genaue Gasanalysen 26, 208 L.  
 Wichelhaus, H., Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit 26, 459 B.  
 Wild, W., s. Nernst u. Wild 26, 354 L.  
 Williams, P., s. Dawson, H. M.  
 Wilsmore, N. T. M., Über Elektrodenpotentiale 26, 261 L.  
 Wilson, Harold A., Über Krystallisationsgeschwindigkeit u. Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten 25, 468 L.  
 — s. Hoff, I. H. van't.  
 Wilson, D. R., s. Luther, R.  
 Wimmenauer, Karl, Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse 27, 1.  
 Winkler, Cl., Anorganische Chemie und physikalische Chemie 27, 201 L.  
 — Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 25, 205 L.  
 Winteler, F., Löslichkeit der Chloralkalien in Ätzalkalien 26, 264 L.  
 — Über die Anforderungen, welche an Kohle als Elektrodenmaterial zu stellen sind 26, 269 L.  
 Witt, O. N. und Theel, W., Beitrag zur Kenntnis der Ceriterden 25, 272 L.  
 Wolf, C. G. L., Elektrolyse von Natriumchlorid 25, 204 L.  
 Wrewski, M., Über den Dampfdruck von Lösungen von Salz in wässrigem Methylalkohol 26, 259 L.  
 Wrochem, J. von, s. Mylius, F.  
 Wyruboff, G., Untersuchungen über die Lösungen 27, 199 L.  
 Z.  
 Zawadzki, Jan. v., Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische 26, 259 L.  
 — Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässriger Lösungen 26, 258 L.  
 Zehenter, J., Über das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zum Wasser 25, 272 L.  
 Zehnder, Ludwig, Die Entstehung des Lebens 25, 423 B.  
 Zsigmondy, R., Bemerkungen zu der Abhandlung: Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen 25, 201 L.  
 Zunino, V., Entwässerung des Selenits und Wasseraufnahme des Anhydrits 25, 271 L.  
 — s. Magnani, G.













