



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 3 959 058

CHEMISTRY  
LIBRARY

LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

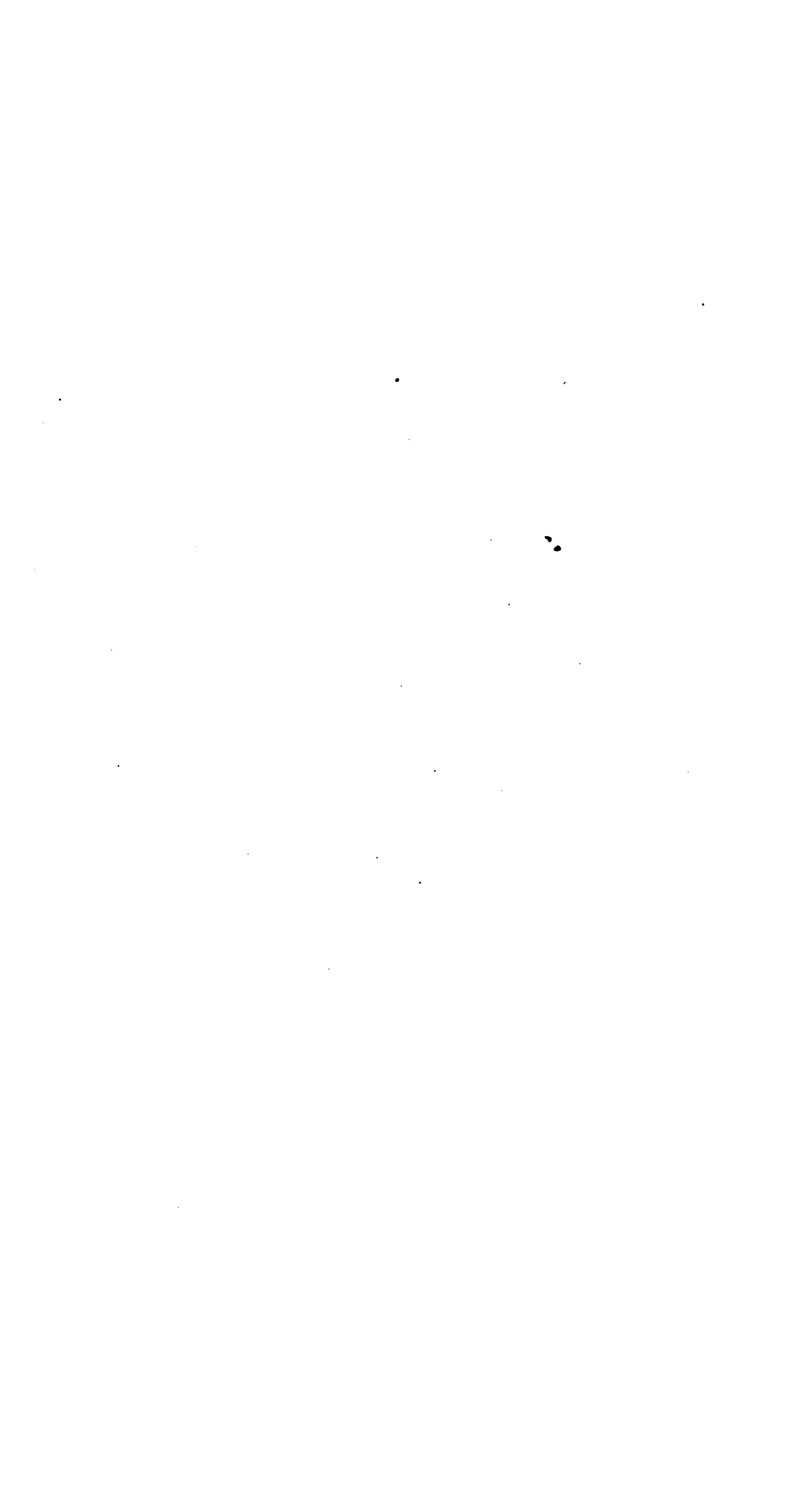
Received *Sept.*, 189*6*.

Accession No. *73989*. Class No.











# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,  
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,  
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITE-Paris, W. GIBBS-New-  
port, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-  
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-  
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-  
London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS  
ROOZEBOOM-Leiden, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,  
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,  
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

**W. Nernst**

o. Professor an der Universität Göttingen  
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

Privatdozent der Chemie in Göttingen.

**Zwölfter Band.**

Mit einer Tafel.



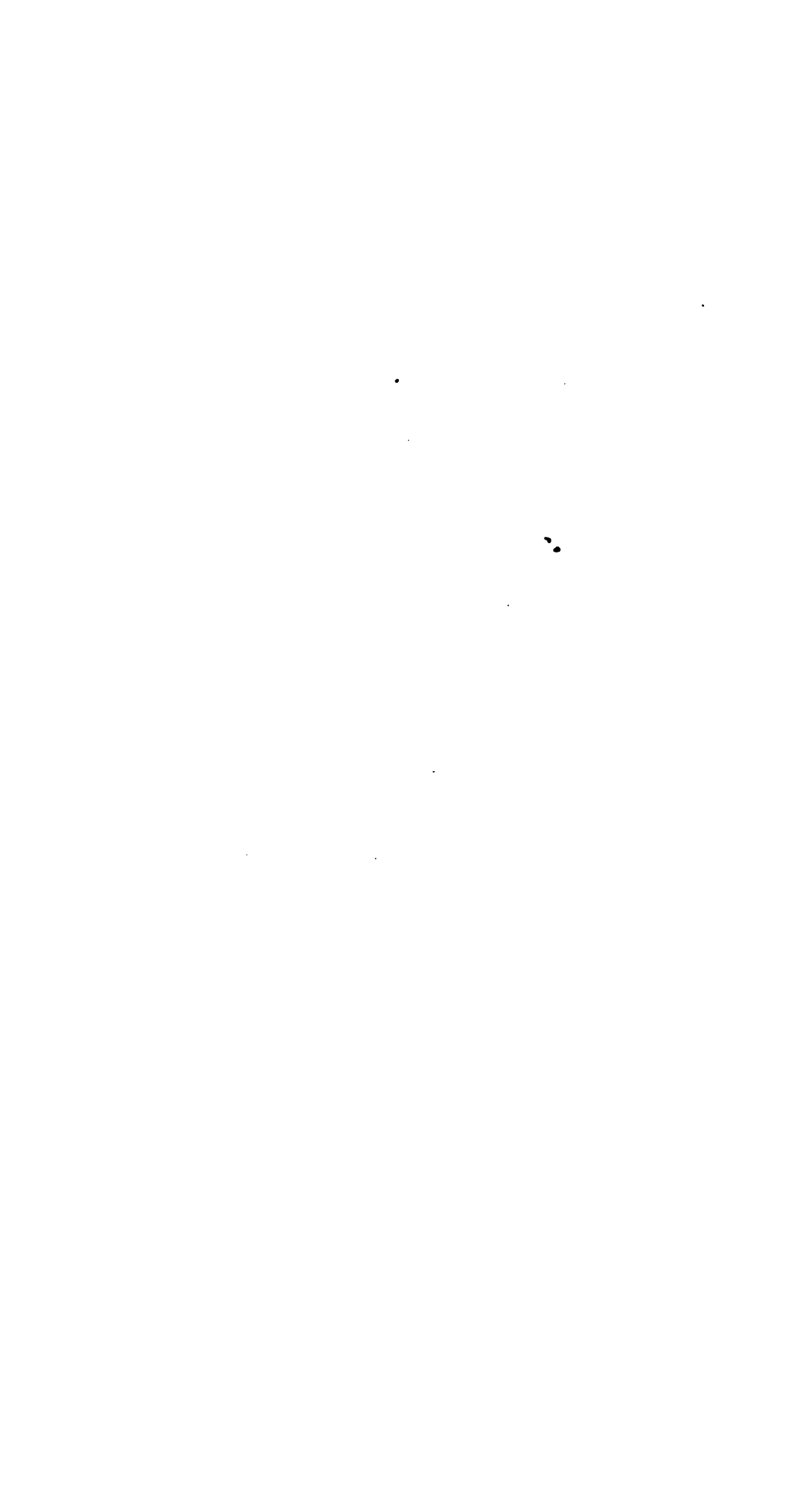
Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1896.







# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,  
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,  
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, W. GIBBS-New-  
port, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-  
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-  
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-  
London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS  
ROOZEBOOM-Leiden, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,  
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,  
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

**W. Nernst**

o. Professor an der Universität Göttingen  
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

Privatdozent der Chemie in Göttingen.

**Zwölfter Band.**

Mit einer Tafel.



Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1896.

**A. Beschreibung der benutzten Methode mit Angabe der erreichten Resultate.**

**a. Zur Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes.**

Man wird sich erinnern, daß ich in meinen besprochenen Untersuchungen über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff das Gewicht des Wasserstoffes, welches sich durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge entwickelt, bestimmt habe. Die vorliegende Untersuchung hat nun den Zweck, das Volumen dieses Gewicht des Wasserstoffes zu bestimmen.

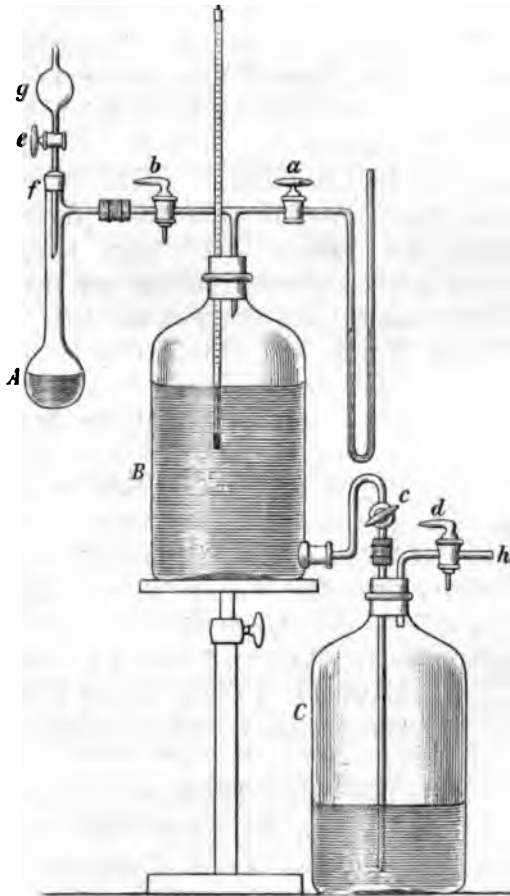


Fig. 1.

$\frac{1}{8}$  natürl. Größe.

Für diese Untersuchung wurde der in beistehender Zeichnung skizzierte Apparat benutzt. *A* ist ein Glaskolben von ca. 50 ccm Inhalt, in welchem die Entwicklung des Wasserstoffes stattfindet; *B* ist ein ca. 2 Liter großes Gefäß, in dessen oberen Tubus ein genaues Thermometer und eine T förmige Röhre angebracht sind. Durch die Zweige dieser Röhre ist das Gefäß *B* einerseits mit dem Entwicklungsapparate *A*, andererseits mit einer Manometerröhre in Verbindung; jeder dieser Zweige ist mit einem Hahn verschließbar, und zwar ist der Hahn *b* auf dem zum Entwicklungsapparate führenden Zweige ein Dreiweghahn, durch welchen die Luft der Behälter *A* und *B* nach Belieben entleert werden kann. In dem unteren Tubus des Gefäßes *B* ist ein gebogenes, ebenfalls mit einem Hahn verschließbares Rohr angebracht. Durch dasselbe kann der Behälter *B* mit *C* in Verbindung gesetzt werden; dieser Behälter ist ebenfalls von ca. 2 Liter Inhalt; in dem Tubus desselben sind zwei Röhren angebracht, die eine führt zum Boden des Gefäßes und kann mit der Röhre *c* des Behälters *B* verbunden werden, die andere ist mit einem Dreiweghahne verschließbar und steht durch die Ansatzröhre *h* desselben mit einem etwa 20 Liter großen, mit Wasserstoff gefülltem Gasometer in Verbindung.

Beim Beginn des Versuches enthält *B* mit Wasserstoff gesättigtes destilliertes Wasser, während *C* mit gasförmigem Wasserstoff gefüllt ist. Durch die Wasserstoffentwicklung in *A* wird das Wasser aus *B* verdrängt und in *C* übergeführt, während der in *C* enthaltene Wasserstoff durch den Dreiweghahn *d* entweicht. Nach Beendigung des Versuches enthält *B* Wasserstoff und *C* mit Wasserstoff gesättigtes Wasser. Um den Apparat in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen, wird der Hahn *d* so gedreht, daß die Verbindung mit dem größeren Wasserstoffgasometer hergestellt wird; alsdann wird durch den Druck desselben das Wasser aus *C* wieder nach *B* hinaufgeführt, während der in *B* enthaltene Wasserstoff durch den Dreiweghahn *b* entweicht. Die vorhandene Wassermenge geht demnach hin und zurück zwischen *B* und *C*, stets in Berührung mit Wasserstoff, ohne irgend welche Berührung mit der atmosphärischen Luft. Aus der Gewichtsänderung des Gefäßes *B* folgt in der unten zu entwickelnden Weise das Volumen des entbundenen Wasserstoffes.

Die Vorbereitung zum Versuche geschieht folgendermaßen: Der mit Wasser gefüllte Behälter *B* nebst den dazu gehörigen Röhren wird gewogen, dann auf seinem Platze angebracht und mit dem

Behälter *C* verbunden. Alsdann wird derselbe mit einer Kappe von dickem Filz umgeben, um den Einfluß der äußeren Temperatur möglichst aufzuheben. Das zu verwendende Gewicht Aluminium, circa 1.1 g, wird dann in den Kolben *A* gebracht, derselbe mit dem eingeschliffenen Trichterrohre *efy* verschlossen, und in den Behälter *q* wird ca. 15 ccm Kalilauge eingeführt; der Hahn *e* ist selbstverständlich geschlossen. Man verbindet nun *A* mit *B*, setzt den Hahn *b* in die bezeichnete Stellung, bei welcher die Luft in *A* mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Der Kolben *A* wird in ein Gefäß mit Wasser eingesetzt, die Temperatur des Wassers ist annähernd diejenige der Luft des Arbeitsraumes und wird notiert. Ebenfalls wird die Temperatur des Wassers des Behälters *B* beobachtet, sie ist selbstverständlich so nahe wie möglich derjenigen der Luft. Der Apparat ist alsdann vorbereitet zum Versuche, der in der folgenden Weise durchgeführt wird.

Der Gang des Versuches. Man öffnet den Hahn *e*, wodurch die Kalilauge in den Behälter *A* hineinfließt; die verdrängte Luft entweicht durch *b*. Alsdann schließt man den Hahn *e* und dreht *b* so, daß die Verbindung zwischen *A* und *B* hergestellt ist; das Wassermanometer zeigt Gleichgewicht des Druckes innerhalb und außerhalb des Apparates. Nach einigen Augenblicken beginnt nun die Reaktion des Aluminiums auf die Kalilösung, was am Manometer beobachtet wird. Man öffnet dann den Hahn *c* ein wenig, wodurch Wasser von *B* nach *C* fließt, so, daß das Manometer fortwährend keine größere Druckunterschiede kundgibt. Um die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen, wird der Wasserbehälter um *A* entfernt, die Temperatur in *A* durch gelindes Erwärmen erhöht, und wenn die Reaktion die gewünschte Schnelligkeit erreicht hat, wird *A* wieder in einen Behälter mit Wasser von 25—30° eingetaucht; alsdann kompensieren sich die chemische Wärmeentwicklung und die Abkühlung durchs Wasser, so daß die Wasserstoffentwicklung völlig gleichmäßig verläuft bis nahe dem Ende der Reaktion. Nach Verlauf etwa einer halben Stunde ist das Metall fast vollständig gelöst; man entfernt nun den *A* umgebenen Wasserbehälter, wonach die Temperatur sich beträchtlich erhöht und die letzten Spuren von Aluminium binnen kurzem gelöst werden. Alsdann wird der Kolben *A* wieder durch Wasser auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlt. Nach Verlauf einer ferneren halben Stunde wird der Luftdruck im Apparate gleich demjenigen der Atmosphäre gemacht; war ein Überdruck zugegen, so wird derselbe



entfernt, indem der Hahn *c* vorsichtig gedreht wird, bis das Manometer das Gleichgewicht anzeigt; war ein negativer Druck zugegen, so wird derselbe entfernt, indem der Hahn *d* so gedreht wird, daß die Verbindung mit dem großen Wasserstoffgasometer hergestellt wird, durch dessen Druck auf die Luft in *C* eine geringe Wassermenge aus *C* nach *B* übergeführt wird, und das Gleichgewicht hergestellt. Die Manipulierung ist äußerst einfach, und die Druckregulierung völlig genau. Nun wird durch Drehung des Hahnes *b* der Behälter *B* von *A* abgesperrt, die Temperatur des Wasserstoffes in *B* beobachtet und der Luftdruck durch ein genau kontrolliertes Barometer (siehe Abschnitt *B* dieser Abhandlung) abgelesen. Man trennt schliesslich den Behälter *B* von *A* und *C*, entfernt die in der Röhre außerhalb des Hahnes *c* enthaltenen Wassertropfen durch etwas Fließpapier, bringt das Gefäß auf die Wage und notiert das Gewicht desselben. Der Versuch ist dann beendet, und der Apparat wird nun in der schon oben angegebenen Weise in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt, um für einen nächsten Versuch benutzt zu werden.

Wie es aus dieser Beschreibung des Versuches hervorgeht, findet die Reaktion zwischen dem Aluminium und der Kalilauge ganz unter denselben äußeren Bedingungen statt, wie in den Versuchen, in welchen das Gewicht des entwickelten Wasserstoffes gemessen wurde; denn in dem letzten wie in dem ersten Falle kommt nur die aus dem Entwicklungsgefäß austretende Wasserstoffmenge in Betracht,<sup>1</sup> und das benutzte Aluminium ist genau dasselbe Metall in den beiden Versuchsreihen.

Das Volumen des entwickelten Wasserstoffes wird in der unten genau angegebenen Weise aus der Gewichtsänderung des Gefäßes *B* berechnet. Aus den acht in dieser Weise durchgeführten Versuchen folgt nun, daß das Volumen Wasserstoff, welches auf diese Weise durch Lösung von ein Gramm des für die Untersuchung benutzten Aluminiums entwickelt wird, 1.24289 l beträgt; d. h. reduziert auf 0° und 760 mm Druck und gültig für den Breitengrad Kopenhagens und 10.6 m über der Meeresfläche. Die mittlere Abweichung der einzelnen Versuche ist 0.00011 und der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes wird  $\pm 0.00004$ .

Nun wird man sich erinnern, daß ich durch meine oben citierten Untersuchungen das Gewicht des Wasserstoffes, welcher sich unter diesen äußeren und inneren Bedingungen durch Lösung der

---

<sup>1</sup> Vergl. die nähere Entwicklung *Diese Zeitschr.* 11, 20.

Gewichtseinheit Aluminium entwickelt,  $0.11190 \pm 0.000015$  g beträgt. Das Verhältnis dieser beiden Werte giebt den gesuchten Wert, d. h. das Gewicht eines Liter Wasserstoffes nämlich in Gramm.

$$\frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}} = \frac{0.11190}{1.24289} = 0.090032 \pm 0.000012.$$

Dieser Wert gilt folglich für den Breiegrad Kopenhagens und die Höhe des Arbeitsraumes des Universitätslaboratoriums über dem Meeresniveau. Wird der Wert durch 1.000942 dividiert, folgt der für den 45. Breiegrad und das Meeresniveau geltende Wert 0.089947 g für 1 l Wasserstoff; für Paris würde der Wert sich als 0.089977 g herausstellen.

Um das gewonnene Resultat mit demjenigen der älteren Untersuchungen COOKE, Lord RAYLEIGH, MORLEY, LEDUC und REGNAULT vergleichen zu können, wollen wir sie alle auf den 45. Breiegrad und des Meeresniveau reduzieren.

COOKE bestimmte das spezifische Gewicht des Wasserstoffes auf dasjenige der atmosphärischen Luft als Einheit bezogen durch Wägung. Er umging die Fehlerquelle, welche ältere Untersuchungen beeinflusst hatte, nämlich den Umstand, das die zur Wägung benutzten Glasballons ihr Volumen durch Entleeren ändern, wodurch das Gewicht des luftleeren Ballons zu hoch gefunden wird. COOKE bestimmte das Gewicht des leeren Ballons als Unterschied zwischen dem Gewichte des mit Kohlensäure gefüllten Ballons und dem Gewichte der Kohlensäure desselben. Auf diesem Wege fand COOKE, das das spezifische Gewicht des Wasserstoffes 0.06958 sein müßte. Da nun das Gewicht eines Liters atmosphärischer Luft unter dem 45. Breiegrad nach REGNAULT 1.29276 g und nach Lord RAYLEIGH 1.29284 g, durchschnittlich demnach 1.29280 g ist, so wird das Gewicht eines Liters Wasserstoff nach COOKE.

$$1.29280 \text{ g } 0.06958 = 0.089953.$$

Lord RAYLEIGH bestimmte das Gewichtsverhältnis gleicher Volumina Sauerstoff und Wasserstoff zu 15.882 und findet dadurch das Gewicht für 1 l Wasserstoff für Paris 0.090009, was für den 45. Breiegrad 0.089979 geben würde.

MORLEY hat den Wert nach zwei Methoden bestimmt; einerseits wurde durch direkte Wägung der Luft in zwei Versuchsreihen 0.089935 und 0.089967, durchschnittlich 0.089951, gefunden; andererseits durch Wägung des Wasserstoffes als Palladiumwasserstoff wurde in drei Versuchsreihen durchschnittlich 0.089870 gefunden.

Schliesslich haben wir die Bestimmung von LEDUC, nach welcher das spezifische Gewicht des Wasserstoffes 0.0695 sein sollte, was ein Gewicht von 0.089850 g geben würde, und die älteren Untersuchungen von REGNAULT, welche korrigiert und für den 45. Breitengrad berechnet, 0.089864 g pro Liter ergeben. Die zu vergleichende Werte sind dann:

Gewicht für 1 l Wasserstoff bei 0° und 760 mm,  
45. Breitengrad und Meeresniveau:

0.089947 g	THOMSEN.
0.089953 g	COOKE.
0.089979 g	RAYLEIGH.
0.089951 g	MORLEY.
0.089870 g	MORLEY.
0.089850 g	LEDUC.
0.089864 g	REGNAULT.

Die vier ersten Werte sind fast identisch, die drei letzten liegen etwa 1 Promille niedriger. Bemerkenswert ist jedenfalls die grosse Übereinstimmung des von mir gefundenen Wertes mit den folgenden drei von COOKE, RAYLEIGH und MORLEY bestimmten, weil die von mir benutzte Methode eine von den in den anderen Untersuchungen völlig verschiedene ist; in diesen ist das Gewicht eines gegebenen Volumens, bei mir das Volumen eines gegebenen Gewichtes Gegenstand der Untersuchung gewesen.

#### b. Zur Bestimmung der Dichte des Sauerstoffes.

Obleich die schon vorliegenden Bestimmungen der Dichte des Sauerstoffes sich durch grosse Übereinstimmung auszeichnen, schien es mir doch wünschenswert, diese Grösse nach der von mir benutzten Methode zu messen, weil dadurch ein Material zur Beurteilung der Genauigkeit meiner Methode gewonnen werden konnte. Der benutzte Apparat ist ganz derselbe, nur ist hier der Inhalt der Behälter *B* und *C* alternierend Sauerstoff und durch Sauerstoff gesättigtes Wasser, und ebenfalls ist der grosse Gasometer, durch dessen Druck das Wasser von *C* in *B* übergeführt werden kann, mit Sauerstoff gefüllt. Der Entwicklungsapparat *A*, welcher in den Versuchen mit Wasserstoff benutzt wurde, war hier durch einen kleinen Kolben von 50 ccm Inhalt, mit einer Uförmigen Röhre verbunden, ersetzt. Der Kolben in Fig. 2 enthielt eine Mischung von 4 Teilen vorher geschmolzenem und fein gepulvertem Kaliumchlorat, 3 Teilen kompaktem Eisenoxyd und 3 Teilen porösem Eisenoxyd;

beide Oxyde wurden vor der Mischung stark geglüht, um die Flüssigkeit zu entfernen. Eine solche Mischung giebt bei schwacher und systematischer Erwärmung eine ganz geregelte Entwicklung von Sauerstoff. Die Uförmige Röhre *k* enthielt in dem oberen Teile des linken Schenkels eine etwa 4 ccm hohe Schicht von stark getrocknetem und gepulvertem Jodkalium teilweise mit wasserfreiem, Kalihydrat gemischt, während der übrige Teil der Röhre mit Phosphorsäureanhydrid, auf Bimsteinkörner verteilt, gefüllt war; die Ableitungsröhre der Uförmigen Röhre war mit einem Hahn *n* verschließbar.

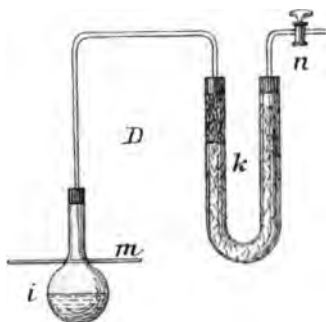


Fig. 2.

$\frac{1}{6}$  natürl. Gröfse.

Der Kolben *i* wird für jeden Versuch mit etwa 16 g der besprochenen, Kaliumchlorat enthaltenden Mischung beschickt, dann derselbe so stark erwärmt, daß die Sauerstoffentwicklung beginnt; durch dieselbe wird nämlich die noch möglicherweise anhaftende Feuchtigkeit entfernt, und wenn dieses erreicht ist, wird der Kolben mit der U-Röhre verbunden. Der Kolben *i* und die Röhre *k* sollen nun mit Sauerstoff gefüllt werden; mittels der Wasserstrahlpumpe entleert man den Apparat, läßt dann durch Drehung eines zwischen dem Apparate und der Pumpe sich befindenden Dreiweghahnes trockenen Sauerstoff von einem Gasbehälter den Apparat ausfüllen, wiederholt nur mehrere mal das Entleeren und die Füllung mit Sauerstoff, und schließt endlich den Hahn *n*. Das Gewicht dieses Apparates wird demnach durch wiederholte Wägung bestimmt.

Der Versuch wird nun ebenso wie der entsprechende zur Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes geleitet. Das Gefäß *B* ist mit sauerstoffhaltendem Wasser gefüllt, dessen Gewicht wird bestimmt und die Temperatur des Wassers abgelesen; es wird dann

einerseits mit *C*, andererseits mit dem Entwicklungsapparate *D* verbunden, indem doch eine kurze mit Chlorcalcium gefüllte Röhre zwischen *B* und *D* eingeschaltet wird, um zu verhindern, daß Wasserdampf vom Behälter *B* durch etwaige Schwankungen des inneren Luftdruckes nach *D* übergeführt werde. Alsdann wird der Kolben *i* vorsichtig durch eine kleine Gasflamme stellenweise erwärmt; um die Erwärmung auf den kugelförmigen Teil zu beschränken, ist eine durchlöchernte Asbestplatte *m* um den Hals des Kolbens gelegt. Die Sauerstoffentwicklung beginnt sofort und verläuft regelmässig, indem man nach und nach die Gasflamme auf verschiedene Stellen des Kolbens einwirken läßt. Wenn der Behälter *B* hinlänglich mit Sauerstoff gefüllt worden ist (16—1700 ccm), wird die Flamme entfernt und der Hahn *c* geschlossen. Nach Verlauf etwa einer halben Stunde wird der Luftdruck im Apparat, wie schon oben besprochen mit dem des atmosphärischen ins Gleichgewicht gebracht, alsdann die Verbindung zwischen *B* und *D* durch Drehung der Hähne *n* und *b* gehoben. Der atmosphärische Luftdruck und die Temperatur des Sauerstoffes wird abgelesen. Die drei Teile *B*, *C* und *D* des Apparates werden nun getrennt, und *B* und *D* gewogen. Es ist in diesen Versuchen nicht, wie in den vorhergehenden mit Wasserstoff, notwendig, den Entwicklungsapparat *D* vor und nach dem Versuche auf dieselbe Temperatur zu bringen; denn in diesen Versuchen giebt der Gewichtsverlust von *D* direkt das Gewicht des entbundenen trockenen Sauerstoffes, in jedem Versuche durchschnittlich ca. 2.2 g. Bezüglich der experimentellen Daten und der Berechnung derselben verweise ich auf den folgenden Abschnitt.

Die in dieser Weise durchgeführten 10 Versuche haben das Resultat ergeben, daß 1 g Sauerstoff, bei 0°, 760 mm und dem Breitengrade Kopenhagens 0.69910 l entsprechen; die mittlere Abweichung der einzelnen Versuche war 0.00008 und der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes  $\pm 0.00002$ . Für die Breite von 45° und Meeresniveau wird der Wert 0.69976 und für Paris 0.69953. Die reziproken Zahlen dieser Werte geben das Gewicht eines Liter Sauerstoffes, und es folgt daraus, daß das Gewicht eines Liter Sauerstoffes gleich

1.43041 g	Kopenhagen und 10.4 m Höhe.
1.42906 g	45° und Meeresniveau.
1.42954 g	Paris und 64 m Höhe.

Die Übereinstimmung des erhaltenen Wertes mit den Resultaten der schon vorliegenden Untersuchungen zeigt die folgende Zusammen-

stellung: Ein Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck, gemessen auf dem 45. Breitengrad und im Meeresniveau hat das Gewicht in Grammen

1.42906 g	THOMSEN.
1.42900 g	MORLEY.
1.42904 g	RAYLEIGH.
1.42929 g	REGNAULT.

Aus meinen Untersuchungen folgt demnach das Gewicht eines Liter Wasserstoffes und eines Liter Sauerstoffes bezugsweise 0.089947 g und 1.42906 g ist. Das Verhältnis dieser beiden Werte giebt das Verhältnis zwischen der Dichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes oder 1:15.8878. Da ferner das Atomgewichtsverhältnis dieser Gase nach meinen Untersuchungen gleich 1:15.8690 ist, wird das Volumenverhältnis, in welchem sich Sauerstoff mit Wasserstoff verbindet,

$$7.9345:15.8878=1:2.00237.$$

Auch dieser Wert stimmt gut mit den schon vorliegenden; so fand SCOTT 1:2.00247 und MORLEY 1:2.00268. —

Die untersuchten physischen Konstanten des Wasserstoffes und Sauerstoffes sind folglich nach meinen Untersuchungen berechnet für den 45. Breitengrad, Meereshöhe, 0° und 760 mm Luftdruck:

Gewicht eines Liter Wasserstoffes	0.089947 g.
"    "    "    Sauerstoffes	1.42906 g.
Dichtenverhältnis	1:15.8878 g.
Atomgewichtsverhältnis	1:15.8690 g.
Volumenverhältnis der Wasserbildung	1:2.00237 g.
Volumen eines Gramm Wasserstoffes	11.1176 Liter.
"    "    "    Sauerstoffes	0.69976 Liter.

## B. Die experimentellen Daten und die Berechnung derselben.

In diesen Untersuchungen mit gasförmigen Körpern, deren Volumina auf bestimmte Temperatur und normalen Luftdruck reduziert werden sollen, ist es unumgänglich notwendig, genaue Thermometer- und Barometerangaben zu erreichen. Ersteres bietet nun keine Schwierigkeiten, bezüglich der letzteren wurde der konstante Fehler des Normalbarometers des Laboratoriums durch 16 gleichzeitige Beobachtungen mit dem Hauptbarometer des hiesigen kgl. meteorologischen Instituts verglichen, und die konstante Differenz mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0.02$  mm festgestellt.

Ferner ist es notwendig, völlig luftdichte Verschlüsse zu benutzen; wo ein Zusammenschleifen der Glasteile nicht zweckmäÙig benutzt werden konnte, wurden vulkanisierte Kautschukstöpsel benutzt, welche durch Erhitzen in geschmolzenem Paraffin bis etwa 150° von Luft und Feuchtigkeit befreit und mit Paraffin durchdrungen waren, verwendet; solche Stöpsel schlieÙen, selbst für Wasserstoff und starken Druckunterschieden, völlig luftdicht, wenn sie in die etwas erwärmten Öffnungen eingesetzt werden; auch wurden solche durchbohrte Stöpsel von etwa 2 cm Durchmesser anstatt gewöhnliche kurze Kautschukröhren zur Verbindung der dünnen Glasröhren benutzt und durch Kupferdraht festgeschnürt.

**a. Berechnung der Versuche zur Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes.**

Der Wasserstoff wurde, wie besprochen, durch Lösung von Aluminium in Kalilauge, welche auf 2 Teile Kalihydrat 3 Teile Wasser enthält, entwickelt; das Gewicht des Aluminiums ist in der unten folgenden Tabelle der Versuchsdaten mit  $a$  bezeichnet; das Gewicht desselben in der Luftleere wird dann  $a \cdot 1.00031$ .<sup>1</sup> Der Behälter  $B$ , welcher den Wasserstoff empfängt, wird vor und nach dem Versuche gewogen. Der Unterschied der Gewichte ist in der Tabelle mit  $b$  bezeichnet; auf den luftleeren Raum berechnet, wird dasselbe  $b(1-0.00014)$ , denn das Volumen des Gefäßes bleibt unverändert, so daÙ nur der Unterschied der Gewichte auf die Luftleere zu reduzieren ist, und  $(1-0.00014)$  ist der Reduktionskoeffizient der benutzten Messinggewichte. Die GröÙe  $b$  ist folglich der Unterschied zwischen dem Gewichte des abgeflossenen Wassers und des dasselbe ersetzenden Wasserstoffes. Wenn  $p$  das Gewicht von 1 ccm Wasser,  $h$  dasjenige eines Kubikcentimeter mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffes bei der Versuchstemperatur und  $v$  das zu bestimmende Volumen des aus dem Behälter  $B$  abgeflossenen Wassers bezeichnet, so wird

$$b(1-0.00014) = v(p-h).$$

Ist ferner  $v_0$  das auf 0° und 760 mm und Trockenheit reduzierte Volumen Wasserstoff, so wird bekanntlich

$$v = v_0(1 + \alpha t) \frac{760}{Bo - \beta} = v_0 \frac{1}{q},$$

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 25.

wenn  $B_0$  den auf  $0^\circ$  reduzierten Barometerstand,  $\beta$  die Spannung des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur,  $t$ , des Wasserstoffes und  $a$  der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffes, der gleich 0.003663 gesetzt wird. Das reduzierte Volumen Wasserstoff wird dann

$$v_0 = \frac{b \cdot 0.99986}{p-h} \cdot q,$$

und das Verhältnis zwischen dem entwickelten Volumen Wasserstoffes und dem Gewicht des benutzten Aluminiums, berechnet für den luftleeren Raum,

$$\frac{v_0}{a \cdot 1.00031} = \frac{b \cdot 0.99986}{a \cdot 1.00031} \cdot \frac{q}{(p-h)} = \frac{b \cdot 0.99955}{a \cdot p-h} \cdot q.$$

Jedoch ist noch eine kleine Ergänzung nötig, denn beim Anfang des Versuches ist der Entwicklungsapparat  $A$  mit atmosphärischer Luft gefüllt, am Schlusse desselben dagegen mit Wasserstoff; dadurch wird das Gewicht des Gefäßes  $B$  nach dem Versuche um ein geringes zu hoch, folglich die Gewichtsänderung  $b$  etwas zu gering. Da der luftgefüllte Raum von  $A$  56 ccm beträgt, und da der Unterschied der Gewichte eines Liter atmosphärischer Luft und eines Liter Wasserstoffes bei der Versuchstemperatur und mit Wasserdampf gesättigt ca. 1.11 g ausmacht, wird der gesuchte Wert 0.06 g, um welche Größe  $b$  vermehrt werden muß; da derselbe 15—1600 g beträgt, wird diese Ergänzung nur etwa 1 : 25000.

Die schließliche Formel zur Berechnung der Versuche wird alsdann

$$R = \frac{b + 0.06}{a} \cdot \frac{0.99955}{p-h} \cdot \frac{B_0 - \beta}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0.003663 t};$$

in dieser Formel ist  $p$  das Gewicht von 1 ccm Wasser und  $h$  dasjenige von 1 ccm feuchten Wasserstoff bei der Versuchstemperatur; letzterer bleibt innerhalb der Versuchsgrenzen unverändert gleich 0.00010 g, während  $p$  sich ändert, z. B. für 16 und  $17^\circ$  den Wert 0.99898 und 0.99881 erhält; so wird dann der Quotient

$$\frac{0.99955}{p-h} = \begin{cases} 1.00067 & \text{für } 16^\circ \\ 1.00084 & \text{für } 17^\circ \text{ etc.} \end{cases}$$

In der folgenden Tabelle bezeichnet nun

- $a$  das Gewicht des Aluminiums an der Luft,
- $b$  die Gewichtsänderung des Gefäßes  $B$  durch den Versuch,
- $t$  die Temperatur des Wassers,
- $t$  die Temperatur des Wasserstoffes,
- $B_0$  den auf  $0^\circ$  reduzierten Barometerstand,



**R.** das einer Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Volumen trockenen Wasserstoff bei 0° und 760 mm, d. h. Kubikcentimeter auf 1 g absolutes Gewicht des Metalles.

<i>a</i> Aluminium g	<i>b</i> Gewichts- änderung des Gefäßes <i>B</i> g	<i>t'</i> Tempe- ratur des Wassers Grad	<i>t</i> Temperatur des Wasserstoffes Grad	<i>B<sub>0</sub></i> Auf 0° re- duzierter Luftdruck mm	<i>R</i> Wasserstoff auf 1 g Aluminium ccm
1.0171	1389.88	16.77	17.07	748.34	1242.97
1.1091	1516.45	16.92	17.07	747.96	1243.03
1.1138	1543.70	16.65	17.03	737.87	1242.86
1.1506	1595.44	16.85	17.01	737.33	1242.71
1.1388	1577.86	16.81	16.87	737.51	1242.83
1.1389	1554.77	17.08	17.16	749.16	1242.60
1.2030	1639.39	16.91	17.07	750.47	1243.14
1.1350	1542.81	16.85	16.82	751.37	1242.94

Mittelwert 1242.89

Für den wahrscheinlichen Fehler des Metallwertes folgt  $\pm 0.04$ . Das Volumen Wasserstoff, welches unter den Versuchsbedingungen durch 1 g Aluminium entwickelt wird, ist folglich in Litern

$$1.24289 \pm 0.00004.$$

Das Gewicht desselben Wasserstoffes ist nach meinen Untersuchungen<sup>1</sup> in Grammen

$$0.11190 \pm 0.000015.$$

Durch Division der letzteren durch die erste Gröfse folgt das Gewicht von einem Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Luftdruck in Kopenhagen, 10.6 m über der Meereshöhe

$$0.090032 \text{ g} \pm 0.000012.$$

Für den 45. Breitengrad und Meereshöhe berechnet, folgt, wie schon oben angegeben,

$$0.089947 \text{ g} \pm 0.000012.$$

#### **b. Berechnung der Versuche zur Bestimmung der Dichte des Sauerstoffes.**

Die Berechnung dieser Versuche ist wesentlich dieselbe wie die eben besprochene. Das Gewicht des Sauerstoffes folgt aus dem

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 25.

Gewichtsverlust des Entwicklungsapparates, welcher den Sauerstoff rein und im trockenen Zustande liefert; ist die Gewichtsänderung  $a$ , so wird das Gewicht für Luftleere  $a$ . 0.99986. Die absolute Gewichtsänderung des Gefäßes  $B$  ist hier wie dort  $b$ . 0.99986 und gleich dem Produkte aus dem entwickelten Luftvolumen und dem Unterschiede zwischen dem Gewichte eines Kubikcentimeters Wassers und eines Kubikcentimeter feuchten Sauerstoffes bei der Versuchstemperatur, also wie vorher

$$b) 0.99986 = v (p_1 - s);$$

da aber das Wasser mit Sauerstoff gesättigt ist, wird das Gewicht pro Kubikcentimeter desselben etwas höher, nämlich bei der Versuchstemperatur etwa 0.000044 g pro Kubikcentimeter; folglich ist  $p_1$  gleich  $p + 0.000044$  zu setzen. Der Wert von  $s$  ist durchschnittlich 0.00133 g, und wird dann z. B. für 17° und 19° bezugsweise

$$(p_1 - s) = \begin{cases} 0.998808 + 0.000044 - 0.001384 = 0.997518. \\ 0.998487 + 0.000044 - 0.001324 = 0.997157. \end{cases}$$

Für die Reduktion des Volumens  $v$  auf 0° und 760 mm ist hier der Ausdehnungskoeffizient gleich 0.003670 zu setzen, und so wird die definitive Formel für die Berechnung der Versuche (siehe oben)

$$R_1 = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{p_1 - s} \cdot \frac{Bo - \beta}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0.003670 t}$$

und giebt das Volumen trockenen Sauerstoff in Kubikcentimeter für 1 g derselben. Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$a$ Sauerstoff g	$b$ Gewichts- änderung des Gefäßes $B$ g	$t'$ Tempe- ratur des Wassers Grad	$t$ Temperatur des Sauerstoffes Grad	$Bo$ Auf 0° re- duzierter Luftdruck mm	$R_1$ Sauerstoff auf 1 g ccm
1.9238	1477.85	16.70	16.81	746.67	699.02
2.2154	1693.80	16.64	16.73	750.07	699.23
2.2281	1693.75	17.49	17.38	756.38	699.12
2.1880	1665.70	17.42	17.62	756.19	699.17
2.2462	1699.76	17.38	17.99	759.70	699.03
2.2998	1717.20	18.48	18.70	774.24	699.00
2.3004	1719.67	18.35	19.04	774.60	699.01
2.3982	1786.89	18.62	18.67	774.37	699.21
2.2452	1706.04	18.67	18.85	761.61	699.01
2.1726	1659.89	19.17	19.25	759.12	699.22
Mittelwert					699.10

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes wird  $\pm 0.02$ .

Also hat 1 g Sauerstoff das Volumen 0.69910 l in Kopenhagen; reduziert auf den 45. Breitengrad und Meereshöhe, 760 mm und  $0^{\circ}$  wird

das Volumen eines Gramm Sauerstoffes 0.69976 l,  
das Gewicht eines Liter Sauerstoffes 1.42906 g;  
für Paris würde das Gewicht sich auf 1.42954 herausstellen.

Eine Zusammenstellung der erreichten Resultate mit den vorher bekannten anderer Forscher habe ich schon oben im Abschnitte A gegeben.

*Universitätslaboratorium Kopenhagen, November 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1895.

Gewichtsverlust des Entwicklungsapparates, welcher den Sauerstoff rein und im trockenen Zustande liefert; ist die Gewichtsänderung  $a$ , so wird das Gewicht für Luftleere  $a \cdot 0.99986$ . Die absolute Gewichtsänderung des Gefäßes  $B$  ist hier wie dort  $b \cdot 0.99986$  und gleich dem Produkte aus dem entwickelten Luftvolumen und dem Unterschiede zwischen dem Gewichte eines Kubikcentimeters Wassers und eines Kubikcentimeter feuchten Sauerstoffes bei der Versuchstemperatur, also wie vorher

$$b) 0.99986 = v (p_1 - s);$$

da aber das Wasser mit Sauerstoff gesättigt ist, wird das Gewicht pro Kubikcentimeter desselben etwas höher, nämlich bei der Versuchstemperatur etwa  $0.000044$  g pro Kubikcentimeter; folglich ist  $p_1$  gleich  $p + 0.000044$  zu setzen. Der Wert von  $s$  ist durchschnittlich  $0.00133$  g, und wird dann z. B. für  $17^\circ$  und  $19^\circ$  bezugsweise

$$(p_1 - s) = \begin{cases} 0.998808 + 0.000044 - 0.001334 = 0.997518. \\ 0.998487 + 0.000044 - 0.001324 = 0.997157. \end{cases}$$

Für die Reduktion des Volumens  $v$  auf  $0^\circ$  und  $760$  mm ist hier der Ausdehnungskoeffizient gleich  $0.003670$  zu setzen, und so wird die definitive Formel für die Berechnung der Versuche (siehe oben)

$$R_1 = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{p_1 - s} \cdot \frac{Bo - \beta}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0.003670 t}$$

und giebt das Volumen trockenen Sauerstoff in Kubikcentimeter für  $1$  g derselben. Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$a$ Sauerstoff g	$b$ Gewichts- änderung des Gefäßes $B$ g	$t'$ Tempe- ratur des Wassers Grad	$t$ Temperatur des Sauerstoffes Grad	$Bo$ Auf $0^\circ$ re- duzierter Luftdruck mm	$R_1$ Sauerstoff auf $1$ g ccm
1.9238	1477.85	16.70	16.81	746.67	699.02
2.2154	1693.80	16.64	16.73	750.07	699.23
2.2281	1693.75	17.49	17.38	756.38	699.12
2.1880	1665.70	17.42	17.62	756.19	699.17
2.2462	1699.76	17.38	17.39	759.70	699.03
2.2998	1717.20	18.48	18.70	774.24	699.00
2.3004	1719.67	18.35	19.04	774.60	699.01
2.3932	1786.89	18.62	18.67	774.37	699.21
2.2452	1706.04	18.67	18.85	761.61	699.01
2.1726	1659.89	19.17	19.25	759.12	699.22
				Mittelwert	699.10

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes wird  $\pm 0.02$ .

Also hat 1 g Sauerstoff das Volumen 0.69910 l in Kopenhagen; reduziert auf den 45. Breitengrad und Meereshöhe, 760 mm und  $0^{\circ}$  wird

das Volumen eines Gramm Sauerstoffes 0.69976 l,  
das Gewicht eines Liter Sauerstoffes 1.42906 g;  
für Paris würde das Gewicht sich auf 1.42954 herausstellen.

Eine Zusammenstellung der erreichten Resultate mit den vorher bekannten anderer Forscher habe ich schon oben im Abschnitte A gegeben.

*Universitätslaboratorium Kopenhagen, Norember 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1895.

## Über einige physikalische Eigenschaften der Phosphor-12 Wolframsäure.

Von

M. SOBOLEW.

(Mitteilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Universität Moskau.)

Mit 9 Figuren im Text.

In einer Reihe eingehender Untersuchungen zeigt FRIEDHEIM,<sup>1</sup> daß die sogenannten kondensierten Säuren teilweise als Doppelsalze, teilweise als isomorphe Mischungen<sup>2</sup> betrachtet werden müssen, da die Reaktionen der Komplexe und der Komponenten gleichartig sind.

Zur Entscheidung der Frage über den Charakter der komplexen Säuren haben wir in vorliegender Arbeit den physikalisch mineralogischen Weg anzuwenden versucht.

Ohne in das Gebiet der Untersuchungen von FRIEDHEIM einzugreifen, suchten wir die Richtigkeit der gemachten Folgerungen an einer typischen komplexen Säure zu verifizieren. Als Objekt diente die Phosphor-12 Wolframsäure. Nach Zerlegung dieser kondensierten Verbindung in ihre Bestandteile, haben wir eine Reihe der physikalischen Eigenschaften des Komplexes und seiner Komponenten sowohl im Krystall, als auch in Lösungen untersucht. Hierbei konnte einerseits festgestellt werden, daß der Charakter dieser Säure im Krystallzustande demjenigen einer isomorphen Mischung nicht entspricht, und daß andererseits die physikalischen Eigenschaften der Lösungen die Zugehörigkeit der Phosphor-12 Wolframsäure zu den komplexen Verbindungen nachweisen können. Die Instabilität der Moleküle solcher Säuren macht den analytischen Weg, wie aus Nachfolgendem ersichtlich, unzuverlässig.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1505, 1530, 2600; 24, 1173. *Diese Zeitschr.* 1892, 314; 1893, 197, 275; 1894, 11, 27, 79.

<sup>2</sup> Ph-Mo, Ph-Vd-, Mo-Vd-, W-Vd-Säuren.

Die ganze Arbeit beruht auf folgender Gesetzmäßigkeit: wenn, bei Untersuchung irgend einer physikalischen Eigenschaft, die für einen Komplex gefundenen Daten der Summe der Daten seiner Komponenten entsprechen, so haben wir es mit einer isomorphen Mischung zu thun. Wenn die Abweichung der für den Komplex erhaltenen Daten nur bei starken Konzentrationen bemerkbar ist, so ist es, den Nachforschungen von LE BLANC und NOYES<sup>1</sup> zufolge, ein Zeichen für das Vorhandensein eines Doppelsalzes in den Lösungen. Wenn jedoch, die für irgend eine Eigenschaft des Komplexes erhaltenen Daten, weder in starken noch in schwachen Lösungen denjenigen seiner Komponenten entsprechen, so haben die letzteren neue Ionen gebildet, weshalb auch die Verbindung als eine selbständige zu betrachten ist.

### Die Eigenschaften der Phosphor-12Wolframsäure und ihrer Salze.

Zur Überzeugung gelangt, dafs ungeachtet der angewandten Methode<sup>2</sup> stets ein Produkt von gleicher Zusammensetzung und krystallinischer Form erhalten wird, haben wir bei der Bereitung der freien kondensierten Säure SPRENGER's modifizierte Methode<sup>3</sup> angewandt, und uns bei der Bereitung ihrer Salze an KEHRMANN's<sup>2</sup> Angaben gehalten. Die Reaktion verläuft folgendermaßen: die Salzsäure entzieht dem Wolframsaurem Natron die Basis, wobei Kochsalz und Polywolframate gebildet werden; die Instabilität der letzteren führt mittels  $H_3PO_4$  zur Bildung des Komplexes. Die Mutterlauge enthält freie Phosphorsäure und Metawolframsäure Salze.

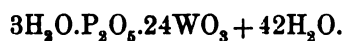
Analysiert wurden Na- und Ba-Salze, so wie auch freie kondensierte Säure. Das Krystallisationswasser wurde durch Glühen, Phosphorsäure mittels Magnesiummischung, die Basis nach KEHRMANN's Methode<sup>4</sup> mittels essigsauren Chinolins und Wolframsäure aus der Differenz bestimmt.

<sup>1</sup> LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* [2] 6, 21.

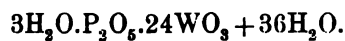
<sup>2</sup> SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 5, 801. SPRENGER, *Journ. pr. Chem.* [2] 22, 418. GIBBS, *Amer. Chem. Journ.* 2, 217; 5, 361; 7, 313. BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* 249, 373. PÉCHARD, *Compt. rend.* 109, 301. KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2326; *Diese Zeitschr.* 1892, 435.

<sup>3</sup> Indem wir  $Ag_2WO_4$  bei Vorhandensein von berechneten Mengen  $H_3PO_4$  mit HCl behandelten.

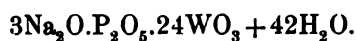
<sup>4</sup> KEHRMANN, *Diese Zeitschr.* 1893, 393.



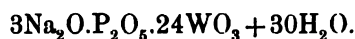
Genommen:	Wasserverlust:	Gefunden in %:	Ber. für $45\text{H}_2\text{O}$ %:
4.40925	0.5467	12.39	12.42
6.3795	0.7911	12.4006	—
0.8940	0.1111	12.427	—



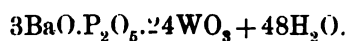
7.7636	0.8540	11.00	10.948
2.5481	1.0592	11.09	—



1.1558	0.1321	11.42	11.365
0.8322	0.0957	11.49	—
0.6192	0.0704	11.87	—

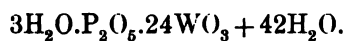


0.3429	0.02877	8.39	8.39
0.2470	0.0207	8.38	—

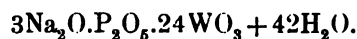


1.0231	0.1258	12.20	12.28
2.1869	0.2690	12.30	—

#### Bestimmung der Phosphorsäure.



Genommen:	$\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ :	$\text{P}_2\text{O}_5$ %:	Ber. für $\text{P}_2\text{O}_5$ %:
7.8291	0.26573	2.171	2.177

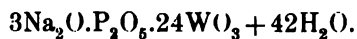


5.9729	0.19904	2.131	2.135
--------	---------	-------	-------

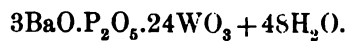


5.8429	0.18924	2.07	2.019
--------	---------	------	-------

#### Bestimmung der Basis.



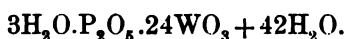
Genommen:	NaCl:	$\text{Na}_2\text{O}$ %:	Ber. für $\text{Na}_2\text{O}$ %:
5.9729	0.3135	2.742	2.736



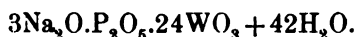
5.8429	0.5789	$\text{BaO}$ %: 6.5029	6.526
--------	--------	---------------------------	-------



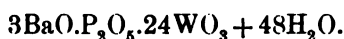
**Bestimmung der Wolframsäure.**



Erhalten:	H <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	WO <sub>3</sub> :	Ber. für WO <sub>3</sub> :
	12.41	2.171	85.42	85.39



Erhalten:	Na <sub>2</sub> O:	H <sub>2</sub> O:	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	WO <sub>3</sub> :	Ber. für WO <sub>3</sub> :
	2.742	11.98	2.181	83.749	83.704



Erhalten:	BaO:	H <sub>2</sub> O:	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	WO <sub>3</sub> :	Ber. für WO <sub>3</sub> :
	6.503	12.25	2.07	79.18	79.17

Die kondensierte Säure und ihre Salze sind im Wasser leicht löslich, behalten in Lösungen die Reaktionen der Phosphor- und Metawolframsäure bei und geben Niederschläge mit Alkaloiden und Peptonen. Die freie Säure löst sich auch in Äther<sup>1</sup> und Alkohol, wobei die Menge der in die Ätherlösung übergehenden Substanz nur von der Temperatur abhängig ist. Nach Hinzufügung von Äther zur Wasserlösung der Säure verspürt man beim Schütteln im Scheidetrichter eine Erwärmung und es bilden sich drei Schichten: die obere ist die Ätherschicht, die mittlere ist die Lösung der Säure im Wasser, die untere — die Lösung der Säure im Äther. Löst man die krystallinische Säure im Äther, so sind nur zwei Schichten bemerkbar; bei Erniedrigung der Temperatur vergrößert sich die untere Schicht, bei Erhöhung wird sie kleiner, da die Lösbarkeit der Säure sich mit der Temperatur verändert. Die Säure, welche einen Teil ihres Krystallisationswassers verloren hat, kann nur dann im Äther gelöst werden, wenn man das fehlende Wasser hinzusetzt;<sup>2</sup> z. B. 14.161 g krystallinischer Säure verloren 0.7789 g Wasser; setzt man zum Äther 0.7789 g Wasser zu, so geht beim Schütteln die Säure in Lösung über. Folglich ist nur das Hydrat der kondensierten Säure in Äther löslich.

Zwei Hydraten der freien Säure entsprechen zwei Krystallisationsformen. Die übersättigten Lösungen geben bei rascher Ab-

<sup>1</sup> BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* 249, 373.

<sup>2</sup> Vergl. dieselbe Eigenschaft der Pt-Mo-Säure. PARMENTIER, *Compt. rend.* 104, 686.

kühlung eine Reihe von Skelettbildungen des regulären Systems (siehe Fig. 1), deren Kanten parallel den Koordinatenachsen sind; sie gehen bald in gut ausgebildete Krystalle von Kubus, Kubooktaeder und endlich in Oktaeder über. Die letztere Form scheint die beständigste zu sein und bildet sich stets beim Abkühlen gesättigter Lösungen, oder bei langsamer Krystallisation im Exiccator. Unter günstigen Umständen erlangen die Krystalle eine Gröfse von ca. 6 mm und können leicht bei nötigem Schutz vor Verwitterung gemessen werden. Die Substanz krystallisiert in Oktaederform des regulären Systems; zuweilen kann man auch die Formen des Pentagon und Rhombododekaeder bemerken, doch sind die letzteren sehr schwach entwickelt und lange nicht bei allen Krystallen bemerkbar.

(111):(11 $\bar{1}$ )

Gefunden:  
 109° 28'  
 Schwankung:  
 ± 12' 13"  
 Zahl d. Mess.:  
 46  
 Berechnet:  
 109° 28' 16"

Aus den Lösungen entfernt bedeckt sich das Oktaeder in kurzer Zeit mit Spaltungsfiguren, von der Form eines sechs-

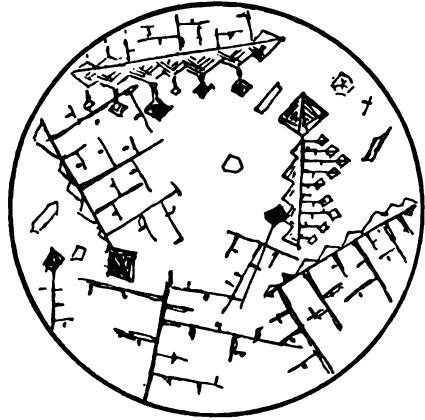


Fig. 1.

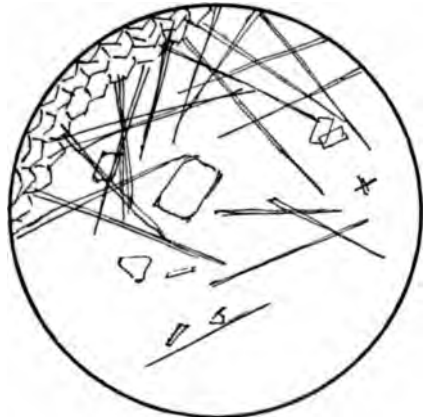


Fig. 2.

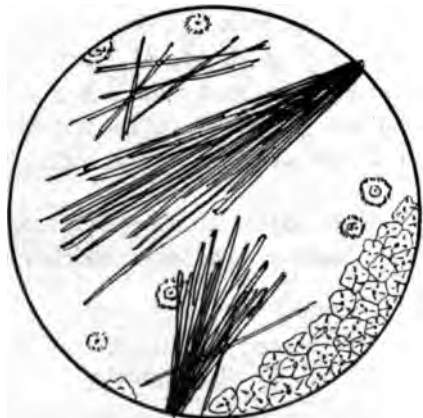


Fig. 3.

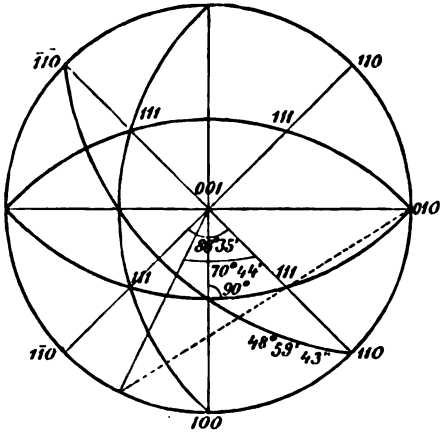


Fig. 4.

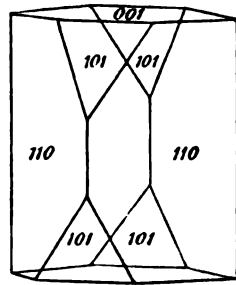


Fig. 7.

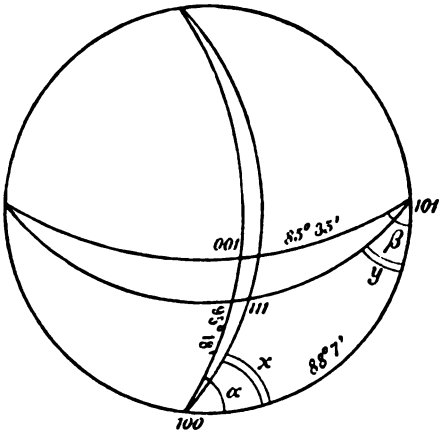


Fig. 5.

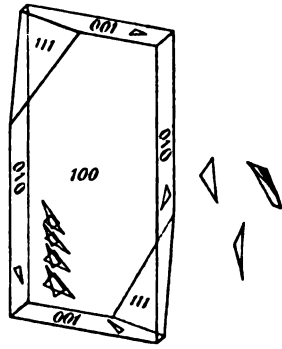


Fig. 8.

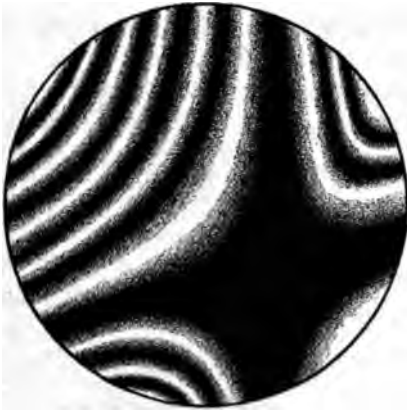


Fig. 6.

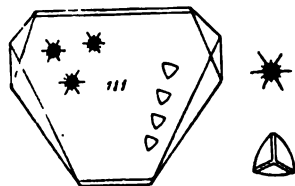


Fig. 9.

strahligen Sternes, dessen Seiten parallel den Oktaëderkanten liegen (Fig. 9). Solche Figuren sind in parallelliegenden Flächen bemerkbar, verlängern sich in Spaltungslinien, wobei die in ihrer Nähe liegende Substanz auf das polarisierte Licht wirksam wird. Wahrscheinlich deuten diese Spaltungslinien auf das Vorhandensein der Gleitflächen, da der Krystall in kurzer Zeit nach bestimmten Richtungen in eine Anzahl kleiner Krystalle von geringerem Wassergehalt und neuer Form zerfällt. Die Ätzfiguren des Oktaëders mittels Wasser geben eine Reihe gut ausgebildeter Pyramidaloktaäder (Fig. 9).

Die Krystalle des zweiten Hydrats können entweder durch Zerfallen der oktaëdrischen Form ausserhalb der Lösungen, oder besser bei Krystallisation übersättigter Lösungen im Thermostat bei 50° erhalten werden. Die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften zeigte eine doppelte Brechung negativen Charakters und Auslöschung parallel der Prismenkante. Die Substanz krystallisiert im rhombischen System und giebt folgende Kombination: (001), (011) und (101).

$$a : b : c = 0.94207 : 1.96187 \text{ (Figur 4).}$$

	Gefunden:	Schwankung:	Berechnet:	Zahl d. Mess.:
(110):(1 $\bar{1}$ 0)	86° 35'	± 4'	—	12
(001):(101)	64° 21'	± 5'	—	—
(001):(110)	90°	± 1'5	—	—
(110):(101)	48° 55'	± 7'5	48° 59'43"	—

Die Krystalle erreichen eine Länge von 2—3 mm (Fig. 7).

Neben dieser Modifikation zeigen sich bei schneller Verdampfung der Lösungen lange dünne Nadeln, welche bedeutend auf polarisiertes Licht wirken und nur bei Vergrößerungen bemerkbar sind (Fig. 2); ihr Auslöschungswinkel ist 27° 2'.

Das Barytsalz behält unter allen Umständen die Form des regulären Oktaëders; an gut ausgebildeten Krystallen sind auch Flächen des Rhombododekaëders bemerkbar. Bei beschleunigter Krystallisation erscheinen sternartige Skelettbildungen, die bald in oktaëdrische Form übergehen. Die mittlere Grösse des Krystalls erreicht 6 mm; eine Einwirkung auf polarisiertes Licht ist nicht zu bemerken und die Winkelabweichungen sind nicht groß.

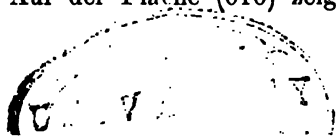
<sup>1</sup> LIEBISCH, *Jahrb. Miner.* (1885) 1, 76.

	Gefunden:	Schwankung:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
(111):(11 $\bar{1}$ )	109° 28'	± 3' 12"	9	109° 28' 16"

Das Natronsalz wird bei Abkühlung gesättigter Lösungen in Oktaëdern des regulären Systems erhalten, die oft mit trapezoidischen Flächen versehen sind. Die Krystalle erreichen eine Länge von 15—18 mm und zeigen schon bei einer mittleren Gröfse optische Anomalien und eine grofse Abweichung des gefundenen Winkels von dem berechneten, was wahrscheinlich infolge des Übergangs in die zweite Form entsteht. Bei raschem Wuchs der Krystalle sind unter Vergrößerungen Kubuskryrstalle bemerkbar, die nach einer Achse stark verlängert und oft in Zwillinge vereinigt sind. Bald darauf erscheinen Oktaëder des regulären Systems, die aber sehr unbeständig sind und unter Verlust ihres Krystallisationswassers an der Luft zerfallen. Hierbei erscheinen dieselben Spaltungsfiguren, wie es bei der freien kondensierten Säure der Fall ist und der Krystall zerfällt nach bestimmten Richtungen. Die Ätzfiguren zeigen die Form eines Pyramidaloktaëders (Fig. 9).

	Gefunden:	Schwankung:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
(111):(11 $\bar{1}$ )	109° 27'	± 18' 23"	48	109° 28' 16"

Stark konzentrierte Lösungen bei Krystallisation im Thermostat unter 50° scheiden Krystalle des zweiten Hydrats. Die oktaëdrische Form geht in dieselbe allmählich in Lösungen über. Das Oktaëder bedeckt sich mit kleinen Krystallen neuer Form; nach Verlauf von wenigen Stunden löst sich der grofse Krystall vollständig auf und es bleibt nur eine aus neuen Krystallen bestehende Hülle oktaëdrischer Form nach. Der Krystall des zweiten Hydrats erreicht eine Gröfse von 6 mm. Die vollkommene Spaltbarkeit ist parallel den Flächen (001), (010) und (100). Der Auslöschungswinkel auf der Fläche (100) mit der Kante von (010) ist fürs gelbe Licht (Na) gleich 12.5°, fürs rote (Li) 14.4°. Die Dispersion der Axen ist eine asymmetrische, der Winkel der optischen Axen ist stumpf (Fig. 6); die Krystalle besitzen einen starken Pleochroismus. Die Untersuchung der Lage und Form der Ätzfiguren weist ebenfalls auf den asymmetrischen Charakter des Krystalls. Auf der Fläche (100) sind die Winkel des Dreiecks (Fig. 8) gleich 52°, 37° und 91° und dessen Seiten geben mit der Kante (100):(010) auf der einen Fläche die Winkel: 139.8°, 49.2° und 3°, auf der parallelen: 134.8°, 44.1° und 8°. Auf der Fläche (010) zeigen die Ätzfiguren einen



Gewichtsverlust des Entwicklungsapparates, welcher den Sauerstoff rein und im trockenen Zustande liefert; ist die Gewichtsänderung  $a$ , so wird das Gewicht für Luftleere  $a \cdot 0.99986$ . Die absolute Gewichtsänderung des Gefäßes  $B$  ist hier wie dort  $b \cdot 0.99986$  und gleich dem Produkte aus dem entwickelten Luftvolumen und dem Unterschiede zwischen dem Gewichte eines Kubikcentimeters Wassers und eines Kubikcentimeter feuchten Sauerstoffes bei der Versuchstemperatur, also wie vorher

$$b) 0.99986 = v (p_1 - s);$$

da aber das Wasser mit Sauerstoff gesättigt ist, wird das Gewicht pro Kubikcentimeter desselben etwas höher, nämlich bei der Versuchstemperatur etwa  $0.000044$  g pro Kubikcentimeter; folglich ist  $p_1$  gleich  $p + 0.000044$  zu setzen. Der Wert von  $s$  ist durchschnittlich  $0.00133$  g, und wird dann z. B. für  $17^\circ$  und  $19^\circ$  bezugsweise

$$(p_1 - s) = \begin{cases} 0.998808 + 0.000044 - 0.001334 = 0.997518. \\ 0.998487 + 0.000044 - 0.001324 = 0.997157. \end{cases}$$

Für die Reduktion des Volumens  $v$  auf  $0^\circ$  und  $760$  mm ist hier der Ausdehnungskoeffizient gleich  $0.003670$  zu setzen, und so wird die definitive Formel für die Berechnung der Versuche (siehe oben)

$$R_1 = \frac{b}{a} \cdot \frac{1}{p_1 - s} \cdot \frac{Bo - \beta}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0.003670 t}$$

und giebt das Volumen trockenen Sauerstoff in Kubikcentimeter für  $1$  g derselben. Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$a$ Sauerstoff g	$b$ Gewichts- änderung des Gefäßes $B$ g	$t'$ Tempe- ratur des Wassers Grad	$t$ Temperatur des Sauerstoffes Grad	$Bo$ Auf $0^\circ$ re- duzierter Luftdruck mm	$R_1$ Sauerstoff auf $1$ g ccm
1.9238	1477.85	16.70	16.81	746.67	699.02
2.2154	1693.80	16.64	16.73	750.07	699.23
2.2281	1693.75	17.49	17.38	756.38	699.12
2.1880	1665.70	17.42	17.62	756.19	699.17
2.2462	1699.76	17.38	17.99	759.70	699.03
2.2998	1717.20	18.48	18.70	774.24	699.00
2.3004	1719.67	18.35	19.04	774.60	699.01
2.3932	1786.89	18.62	18.67	774.37	699.21
2.2452	1706.04	18.67	18.85	761.61	699.01
2.1726	1659.89	19.17	19.25	759.12	699.22
Mittelwert					699.10

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes wird  $\pm 0.02$ .

Also hat 1 g Sauerstoff das Volumen 0.69910 l in Kopenhagen; reduziert auf den 45. Breitengrad und Meereshöhe, 760 mm und 0° wird

das Volumen eines Gramm Sauerstoffes 0.69976 l,

das Gewicht eines Liter Sauerstoffes 1.42906 g;

für Paris würde das Gewicht sich auf 1.42954 herausstellen.

Eine Zusammenstellung der erreichten Resultate mit den vorher bekannten anderer Forscher habe ich schon oben im Abschnitte A gegeben.

*Universitätslaboratorium Kopenhagen, Norember 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1895.

## Über einige physikalische Eigenschaften der Phosphor-12 Wolframsäure.

Von

M. SOBOLEW.

(Mitteilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Universität Moskau.)

Mit 9 Figuren im Text.

In einer Reihe eingehender Untersuchungen zeigt FRIEDHEIM,<sup>1</sup> daß die sogenannten kondensierten Säuren teilweise als Doppelsalze, teilweise als isomorphe Mischungen<sup>2</sup> betrachtet werden müssen, da die Reaktionen der Komplexe und der Komponenten gleichartig sind.

Zur Entscheidung der Frage über den Charakter der komplexen Säuren haben wir in vorliegender Arbeit den physikalisch mineralogischen Weg anzuwenden versucht.

Ohne in das Gebiet der Untersuchungen von FRIEDHEIM einzugreifen, suchten wir die Richtigkeit der gemachten Folgerungen an einer typischen komplexen Säure zu verifizieren. Als Objekt diente die Phosphor-12 Wolframsäure. Nach Zerlegung dieser kondensierten Verbindung in ihre Bestandteile, haben wir eine Reihe der physikalischen Eigenschaften des Komplexes und seiner Komponenten sowohl im Krystall, als auch in Lösungen untersucht. Hierbei konnte einerseits festgestellt werden, daß der Charakter dieser Säure im Krystallzustande demjenigen einer isomorphen Mischung nicht entspricht, und daß andererseits die physikalischen Eigenschaften der Lösungen die Zugehörigkeit der Phosphor-12 Wolframsäure zu den komplexen Verbindungen nachweisen können. Die Instabilität der Moleküle solcher Säuren macht den analytischen Weg, wie aus Nachfolgendem ersichtlich, unzuverlässig.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1505, 1530, 2600; 24, 1173. *Diese Zeitschr.* 1892, 314; 1893, 197, 275; 1894, 11, 27, 79.

<sup>2</sup> Ph-Mo-, Ph-Vd-, Mo-Vd-, W-Vd-Säuren.



Die ganze Arbeit beruht auf folgender Gesetzmäßigkeit: wenn, bei Untersuchung irgend einer physikalischen Eigenschaft, die für einen Komplex gefundenen Daten der Summe der Daten seiner Komponenten entsprechen, so haben wir es mit einer isomorphen Mischung zu thun. Wenn die Abweichung der für den Komplex erhaltenen Daten nur bei starken Konzentrationen bemerkbar ist, so ist es, den Nachforschungen von LE BLANC und NOYES<sup>1</sup> zufolge, ein Zeichen für das Vorhandensein eines Doppelsalzes in den Lösungen. Wenn jedoch, die für irgend eine Eigenschaft des Komplexes erhaltenen Daten, weder in starken noch in schwachen Lösungen denjenigen seiner Komponenten entsprechen, so haben die letzteren neue Ionen gebildet, weshalb auch die Verbindung als eine selbständige zu betrachten ist.

### Die Eigenschaften der Phosphor-12Wolframsäure und ihrer Salze.

Zur Überzeugung gelangt, dafs ungeachtet der angewandten Methode<sup>2</sup> stets ein Produkt von gleicher Zusammensetzung und krystallinischer Form erhalten wird, haben wir bei der Bereitung der freien kondensierten Säure SPRENGER's modifizierte Methode<sup>3</sup> angewandt, und uns bei der Bereitung ihrer Salze an KEHRMANN's<sup>2</sup> Angaben gehalten. Die Reaktion verläuft folgendermaßen: die Salzsäure entzieht dem Wolframsaurem Natron die Basis, wobei Kochsalz und Polywolframate gebildet werden; die Instabilität der letzteren führt mittels  $H_3PO_4$  zur Bildung des Komplexes. Die Mutterlauge enthält freie Phosphorsäure und Metawolframsäure Salze.

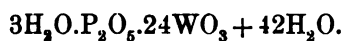
Analysiert wurden Na- und Ba-Salze, so wie auch freie kondensierte Säure. Das Krystallisationswasser wurde durch Glühen, Phosphorsäure mittels Magnesiummischung, die Basis nach KEHRMANN's Methode<sup>4</sup> mittels essigsäuren Chinolins und Wolframsäure aus der Differenz bestimmt.

<sup>1</sup> LE BLANC und NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* [2] 6, 21.

<sup>2</sup> SCHEIBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 5, 801. SPRENGER, *Journ. pr. Chem.* [2] 22, 418. GIBBS, *Amer. Chem. Journ.* 2, 217; 5, 361; 7, 313. BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* 249, 373. PÉCHARD, *Compt. rend.* 109, 301. KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2326; *Diese Zeitschr.* 1892, 435.

<sup>3</sup> Indem wir  $Ag_2WO_4$  bei Vorhandensein von berechneten Mengen  $H_3PO_4$  mit HCl behandelten.

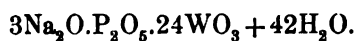
<sup>4</sup> KEHRMANN, *Diese Zeitschr.* 1893, 393.



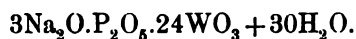
Genommen:	Wasserverlust:	Gefunden in %:	Ber. für 45H <sub>2</sub> O %:
4.40925	0.5467	12.39	12.42
6.3795	0.7911	12.4006	—
0.8940	0.1111	12.427	—



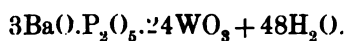
7.7636	0.8540	11.00	10.948
2.5481	1.0592	11.09	—



1.1558	0.1321	11.42	11.365
0.8322	0.0957	11.49	—
0.6192	0.0704	11.87	—

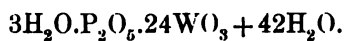


0.3429	0.02877	8.39	8.39
0.2470	0.0207	8.38	—

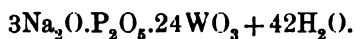


1.0231	0.1258	12.20	12.28
2.1869	0.2690	12.30	—

**Bestimmung der Phosphorsäure.**



Genommen:	M <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %:	Ber. für P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %:
7.8291	0.26573	2.171	2.177

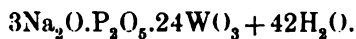


5.9729	0.19904	2.131	2.135
--------	---------	-------	-------

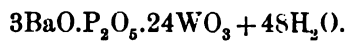


5.8429	0.18924	2.07	2.019
--------	---------	------	-------

**Bestimmung der Basis.**

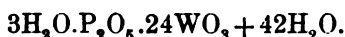


Genommen:	NaCl:	Na <sub>2</sub> O %:	Ber. für Na <sub>2</sub> O %:
5.9729	0.3135	2.742	2.736

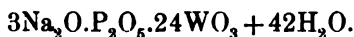


5.8429	0.5789	6.5029	6.526
--------	--------	--------	-------

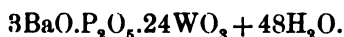
**Bestimmung der Wolframsäure.**



Erhalten:	H <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	WO <sub>3</sub> :	Ber. für WO <sub>3</sub> :
	12.41	2.171	85.42	85.39



Erhalten:	Na <sub>2</sub> O:	H <sub>2</sub> O:	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	WO <sub>3</sub> :	Ber. für WO <sub>3</sub> :
	2.742	11.38	2.131	83.749	83.704



Erhalten:	BaO:	H <sub>2</sub> O:	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	WO <sub>3</sub> :	Ber. für WO <sub>3</sub> :
	6.503	12.25	2.07	79.18	79.17

Die kondensierte Säure und ihre Salze sind im Wasser leicht löslich, behalten in Lösungen die Reaktionen der Phosphor- und Metawolframsäure bei und geben Niederschläge mit Alkaloiden und Peptonen. Die freie Säure löst sich auch in Äther<sup>1</sup> und Alkohol, wobei die Menge der in die Ätherlösung übergehenden Substanz nur von der Temperatur abhängig ist. Nach Hinzufügung von Äther zur Wasserlösung der Säure verspürt man beim Schütteln im Scheidetrichter eine Erwärmung und es bilden sich drei Schichten: die obere ist die Ätherschicht, die mittlere ist die Lösung der Säure im Wasser, die untere — die Lösung der Säure im Äther. Löst man die krystallinische Säure im Äther, so sind nur zwei Schichten bemerkbar; bei Erniedrigung der Temperatur vergrößert sich die untere Schicht, bei Erhöhung wird sie kleiner, da die Lösbarkeit der Säure sich mit der Temperatur verändert. Die Säure, welche einen Teil ihres Krystallisationswassers verloren hat, kann nur dann im Äther gelöst werden, wenn man das fehlende Wasser hinzusetzt;<sup>2</sup> z. B. 14.161 g krystallinischer Säure verloren 0.7789 g Wasser; setzt man zum Äther 0.7789 g Wasser zu, so geht beim Schütteln die Säure in Lösung über. Folglich ist nur das Hydrat der kondensierten Säure in Äther löslich.

Zwei Hydraten der freien Säure entsprechen zwei Krystallisationsformen. Die übersättigten Lösungen geben bei rascher Ab-

<sup>1</sup> BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* 249, 373.

<sup>2</sup> Vergl. dieselbe Eigenschaft der Pt-Mo-Säure. PARMENTIER, *Compt. rend.* 104, 686.

kühlung eine Reihe von Skelettbildungen des regulären Systems (siehe Fig. 1), deren Kanten parallel den Koordinatenachsen sind; sie gehen bald in gut ausgebildete Krystalle von Kubus, Kubooktaeder und endlich in Oktaeder über. Die letztere Form scheint die beständigste zu sein und bildet sich stets beim Abkühlen gesättigter Lösungen, oder bei langsamer Krystallisation im Exiccator. Unter günstigen Umständen erlangen die Krystalle eine Gröfse von ca. 6 mm und können leicht bei nötigem Schutz vor Verwitterung gemessen werden. Die Substanz krystallisiert in Oktaederform des regulären Systems; zuweilen kann man auch die Formen des Pentagon und Rhombododekaeder bemerken, doch sind die letzteren sehr schwach entwickelt und lange nicht bei allen Krystallen bemerkbar.

(111):(11 $\bar{1}$ )  
 Gefunden: 109° 28'  
 Schwankung: ± 12' 13''  
 Zahl d. Mess.: 46  
 Berechnet: 109° 28' 16''

Aus den Lösungen entfernt bedeckt sich das Oktaeder in kurzer Zeit mit Spaltungsfiguren, von der Form eines sechs-

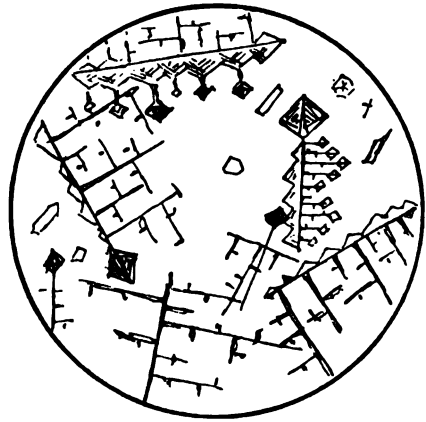


Fig. 1.

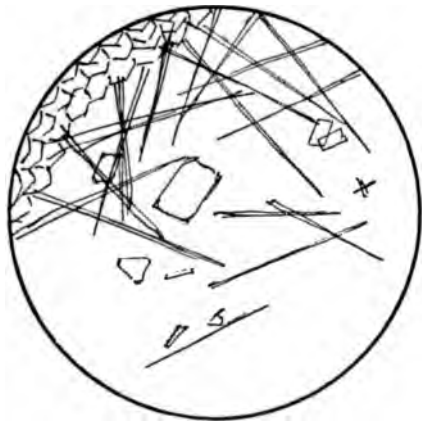


Fig. 2.

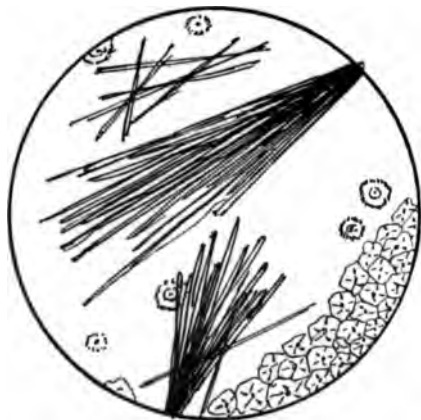


Fig. 3.

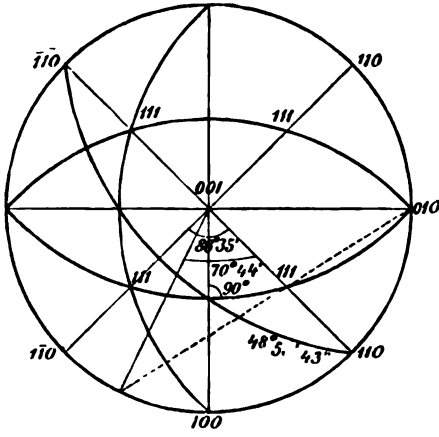


Fig. 4.

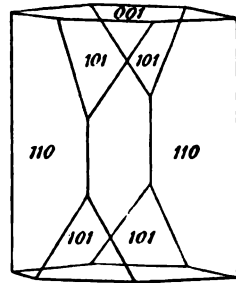


Fig. 7.

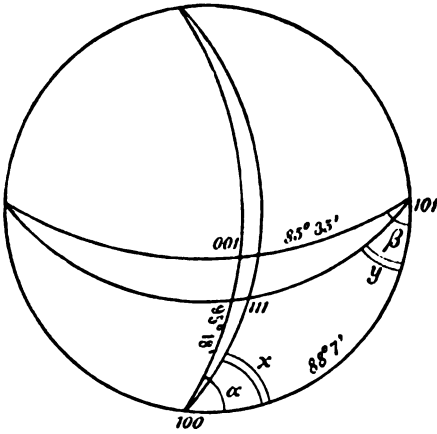


Fig. 5.

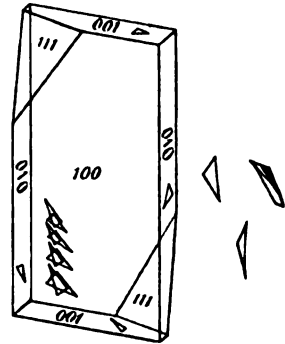


Fig. 8.

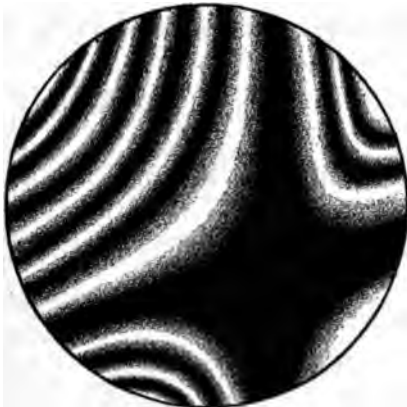


Fig. 6.

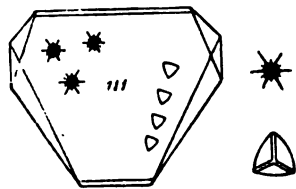


Fig. 9.

strahligen Sternes, dessen Seiten parallel den Oktaëderkanten liegen (Fig. 9). Solche Figuren sind in parallelliegenden Flächen bemerkbar, verlängern sich in Spaltungslinien, wobei die in ihrer Nähe liegende Substanz auf das polarisierte Licht wirksam wird. Wahrscheinlich deuten diese Spaltungslinien auf das Vorhandensein der Gleitflächen, da der Krystall in kurzer Zeit nach bestimmten Richtungen in eine Anzahl kleiner Krystalle von geringerem Wassergehalt und neuer Form zerfällt. Die Ätzfiguren des Oktaëders mittels Wasser geben eine Reihe gut ausgebildeter Pyramidaloktaëder (Fig. 9).

Die Krystalle des zweiten Hydrats können entweder durch Zerfallen der oktaëdrischen Form auferhalb der Lösungen, oder besser bei Krystallisation übersättigter Lösungen im Thermostat bei 50° erhalten werden. Die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften zeigte eine doppelte Brechung negativen Charakters und Auslöschung parallel der Prismenkante. Die Substanz krystallisiert im rhombischen System und giebt folgende Kombination: (001), (011) und (101).

$$a : b : c = 0.94207 : 1.96187 \text{ (Figur 4).}$$

	Gefunden:	Schwankung:	Berechnet:	Zahl d. Mess.:
(110):(1 $\bar{1}$ 0)	86° 35'	± 4'	—	12
(001):(101)	64° 21'	± 5'	—	—
(001):(110)	90°	± 1'5	—	—
(110):(101)	48° 55'	± 7'5	48° 59'43"	—

Die Krystalle erreichen eine Länge von 2—3 mm (Fig. 7).

Neben dieser Modifikation zeigen sich bei schneller Verdampfung der Lösungen lange dünne Nadeln, welche bedeutend auf polarisiertes Licht wirken und nur bei Vergrößerungen bemerkbar sind (Fig. 2); ihr Auslöschungswinkel ist 27° 2'.

Das Barytsalz behält unter allen Umständen die Form des regulären Oktaëders; an gut ausgebildeten Krystallen sind auch Flächen des Rhombododekaëders bemerkbar. Bei beschleunigter Krystallisation erscheinen sternartige Skelettbildungen, die bald in oktaëdrische Form übergehen. Die mittlere Größe des Krystalls erreicht 6 mm; eine Einwirkung auf polarisiertes Licht ist nicht zu bemerken und die Winkelabweichungen sind nicht groß.

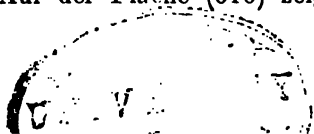
<sup>1</sup> LIEBISCH, *Jahrb. Miner.* (1885) 1, 76.

	Gefunden:	Schwankung:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
(111):(111)	109° 28'	± 3'12"	9	109° 28'16"

Das Natronsalz wird bei Abkühlung gesättigter Lösungen in Oktaëdern des regulären Systems erhalten, die oft mit trapezoidischen Flächen versehen sind. Die Krystalle erreichen eine Länge von 15—18 mm und zeigen schon bei einer mittleren Gröfse optische Anomalien und eine grofse Abweichung des gefundenen Winkels von dem berechneten, was wahrscheinlich infolge des Übergangs in die zweite Form entsteht. Bei raschem Wuchs der Krystalle sind unter Vergrößerungen Kubuskryrstalle bemerkbar, die nach einer Achse stark verlängert und oft in Zwillinge vereinigt sind. Bald darauf erscheinen Oktaëder des regulären Systems, die aber sehr unbeständig sind und unter Verlust ihres Krystallisationswassers an der Luft zerfallen. Hierbei erscheinen dieselben Spaltungsfiguren, wie es bei der freien kondensierten Säure der Fall ist und der Krystall zerfällt nach bestimmten Richtungen. Die Ätzfiguren zeigen die Form eines Pyramidaloktaëders (Fig. 9).

	Gefunden:	Schwankung:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
(111):(111̄)	109° 27'	± 18'23"	48	109° 28'16"

Stark konzentrierte Lösungen bei Krystallisation im Thermostat unter 50° scheiden Krystalle des zweiten Hydrats. Die oktaëdrische Form geht in dieselbe allmählich in Lösungen über. Das Oktaëder bedeckt sich mit kleinen Krystallen neuer Form; nach Verlauf von wenigen Stunden löst sich der grofse Krystall vollständig auf und es bleibt nur eine aus neuen Krystallen bestehende Hülle oktaëdrischer Form nach. Der Krystall des zweiten Hydrats erreicht eine Gröfse von 6 mm. Die vollkommene Spaltbarkeit ist parallel den Flächen (001), (010) und (100). Der Auslöschungswinkel auf der Fläche (100) mit der Kante von (010) ist fürs gelbe Licht (Na) gleich 12.5°, fürs rote (Li) 14.4°. Die Dispersion der Axen ist eine asymmetrische, der Winkel der optischen Axen ist stumpf (Fig. 6); die Krystalle besitzen einen starken Pleochroismus. Die Untersuchung der Lage und Form der Ätzfiguren weist ebenfalls auf den asymmetrischen Charakter des Krystalls. Auf der Fläche (100) sind die Winkel des Dreiecks (Fig. 8) gleich 52°, 37° und 91° und dessen Seiten geben mit der Kante (100):(010) auf der einen Fläche die Winkel: 139.8°, 49.2° und 3°, auf der parallelen: 134.8°, 44.1° und 8°. Auf der Fläche (010) zeigen die Ätzfiguren einen



anderen Charakter und die Winkel des Dreiecks sind  $38.8^\circ$ ,  $15.4^\circ$  und  $125.7^\circ$  gleich. Dessen Seiten bilden mit der Kante (100):(110) auf einer Fläche die Winkel:  $49^\circ$ ,  $92.4^\circ$  und  $33.2^\circ$  und auf der parallelen  $137^\circ$ ,  $4^\circ$  und  $121.7^\circ$ . Auf der Fläche (001) besitzt das Dreieck die Winkel:  $56^\circ$ ,  $33.5^\circ$  und  $100.4^\circ$  und bildet mit der Kante (001):(100) auf einer Seite die Winkel  $51.7^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $95.3^\circ$  und auf der parallelen:  $65^\circ$ ,  $35.4^\circ$  und  $59.1^\circ$ . Die Substanz krystallisiert im triklinoëdrischen System in der Kombination von (001), (100), (010) und (111); vorwiegend sind (100) und (010) (Fig. 8).

	Erhalten:	Schwankung:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
(001):(010)	$85^\circ 35'$	$\pm 7'3''$	38	—
(001):(100)	$95^\circ 18'$	$\pm 6'8''$	38	—
(100):(010)	$88^\circ 7'$	$\pm 8'1''$	38	—
(111):(100)	$49^\circ 48'$	$\pm 13'4''$	42	—
(111):(010)	$45^\circ 12'$	$\pm 12'48''$	42	—
(111):(001)	$70^\circ 36'$	$\pm 8'51''$	47	$70^\circ 30'48''$

Axenverhältnis:  $a : b : c = 1.08752 : 1 : 2.08137$ .

$\alpha = 85^\circ 21'0''$      $\beta = 95^\circ 27'54''$      $\gamma = 87^\circ 41'30''$ . (Fig. 4.)

Bei starkem Abkühlen übersättigter Lösungen mittels Äther scheidet sich das Natronsalz in Form von langen, in Sphärokrystalle verbundenen Nadeln aus. Sie wirken aufs polarisierte Licht und werden parallel der langen Kante dunkel. Unter  $+10^\circ$  C. zerfließen sie schon in Lösungen und verwittern leicht an der Luft (Fig. 3).

Die Untersuchung der krystallinischen Formen der gewählten kondensierten Säure und ihrer Salze nebst dem Übergange aus einer Form in die andere ohne Einfluss auf Zusammensetzung, sprechen gegen den Charakter einer isomorphen Mischung.

### Die Bestandteile der Phospho-12Wolframsäure.

Die Bildungsreaktion der komplexen Säure und ihrer Salze verläuft vollständig analog der Bildung der Metawolframsäure. Die Mineralsäuren entziehen dem wolframsauren Salze seine Basis unter Bildung von gelbem Hydrat, welches sich bald auflöst und das Molekül mit  $WO_3$  sättigt. So geht die Reaktion bis zur Bildung der Metawolframate, welche Reihe sich als eine gesättigte verhält, da ein weiteres Hinzufügen von Säuren oder von  $H_2O.WO_3$  vollständig ohne Wirkung bleibt. Auf solche Weise muß das zur Bildung



der kondensierten Säure (sowohl als auch der Metawolframsäure) nötige Quantum der Mineralsäuren auf Grund der oben erwähnten Beziehung der Metareihe reguliert werden. Einige Reaktionen und die Fähigkeit Niederschläge mit Peptonen und organischen Basen zu bilden, ist auch den beiden Säuren gemeinsam. Die Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften wird auch durch ihre Krystallisationsform und ihren intensiv bitteren, stark sauren Geschmack bestätigt. Doch zeigen die Eigenschaften der kondensierten Säure eine größere Stabilität der Moleküle gegenüber der Temperaturveränderung und der Wirkung der starken Mineralsäuren: schon unter der Temperatur von  $50^{\circ}$  gerinnt die Metawolframsäure wie Eiweiß, dasselbe ist auch unter  $-5^{\circ}$  bei starken Konzentrationen zu bemerken. Starke Salzsäure fällt nach Verlauf von einigen Stunden aus den Metasalzen das Hydrat  $H_2O.WO_3$ . Die kondensierte Säure ist im Gegenteil weder dem Einflusse der Temperatur, noch der Mineralsäuren unterworfen und erleidet keinen Zerfall sogar beim Sieden mit starken Säuren.

Die angeführten Daten zeigen, daß die Metawolframsäure als Bestandteil der kondensierten Moleküle angesehen werden muß. Beim Übergehen in die kondensierte Säure behält die Metawolframsäure ihre krystallinische Form und einige Reaktionen bei, gewinnt jedoch an Stabilität.

Die Untersuchungen von PECHARD<sup>1</sup> bestätigen diese Folgerungen, indem sie auf die Möglichkeit der Synthese von Phosphor-12 Wolframsäure aus berechneten Mengen von  $H_3PO_4$  und  $H_2O.(WO_3)_4$  hinweisen.

Nach genauer Berechnung der zur Bildung der kondensierten Säure nötigen Mengen seiner Komponenten, bereiteten wir zwei Lösungen; die eine der Phosphor-, die andere der Metawolframsäure und stellten dann mit Hilfe einer WESTFAL'schen Wage das Gleichgewicht der letzteren her. Beim Hinzufügen von Phosphorsäurelösung steigt der Schwimmer, was auf Verdichtung der Substanz infolge von Komplexbildung schließen läßt.

Die Dialyseversuche der kondensierten Säure zeigen, daß der osmotische Druck nach Verlauf von wenigen Tagen vollständig nachläßt und die kondensierte Säure erleidet, weil sie in den Lösungen

---

<sup>1</sup> PÉCHARD, *Compt. rend.* **109**, 301.

teilweise dissoziiert ist und die Phosphorsäure viel leichter als die Metawolframsäure durch die Membran dringt, eine immer weiter und weiter vor sich gehende Zersetzung, so daß es gelingt, mittels einer langdauernden Dialyse das kleine Quantum der Phosphorsäure von der Wolframsäureverbindung zu trennen.

Augenscheinliche Veränderungen der Lösungen treten dabei nicht ein. Die Lösungen des inneren und äußeren Gefäßes wurden einzeln auf Phosphor- und Wolframsäuregehalt hin analysiert.

1. Versuch: Nach 6 Tagen.

Genommen: kryst. Säure 27.2793 g.

	Wasserfr. Subst.	Entspr. kryst. Säure	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Entspr. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>
Das innere Gefäß	16.6571	19.01929	0.03088	0.01975	16.6373
Das äußere Gefäß	7.2277	8.2527	0.90137	0.5765	6.65115

2. Versuch: Nach 14 Tagen.

Genommen: kryst. Säure 5.1297 g.

Das innere Gefäß	0.5651	0.6568	—	—	0.5651
Das äußere Gefäß	3.9137	4.4687	0.1774	0.1136	3.8001

3. Versuch: Nach 12 Tagen.

Genommen: kryst. Säure 10.1198 g.

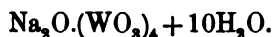
Das innere Gefäß	—	—	—	—	2.0169
Das äußere Gefäß	6.8440	7.8146	0.3442	0.2202	6.6238

Das innere Gefäß soll nach Berechnung 2.0169 g WO<sub>3</sub> enthalten. Die durchsichtige, schwach bläulich gefärbte Lösung wurde im Exsiccator konzentriert und schied bei sirupöser Konsistenz oktaëdrische Krystalle aus. Der Mangel an Substanz gestattete keine fraktionierte Krystallisation. Da die Krystalle schlecht ausgebildet waren, ergab die Analyse keine genauen Resultate; doch bleibt es unzweifelhaft, daß wir es mit der Metawolframsäure zu thun haben.

Genommen kryst. Subst.	H <sub>2</sub> O erhalten	WO <sub>3</sub> erhalten	H <sub>2</sub> O in % erhalten	WO <sub>3</sub> in % erhalten
0.0232	0.0035	0.0197	15.08	84.91
Berechnet für H <sub>2</sub> O(WO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + 9H <sub>2</sub> O (SCHEIBLER): <sup>1</sup>				
			H <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>
			16.27	83.73

Die Mutterlauge enthält keine Spuren der Phosphorsäure, bildet mit Peptonen käsige Niederschläge, bleibt von Mineralsäuren unbeeinflusst und zeigt alle Reaktionen der Metawolframsäure. Die nahe Beziehung der Metawolframsäure zur kondensierten gab uns Anlaß, ihre Eigenschaften näher zu untersuchen.

### Die Eigenschaften der Metawolframsäure.



Metawolframsaures Natron wurde nach den Angaben von SCHEIBLER erhalten. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

Genommen kryst. Subst.	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>
2.9910	0.4504	0.1627	2.3779
Erhalten in %	15.06	5.43	79.50
Berechnet in %	15.39	5.30	79.31

Aus dem Natronsalze erhielten wir das Barytsalz:

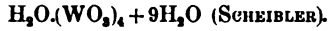


	H <sub>2</sub> O	BaO	WO <sub>3</sub>
0.9048	0.1204	0.1112	0.6732
Erhalten in %	13.307	12.29	74.403
Berechnet in %	13.03	12.31	74.66

Mittels berechneten Mengen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde aus dem Barytsalze freie Metawolframsäure erhalten.

<sup>1</sup> SCHEIBLER, *Journ. prakt. Chem.* 83, 310. FRIEDHEIM und MACH, *Diese Zeitschr.* 1, 23.

<sup>2</sup> WYROUBOFF, *B. M. fr.* (1892) 15, 63.



Genommen kryst. Subst.	H <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>
3.0421	0.4904	2.5517
Erhalten in %	16.12	83.88
Berechnet in %	16.27	83.73

Die krystallinische Form der Metawolframate wurde ausführlich von WYROUBOFF untersucht. Das Natronsalz bildet Oktaëder, deren Messungen ergaben:

	Erhalten:	Berechnet:
(111):(11 $\bar{1}$ )	109° 20'	109° 28' 16''
	108° 58' (WYROUBOFF)	

Nach der Meinung von WYROUBOFF können diese Krystalle ihrer optischen Eigenschaften wegen nicht zum regulären System gerechnet werden. Bei der Untersuchung der Krystallisationsformen dieses Salzes fanden wir, daß die gesättigten Lösungen erst eine Reihe von Skelettbildungen ausscheiden, welche sich bald darauf in Oktaëder verwandeln. Anfangs wirken die letzteren auf das polarisierte Licht nicht im geringsten; bald darauf sind Spaltungslinien an dem Oktaëderkrystall zu bemerken und die Substanz wird optisch thätig. Die Abweichungen des gefundenen Winkels werden um so gröfser, je weiter die Spaltung vor sich geht. Besonders stark treten diese Abweichungen bei den Messungen der freien Metasäure hervor. Die Oktaëder der Metawolframsäure erreichen zuweilen die Gröfse von 6 mm, verwittern sehr leicht an der Luft und zerfallen in eine Anzahl kleiner Krystalle. Oft sind auf den Flächen des Oktaëders schwach ausgebildete Flächen des Pentagon- und Rhombododekaëders bemerkbar.

	Gefunden:	Schwankung:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
(111):(111)	109° 19' 49''	21' 19''	57	109° 28' 16''

Das Barytsalz krystallisiert nach den Angaben von WYROUBOFF im orthorhombischen System und hat folglich keine Ähnlichkeit mit der Form des Barytsalzes der kondensierten Säure.

Die Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Metawolfram- und der Phosphor-12 Wolframsäure liefs uns die Beziehung der ersteren zum Äther näher untersuchen. Hierbei erwies es sich, daß die

Metawolframsäure genau dieselbe Eigenschaft hat, sich in Äther zu lösen, wie die kondensierte Säure. Die Metawolframsäure ist mit dem Äther nicht in allen Verhältnissen mischbar und das in die Lösung übergehende Quantum der Säure hängt nur von der Temperatur ab. Bei Extraktion der Säure aus Wasserlösungen mittels Äthers sondern sich drei Schichten ab, wie bereits oben bei Beschreibung der Phosphor-12 Wolframsäure erwähnt wurde. Ist ein Teil des Krystallisationswassers verloren gegangen, so löst sich die Metawolframsäure im Äther nur dann auf, wenn das fehlende Wasser ersetzt ist.<sup>1</sup>

Die Zusammenstellung dieser Eigenschaften samt den Resultaten der Dialyse und der Synthese von PÉCHARD lassen uns annehmen, daß die Komponenten der  $H_3PO_4 \cdot 12WO_3$  die Phosphor- und die Metawolframsäure seien. Die weitere Arbeit besteht aus dem Vergleich der Daten, welche für eine Anzahl physikalischer Eigenschaften des Komplexes und seiner Komponenten gefunden waren. Hierdurch sollte entschieden werden, ob diese kondensierte Säure den Charakter einer isomorphen Mischung, einer Doppel- oder Komplexverbindung besitzt.

### Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Die Arbeiten von RETGERS<sup>2</sup> zeigen, von welcher Wichtigkeit bei der Bestimmung des Charakters irgend einer krystallinischen Verbindung die Feststellung des spez. Gew. ist. Diese Methode vermag aufs trefflichste die Frage zu entscheiden, ob die Phosphor-12 Wolframsäure den Charakter einer isomorphen Mischung besitzt.

Das zur Untersuchung genommene Methylenjodid siedete bei 181°, schmolz bei +5°, spez. Gew. 3.3421 (18.6°). Da aber das gesuchte spez. Gew. 3.34 überstieg, so waren wir genötigt, die Methode von ROSENBUSCH<sup>3</sup> anzuwenden und berechneten das spez. Gewicht nach der Formel von STRENG

$$\sigma = \frac{S}{1 - \frac{p}{p_1} \left( \frac{s}{s_1} - 1 \right)}$$

<sup>1</sup> Auf dem beschriebenen Verhältnis der Metawolframsäure zum Äther kann eine neue Methode zu ihrer Bereitung basiert werden. Das Verhältnis der Metawolfram- und einer analogen Molybdänsäure zum Äther ist der Gegenstand unserer nächsten Mitteilung.

<sup>2</sup> RETGERS, *Zeitschr. pr. Chem.* 3, 3, 192.

<sup>3</sup> *Mikroskop. Physiog.* (1885), 225.

Um die Möglichkeit des Vergleiches zu geben, haben wir die oktaëdrische Form gewählt, da sie allen untersuchten Verbindungen gemein ist. Im Mittel:

$H_2PO_4 \cdot 12WO_3 + 21H_2O$	spez. Gew. 4.68.
$Na_2PO_4 \cdot 12WO_3 + 21H_2O$	„ „ 4.78.
$H_2O \cdot (WO_3)_4 + 9H_2O$	„ „ 3.93.
$Na_2O \cdot (WO_3)_4 + 10H_2O$	„ „ 4.04.

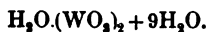
Diese Resultate stimmen mit den früher von SCHEIBLER<sup>1</sup> und BRANDHORST<sup>2</sup> erhaltenen ziemlich gut überein.

### Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen.

Bei Erhitzung über 50° verliert die Metawolframsäure ihre Fähigkeit, sich in Wasser aufzulösen, was auf eine vor sich gehende Zersetzung deuten läßt. Unter 180° ist die Verbindung wasserfrei. Die Phosphor-12 Wolframsäure bleibt bei Erhitzung über 200° unzersetzt und verliert das Wasser vollständig nur bei Rotglühhitze. Die Stabilität der kondensierten Verbindung weist ebenfalls, wie auch die Untersuchung des spez. Gewichtes auf den komplexen Charakters der untersuchten krystallinischen Säure.



Temperatur	Genommen kryst. Säure		Verlust		Verlust in %	Ber. auf Mol. H <sub>2</sub> O
Verwittert an der Luft	7.77115,	6.85335	0.0088,	0.0076	0.11	4.09
50°	4.22365,	6.1103	0.1856,	0.2692	4.40	15.3
100°	4.22365,	6.1103	0.24325,	0.3508	5.75	20.1
150°	4.22365,	6.1103	0.29325,	0.4210	6.91	24.3
200°	4.22365,	6.1103	0.39275,	0.5677	9.29	34.1
300°	4.22365,	6.1103	0.4295,	0.6227	10.17	37.3
350°	4.22365,	6.1103	0.43075,	0.6272	10.23	37.4
Bis zum konst. Gewicht	4.22365,	6.1103, 0.8939	0.5241,	0.7588, 0.1110	12.42	45.00



50°	3.6901,	5.5822	0.3077,	0.4656	8.34	4.5
100°	3.6901,	5.5822	0.3728,	0.5638	10.1	6.1
150°	3.6901,	5.5822	0.4772,	0.7201	12.94	7.5
180°	3.6901,	5.5822	0.4982,	0.7537	13.5	8.1
Bis zum konst. Gewicht	3.0798,	—	0.4137,	—	13.48	8.00

<sup>1</sup> SCHEIBLER, *Journ. pr. Chem.* 83, 311.

<sup>2</sup> BRANDHORST und KRAUT, *Lieb. Ann.* 249, 373.

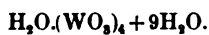
### Die Löslichkeit in Wasser und Äther.

Als Übergang zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Lösungen wurde die Untersuchung der Löslichkeit gewählt. Die Synthese der kondensierten Säure aus ihren Komponenten zeigte uns eine chemische, in den Lösungen vor sich gehende Wirkung derselben unter Bildung des Komplexes, was nicht ohne Einfluss auf die Löslichkeit der Metawolframsäure sein konnte. Die nachstehenden Resultate bewiesen die Richtigkeit dieser Folgerung. Die Löslichkeitsbestimmungen konnten für die Metawolframsäure nicht höher als bis auf 43.5° ermittelt werden, da schon bei einer Temperatur von 50° dieselbe wie Eiweis gerinnt.

#### Wasserlösungen.



Temperatur	Gew. der Lösung	Geh. der wasserfreien Säure	Gew. der kryst. Säure	Gehalt der kryst. Säure pro 100 ccm des Lösungsmittels
0°	2.7091	0.3310	0.3779	16.206
22°	16.1475	4.6962	5.3622	49.718
92°	26.0558	10.6003	12.1036	86.75



0°	15.8986	4.0345	4.6604	41.46
22°	7.7760	3.1619	3.6524	88.57
43.5°	4.8724	2.2272	2.5727	111.87



0°	8.7760	1.4050	1.5851	22.04
22°	3.1190	1.0330	1.1654	59.65
93°	2.2040	0.9679	1.0919	98.184

$Na_2O \cdot (WO_3)_4 + 10H_2O$  ist nach den Angaben von FORSCHER<sup>1</sup> vielmehr als das Salz der kondensierten Säure in Wasser löslich.

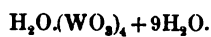
#### Ätherlösungen.

Nur freie kondensierte und freie Metawolframsäure sind in Äther löslich.

<sup>1</sup> FORSCHER, *Sitzungsber. Wiener Akademie* (1861) 44, 279.



Temperatur	Gew. der Lösung	Geh. der wasserfreien Säure	Gew. der kryst. Säure	Gehalt der kryst. Säure pro 100 ccm des Lösungsmittels
0°	6.3174	2.4793	2.8309	81.196
7.8°	3.0970	1.2488	1.4259	85.327
18.2°	3.3517	1.4379	1.6418	96.017
24.2°	2.7182	1.1983	1.3682	101.348

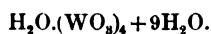


0°	7.9752	3.1408	3.6280	83.456
7.8°	5.1519	2.0889	2.4130	88.389
18.2°	4.3454	1.8776	2.1689	99.66
24.3°	3.8112	1.7339	2.0029	110.76

### Spezifisches Gewicht der Wasserlösungen.



Sättigungstemperatur	Gehalt an kryst. Säure pro 100 ccm Wasser	Spez. Gew.
0°	16.206	1.189
22°	49.718	1.6913
43°	53.64	1.8264
92°	86.75	2.5813



0°	41.46	1.6025
22°	88.57	2.5239
43.5°	111.87	3.6503

Diese Daten stehen zu den von SCHEIBLER<sup>1</sup> erhaltenen in nahem Verhältnis. Die Zusammenstellung der Resultate weist auf eine in den Lösungen vor sich gehende Reaktion unter den Komponenten, welche von Vergrößerung des spez. Gewichtes und Verminderung der Löslichkeit begleitet ist.

### Die Gefrierpunktniedrigung und Siedetemperaturerhöhung.

Die Lösungen sind durch Abwägen bereitet, das Krystallisationswasser zum Lösungsmittel bezogen. In folgender Tabelle bezeichnet

<sup>1</sup> Interpolationsformel, *Journ. pr. Chem.* 83, 311. BRANDHORST, *Lieb. Ann.* (1888), 249.



$P$  die Konzentration, d. h. Gewicht der Substanz pro 100 ccm Wasser, —  $C$  Erniedrigung, —  $A$  Koeffizient der Erniedrigung, —  $M$  das gefundene Molekulargewicht, —  $i$  die Größe  $\frac{2875.56 \cdot A}{18.9}$ , wo 2875.56 das theoretische Molekulargewicht der Säure ist.

$H_2PO_4 \cdot 12WO_3$  —  $M$ -Gewicht 2875.56.

$C$	$P$	$A = c/p$	$M = \frac{2875.56}{A}$	$i$
0.0146	0.2983	0.0489	386.0	7.42
0.023	0.5090	0.0451	419.0	6.48
0.0317	0.7188	0.0442	428.3	4.62
0.057	2.004	0.02844	527.8	4.31
0.096	3.993	0.02400	787.0	3.65
0.136	5.930	0.0230	807.7	3.48
0.1536	6.6227	0.0230	823.7	3.48
0.175	7.954	0.02201	858.3	3.36
0.211	9.916	0.02126	891.0	3.22
0.287	13.702	0.02095	902.6	3.183

Die Untersuchungen der Löslichkeit erlauben nicht die Gefrierpunkterniedrigung bei stärkeren Konzentrationen zu untersuchen. Die Siedetemperaturerhöhung ist:

$C$	$P$	$A = c/p$	$M = \frac{2875.56}{A}$	$i$
0.080	13.702	0.005839	890.5	
0.079	13.702	0.005779	899.8	
0.109	19.926	0.005526	941.1	
0.129	25.192	0.005148	1012.2	

Die entsprechende Erniedrigung nach dem Molekulargewicht berechnet ist:

$C$	$P$	$A = c/p$	$M = \frac{2875.56}{A}$	$i$
0.287	13.702	0.02094	890.5	3.183
0.399	19.926	0.02005	941.1	3.02
0.471	25.192	0.0189	1012.2	2.54

$H_3PO_4$  (ARRHENIUS, RAULT<sup>1</sup>).

$C$	$P$	$A = C/P$	$M = 5.7/A$	$i$
0.201	0.755	0.266	72.4	1.38
0.350	1.430	0.244	78.7	1.27
0.734	3.125	0.235	82.1	1.22
0.79	3.6	0.219	85.9	1.15

$H_2O.(WO_3)_4$ .  $M$ -Gewicht 926.

$C$	$P$ ( $H_2O.WO_3$ ) <sub>4</sub>	$P$ ( $WO_3$ ) <sub>4</sub>	$A$	$M$	$i$
0.018	0.3489	0.3423	0.05165	365.2	2.53
0.034	0.6992	0.6859	0.04721	394.2	2.32
0.062	1.4101	1.3833	0.04397	429.8	2.15
0.117	2.8724	2.8178	0.04076	464.7	1.99
0.228	5.9152	5.8028	0.03854	490.4	1.89
0.465	12.5801	12.3411	0.03690	511.2	1.80
0.879	25.9447	25.4522	0.03398	557.9	1.66

Um die erhaltenen Resultate anschaulich zusammenzustellen, haben wir mittels Interpolation die Depression der Phosphor- und Metawolframsäuren gefunden und die erhaltenen Daten mit denjenigen der komplexen Säure in folgender Tabelle zusammengestellt.

(Siehe Seite 35.)

Diese Daten zeigen, daß die Depression der kondensierten Säure viel kleiner, als die Summe der Depressionen ihrer Komponenten ist. In der letzten Kolumne ist die Differenz der Depression pro 1 g der komplexen Säure angegeben. Bei höheren Konzentrationen bleibt diese Differenz annähernd konstant, bei schwachen wird sie doppelt kleiner, was auf die Dissociation der komplexen Säure deuten läßt, welche Folgerung auch aus den Versuchen über die Diffusion gemacht werden konnte.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. (1888) 496 und 213, 489.

<i>P</i> der komplexen Säure	Depression	Gehalt an $H_3PO_4$	Ent- sprechende Depression	Gehalt an $WO_3$	Ent- sprechende Depression	Summe der Depression	Differenz der Depression	Differenz pro Konzentration
0.2983	0.0146	0.0104	0.0040	0.2879	0.0146	0.0186	0.0040	0.013
0.5090	0.0230	0.0178	0.0067	0.4912	0.0233	0.0300	0.0070	0.014
0.7188	0.0317	0.0252	0.0095	0.6986	0.0314	0.0409	0.0092	0.013
2.004	0.0570	0.0701	0.0257	1.9339	0.0841	0.1098	0.0528	0.026
3.993	0.0960	0.1398	0.0461	3.8532	0.1442	0.1803	0.0843	0.021
5.980	0.1360	0.2075	0.0667	5.7224	0.2098	0.2765	0.1405	0.024
6.6227	0.1536	0.2318	0.0734	6.3909	0.2319	0.3053	0.1517	0.023
7.954	0.1750	0.2784	0.0864	7.6756	0.2742	0.3606	0.1856	0.023
9.916	0.2110	0.3471	0.1050	9.5689	0.3392	0.4432	0.02322	0.023
13.702	0.2870	0.4796	0.1368	13.2224	0.4573	0.5941	0.3071	0.023
19.926	0.3990	0.6974	0.1963	19.2286	0.6465	0.8428	0.4438	0.022
25.192	0.4710	0.9317	0.2291	24.3103	0.7900	1.0191	0.6481	0.025

3 \*

### Elektrische Leitfähigkeit.

Bei der Untersuchung elektrischer Leitfähigkeit haben wir die Methode von KOHLRAUSCH angewandt. Die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit ist nach der Formel  $\mu = K \frac{V \cdot a}{b \cdot W}$  ausgeführt, in welcher  $V$  das Volum einer Gramm-Mol.,  $W$  der Widerstand,  $a/b$  das Verhältnis, in welchem die Messbrüche geteilt sind, und  $K$  die Kapazität des Gefäßes bezeichnen.  $K$  wurde mit Hilfe einer  $\frac{1}{60}$ -Normallösung von  $KCl$ , dessen  $\mu = 129.7$  nach KOHLRAUSCH's Angaben gleich ist, ermittelt.

Die Kapazität des 1. Gefäßes:

$W$	300	310	330	340	350	360	} $\frac{1}{x} = 31.994.$ $k = 0.08106.$
$a$	489.7	496.8	513.6	520.9	527.7	536.8	

Die Kapazität des 2. Gefäßes:

$W$	41	44	50	53	58	61	} $\frac{1}{x} = 215.47.$ $k = 0.01204.$
$a$	468	489	520	537	557	568	

Die Kapazität des 3. Gefäßes:

$W$	1000	111	110	100	11	10	} $\frac{1}{x} = 158.5.$ $k = 0.01636.$
$a$	59	362.5	364	386.7	852.2	863.1	

$H_2PO_4 \cdot 12WO_3$  — 2875.56 g pro 1 Liter (Normallösung):

$r$	$t^\circ - 25^\circ$	$\frac{1}{x}$	$\mu$
32		345.0	176.8
64		205.3	210.3
128		117.5	240.6
256		65.9	269.9
512		37.3	305.3
1024		21.2	347.1

$H_2PO_4$  — 98 g pro 1 Liter (Normallösung) [OSTWALD]:

$r$	$t^\circ - 25^\circ$	$\frac{1}{x}$	$\mu$
32			146
64			183
128			225
256			262
512			297
1024			320

$(WO_3)_4$  — 926 g pro 1 Liter (Normallösung):

$r$	$t^\circ - 25^\circ$	$\frac{1}{x}$	$\mu$
32		692.1	159.9
64		422.9	219.1
128		252.6	261.8
256		147.2	305.1
512		56.7	348.6
1024		31.8	390.9

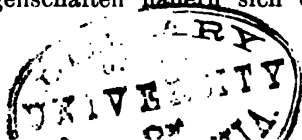
Die elektrische Leitfähigkeit der äquivalenten Lösungen der Natronsalze der kondensierten und der Metawolframsäure ergaben keine Antwort auf die Basizität der Säuren.

(Na <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·12WO <sub>3</sub> ): 3.				
$\nu$	$t^{\circ}-25$	$1/x$	$\mu$	$\delta$
32		313.0	179.26	
64		196.8	201.52	22.26
128		115.7	236.95	35.4
256		66.67	279.08	36.1
512		38.01	311.31	38.2
1024		21.65	354.74	43.3
				$\Delta = 183.38$

[Na <sub>2</sub> O·(WO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]: 2.				
$\nu$	$t^{\circ}-25$	$1/x$	$\mu$	$\delta$
32		163.7	83.819	—
64		90.48	92.65	8.84
128		49.27	100.905	8.25
256		26.71	109.404	8.49
512		14.47	118.211	8.8
1024		7.68	125.829	7.6
				$\Delta = 42.025$

Diese Daten zeigen, daß die elektrische Leitfähigkeit der komplexen Säure, ebenso wie auch ihre Depression bedeutend kleiner ist, als die Leitfähigkeit ihrer Komponenten. Der komplexe Charakter der Säure ist sogar bei schwachen Konzentrationen (2 1/2 g pro 1 l) zu beobachten und weist deutlich auf die Unvollständigkeit der Dissoziation.

Auf solche Weise kann die Phospho-duodecim-Wolframsäure weder als eine isomorphe Mischung, noch als Doppelsalz betrachtet werden. Zum ersten Schluß führen uns die krystallographischen Daten ebenso, wie auch die Bestimmungen der spez. Gewichte, zum zweiten gelangen wir auf den Grund der Untersuchung über die Eigenschaften der kondensierten Säure in Wasserlösungen. Der Charakter der Säure ist ein ganz eigentümlicher: sie behält die Reaktionen ihrer Komponenten und zeigt zur selben Zeit, wie es aus einer Reihe angeführter physikalischer Eigenschaften ersichtlich ist, einen komplexen Charakter. Die Konzentrationsveränderungen bleiben gewifs nicht ohne Einfluß auf die Eigenschaften der Lösungen. Bei Erniedrigung der Konzentration dissoziiert die Verbindung immer weiter und ihre Eigenschaften nähern sich der Summe der Eigen-



schaften ihrer Komponenten, doch bleibt der komplexe Charakter immerhin noch bemerkbar. Bei Konzentrationssteigerung tritt er klar zu Tage und die Veränderung des spez. Gewichtes bei der Synthese nach PÉCHARD unterstützt diese Folgerung.

Am Schlusse unserer Arbeit scheint es uns schicklich, zu bemerken, daß die Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften der komplexen Säuren und ihrer Komponenten den Charakter dieser Verbindungen sehr genau angeben kann.

Eine vereinigte mineralogisch-physikalische Untersuchung ist allein im stande zu entscheiden, ob die Verbindung im Krystallzustande und in Lösungen dem Charakter einer isomorphen Mischung, einem komplexen oder Doppelsalze entspricht. Die Eigenschaft vieler kondensierten Säuren, sich in Äther zu lösen, weist wahrscheinlich auf das Vorhandensein der sogenannten Metasäuren von Wolfram oder Molybdän in ihrem Molekül. Die eigentliche Beziehung dieser Säuren zum Äther ist der Gegenstand unserer nächsten Mitteilung.

*Moskau, Universitätslaboratorium der anorg. Chemie, 4. März 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. December 1895.

## Bemerkungen über die analytische Darstellung des periodischen Systems der Elemente.

Von

D. A. GOLDHAMMER.

Mit 1 Figur im Text.

In der letzten Zeit hat man zweimal versucht die periodische Abhängigkeit des allgemeinen chemischen Verhaltens der Elemente von ihrem Atomgewichte analytisch darzustellen: diese beiden von einander vollkommen unabhängigen und um einen Zeitraum von etwa acht Jahren voneinander getrennten Versuche haben merkwürdiger Weise zu demselben Resultat geführt. F. FLAWITZKY in Kasan im Jahre 1887<sup>1</sup> und J. THOMSEN in Kopenhagen im Jahre 1895<sup>2</sup> stellen den chemischen Charakter der Elemente  $e$  als eine Funktion des Atomgewichtes  $p$  in der Form

$$e = a \operatorname{ctg} \pi \frac{p+b}{c} \quad (1)$$

dar, worin  $a$  eine unbekannte,  $b$ ,  $c$  aber für jede Periode leicht bestimmbare Constante bedeuten.

Die Ansichten beider Verfasser fallen dabei etwas verschieden aus: indem F. FLAWITZKY mit L. MEYER<sup>3</sup> übereinstimmend V, Cr, Mn, Nb, Mo für elektronegativ — säurebildend, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In dagegen für positiv hält. sind bei J. THOMSEN V, Cr, Mn, Nb, Mo elektropositiv und Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In — negativ; daraus folgt unmittelbar, daß die achte Gruppe MENDELEJEW's von positiven Metallen Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt bei F. FLAWITZKY ausser acht gelassen werden sollte, während J. THOMSEN auch diese Metalle in Betracht zieht.

F. FLAWITZKY bemerkt weiter, daß bei seiner Darstellungsart N, O, F ebenso gut als Analoga von P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, J,

<sup>1</sup> F. FLAWITZKY, *Verh. d. Naturf.-Ges. Univ. Kasan* (1887).

<sup>2</sup> J. THOMSEN, *Diese Zeitschr.* (1895) **9**, 283—290.

<sup>3</sup> L. MEYER, *Die modernen Theorien der Chemie* (4. Aufl. 1880) **1**, 167—169.

wie auch von V, Cr, Mn, Nb, Mo —, Di — —, Ta, W erscheinen, was letzteres in der That nur in einem sehr entfernten Sinne stattfindet; bei J. THOMSEN dagegen ist das nicht der Fall, da die V, Cr, Mn etc. analogen Elemente in der Periode Li—F zwischen B und C, in derselben von Na—Cl zwischen Al und Si fallen sollen.

Können nun diese Ansichten von J. THOMSEN als unbestreitbar gelten, so wäre damit die Frage über die analytische Darstellung des periodischen Systems der Elemente annähernd gelöst. Will man aber auf dem Boden der Betrachtungen von L. MEYER bleiben, so steht die Sache etwas anders; die Kotangente kann dann nur als eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit dienen.

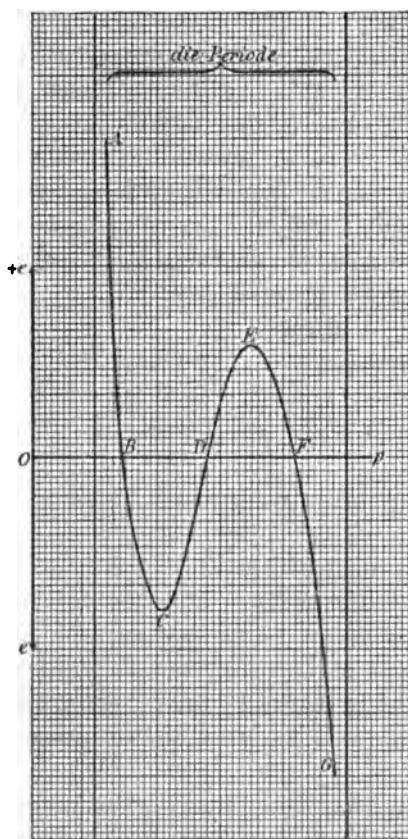


Fig. 1.

Da ich als Physiker in die Einzelheiten der chemischen Ansichten nicht eingehen darf, so erlaube ich mir nur versuchsweise zu zeigen, wie man den von L. MEYER angegebenen allgemeinen Character der chemischen Elemente geometrisch resp. analytisch darstellen kann.

In dem System von MENDELÉJEV haben wir bekanntlich 6 Perioden: Li—Cl; K—Br; Rb—J; Cs—?; ?Bi?; ?—? Nach den elektropositiven alkalischen Metallen Li, Be haben wir in der ersten Periode einen allmählichen Übergang durch B, C zu den elektronegativen, säurebildenden N, O, F; von F ab einen sehr raschen Übergang zu den positiven Na, Mg und dann wieder nach Al, welches „eine Anklage an negative Eigenschaften“ zeigt, eine Reihe von mehr und mehr negativen Elementen Si, P, S, Cl.

Von Cl zu den positiven K, Ca, Sc haben wir offenbar einen Sprung in den Eigenschaften der Elemente; weiter folgen: negatives V, theils negativ, theils po-



positiv Cr, Mn, positiv Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, indem hier die „Positivität“ zunächst zu, dann abnimmt (etwa zwischen Cu und Zn ein Maximum), ferner folgen mehr und mehr negativ werdende Elemente As, Se, Br. Ti und Ge erleichtern den Übergang durch Null. In den weiteren Perioden haben wir eine vollkommene Analogie mit den zweiten; es genügt daher nur diese letzte etwas näher zu untersuchen.

Gesetzt sei  $e = F(p)$  die allgemeine Beziehung zwischen  $e$  und  $p$ , und betrachten wir  $e, p$  als rechtwinklige Koordinaten eines Punktes in der Ebene  $e, p$ , so ist  $e = F(p)$  die Gleichung einer periodischen Curve. Da wir keine Zahlenwerthe für  $e$  kennen, so ist es nur schematisch möglich die Form dieser Kurve zu skizzieren, indem wir uns durch die Kenntnisse über die Eigenschaften der Elemente führen lassen. Nehmen wir an, dafs  $e = \pm \infty$  zwischen Cl und K, Br und Rb, J und Cs, etc. wird, wie es F. FLAWITZKY und J. THOMSEN annehmen, so schliessen wir, dafs unsere Kurve aus so viel abgesonderten Teilen bestehen soll, wie viel es Elementenperioden giebt. Nun aber sind die Perioden bekanntlich ungleich; so passt z. B. für die Elemente der zweiten, dritten und fünften Periode etwa die Zahl 48 (Atomgewichtseinheiten), diese Zahl scheint aber für die Caesiumperiode 1,5mal zu groß zu sein. Daraus geht hervor, dafs diese abgesonderten Kurventheile in keiner Weise identisch sein können; nur der Form nach müssen sie untereinander ähnlich sein.

Mit den oben angeführten Eigenschaften der Elemente der zweiten Periode übereinstimmend ist die Kurve Fig. 1 mit zwei Assymptoten gezeichnet; für die folgenden Perioden haben wir ganz ähnliche Kurven, die alle aus 6 Stücken AB, BC, CD, DE, EF, FG bestehen.

Man bemerkt zunächst, dafs die analogen Elemente durch die Punkte der analogen Kurvenstücke dargestellt werden: somit fallen auf das Stück AB die elektropositiven Elemente

K, Ca, Sc  
Rb, Sr, Y  
Cs, Ba, La, Ce  
— — Yb  
— — — ,

dem Punkte B entsprechen die Übergangselemente Ti, Zr, Di(?), —, Th(?).

Aus den Eigenschaften von V, Cr, Mn ist ferner zu schliessen, daß diese Elemente durch die Punkte des Kurvenstückes CD dargestellt werden: so haben wir auf CD die negativen Elemente

V, Cr, Mn,  
 Nb, Mo, —  
 Di? — —  
 Ta, W, —  
 — U, —.

In derselben Weise ist es leicht zu ersehen, daß den Kurvenstücken DE, EF, FG entsprechen:

DE +:	Fe, Co, Ni, Cu	EF +:	Zn, Ga
	Ru, Rh, Pd, Ag		Cd, In
	— — — —		— —
	Os, Ir, Pt, Au		Hg, Tl
	— — — —		
FG —:	As, Se, Br		
	Sb, Te, J		
	— — —		
	Bi, — —		
	— — —,		

während die Übergangselemente Ge, Sn, — Pb auf den Punkt F fallen.

In allen diesen Perioden bleibt das Kurvenstück BC von bekannten Elementen frei; vergleichen wir aber, die untereinander ziemlich analogen Kurventheile AC, EG und beachten wir, daß die dem Stücke EF entsprechenden Elemente ihre wenn auch unvollkommenen Analoga in den dem Stücke AB entsprechenden Elemente finden (Ca—Zn; Sr—Cd; Sc—Ga; Y—In u. dgl.), so ist es leicht folgenden Schlufs zu ziehen: die möglicher Weise zwischen Ti und V, resp. Zr—Nb, resp. Ce—Di vorhandenen Elemente sollen als unvollkommene Analoga von As, Se, Br, Sb, Te, J erscheinen.

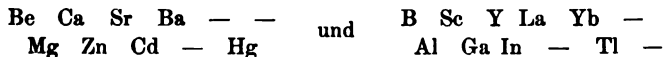
Was nun die Periode Li—Cl anbetrifft, die viel kleiner (nur etwa 30—32) als die übrigen ausfällt, so liegt der Gedanke nahe, daß die Kurve auch hier dieselbe Gestalt ABCDEFG besitze. In der That entsprechen offenbar Li, Be dem Kurvenstücke AB, die Übergangselemente B, C dem Punkte B; die weiter folgenden negativen Elemente N, O, F besitzen aber gerade denselben Character, wie das der Fall sein sollte, damit N, O, F durch die Punkte des Kurvenstückes BC dargestellt werden könnten: N, O, F sind unvollkommene Analoga von As, Se, Br etc. Weiter finden wir in der Periode Li—Cl einen genügenden Platz zwischen F und Na für eine

Reihe von Elementen, die auf den Kurventheil CDE fallen würden: dieselben wären Analoga für V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; das neu entdeckte Argon würde vielleicht dem Punkte D entsprechen.

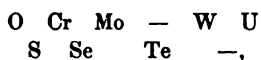
Bekanntlich ist Natrium kein gutes Analogon für Cu, Ag, Au: das bedeutet, daß Natrium etwa auf den Punkt E fällt, also viel näher zu Li, Rb, Cs steht. Weiter haben wir ganz dem früheren analog für das Kurvenstück EF die positiven Metalle Mg, Al; für den Punkt F das Übergangselement — Si, und endlich die negativen P, S, Cl dem Kurvenstücke FG entsprechend.

Für kleinere Atomgewichte, von Lithium ab, kennen wir nur Wasserstoff und Helium; da aber H näher an Na, als an K steht, und Helium ein genug inaktives Element zu sein scheint, so ist zu vermuten, daß wir in der Periode ?—Li nur das Kurvenstück EFG haben; dann würden H etwa auf den Punkt E und Helium auf den Punkt F fallen.

Bisher haben wir die Valenz der Elemente außer acht gelassen. Nun bestehen bekanntlich für jeden chemischen Wert zwei Reihen von untereinander analogen Elementen; nach der üblichen Schreibweise haben wir z. B. die 2- resp. 3-wertigen Elemente nach wachsendem Atomgewichte geordnet:



worin die Elemente der unteren Reihen nach der Schmelzbarkeit und anderen Eigenschaften mehr metallisch zu sein scheinen, als die Elemente der oberen Reihen; dasselbe gilt auch für negative Elemente; so haben wir z. B. für die Valenz 6



obgleich hier die Beziehungen etwas komplizierter Natur sind. Es ist aber allerdings klar, daß für jede bestimmte Valenz  $a$  sich die Eigenschaften der Elemente mit wachsendem Atomgewichte auch periodisch ändern, so daß  $e=f(a,p)$  für jedes  $a$  eine wellenförmige oder zickzackförmige Kurve darstellt. Es entsteht nun die Frage, ob man wirklich zwei verschiedene Beziehungen zwischen  $e$  und  $p$  in der Form  $e=F(p)$  und  $e=f(a,p)$  hat; die genaue Antwort kann natürlich nur noch die zu bildende Theorie der Elemente geben. Erinnern wir uns aber an einige Aufgaben der theoretischen Physik z. B. im Gebiete der Wärmeleitung, des Schalles und des Lichtes, so bemerken wir unmittelbar, daß man auch dort immer mindestens zwei Beziehungen von analoger Art findet: die eine Beziehung er-

scheint als Integral einer Differentialgleichung, die andere als davon unabhängige sogenannte Grenzbedingung; die beiden enthalten einen unbestimmten Parameter, der oft als ganze positive Zahl eintritt (z. B. in der Theorie der Saitenschwingungen). Daraus erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß auch die chemische Theorie der Zukunft zu zwei Beziehungen

$$e=f(a, p) \text{ und } e=\varphi(a, p) \quad (2)$$

führen wird, worin  $a$  — die Valenz — eine positive ganze Zahl, die Rolle eines unbestimmten Parameters spielt. Es ist natürlich eine Nebensache, daß wir bis jetzt immer  $a < 8$  finden; es wäre allerdings auch nicht unmöglich, daß einige besondere Bedingungen der Aufgabe gewisse Werte von  $a$  ausschließen. Eliminieren wir nun  $a$  aus den beiden Gleichungen, so bekommen wir die Beziehung von der Form

$$e=F(p),$$

also unsere Kurve der Fig. 1.

Jetzt sind wir imstande noch einen weiteren Schritt machen. Wären nämlich die Beziehungen (2) wirklich voneinander unabhängig, so läßt sich  $e$  aus denselben eliminieren; dies führt zu der Bedingung von der Form

$$\psi(a, p)=0, \quad (3)$$

welche für jedes  $a$  eine vollkommen bestimmte Reihe von Werten  $p$  ergeben wird: die so gewonnenen  $p$  stellen also die Atomgewichte der wirklich existierenden Elemente dar. Es kann wohl vorkommen, daß die Zahl der reellen und positiven Wurzeln der Gleichung (3) für jedes  $a$  endlich wird: dadurch wird auch die Zahl der wirklich existierenden Elemente endlich und vollkommen bestimmt. Man stellt oft die Frage, warum existieren nur Elemente mit einigen bestimmten Atomgewichten? Von unserem Standpunkte ist diese Frage gleichwertig mit derselben, warum kann die Saite nur bestimmte Töne geben?

Nach den oben angeführten Auseinandersetzungen scheint klar hervorzugehen, daß ein analytischer Ausdruck für  $e=F(p)$  komplizierter ist, als dies für die einfache Kotangente der Fall ist; es wäre vielleicht besser ein Ausdruck von der Form

$$e = a \cos \pi \frac{p+b}{c} \left( A + \operatorname{ctg} \pi \frac{p+d}{f} \right)$$

passen. Da aber die Perioden der Elemente ungleich fallen (0 bis?;

? bis 36; 36—84; 84—132; 132—168?; 168—216?; 216?—264?), so wären die Konstanten  $b, c, d, f, A$  selbst von  $p$  abhängig. In solchen Fällen bieten trigonometrische Funktionen keinen besonderen Vortheil dar. Es wäre vielleicht einfacher zu nehmen

$$e = \frac{A_1}{p-p_1} + \frac{A_2}{p-p_2} + \frac{A_3}{p-p_3} + \dots$$

oder

$$e = B \frac{(p-p')(p-p'')(p-p''') \dots}{(p-p_1)(p-p_2)(p-p_3) \dots},$$

worin  $p_1, p_2, p_3 \dots$  die Wurzeln der Gleichung  $\frac{1}{e} = 0, p', p'', p''', \dots$  dieselben der Gleichung  $e = 0, A_1, A_2, A_3, \dots$ , und  $B$  Konstanten bedeuten.

*Kasan, im November 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1896.

## Über eine eigentümliche Klasse von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platinoxalsäuren.

Von

ALFRED WERNER.

Unter dem Namen Platintricyanidverbindungen sind schon frühzeitig, durch die Untersuchungen von KNOP und SCHNEDERMANN und durch WESELSKY<sup>1</sup> einige eigentümliche Platinverbindungen bekannt geworden, die durch gemäßigte Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Salze der Platincyanwasserstoffsäure entstehen. Man faßte diese Verbindungen zunächst als Derivate des dreiwertigen Platins auf, das Kaliumsalz z. B. als  $K_2PtCy_3$ . HADOW<sup>2</sup> bewies später, daß diese Ansicht irrig ist und daß die Salze eigentümliche Additionsprodukte von Kaliumplatincyanür an die durch Anlagerung von Chlor resp. Brom daraus entstehenden Platinverbindungen  $PtCl_2K_2$  und  $PtBr_2K_2$  sind. Die von HADOW ebenfalls angenommene Existenz von Additionsverbindungen, die in dem Platinicyanidmolekül an Stelle der Chlor- resp. Bromatome Stickstoffoxydreste, oder wie WILM<sup>3</sup> nachgewiesen zu haben glaubte, Hydroxyl enthalten, ist zwar bis heute nicht sicher bewiesen, aber auch noch nicht vollständig widerlegt.

Vom chemischen Standpunkte ist zunächst die komplizierte Zusammensetzung dieser Verbindungen interessant. Auf 5 Mol.  $PtCy_4K_2$  kommt 1 Mol.  $PtCl_2K_2$ . Die sorgfältigen Untersuchungen über die Zusammensetzung und über die Bildung derselben durch HADOW und durch WILM<sup>4</sup> lassen hierüber keinen Zweifel mehr bestehen.

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* **69**, 276.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1860**, 225.

<sup>3</sup> *Jahrb.* **19**, 950, 959. **21**, 1434. **22**, 1542.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 1546.

Doch auch in anderer Hinsicht erregen diese eigentümlichen Körper Interesse, indem die mit grossem Krystallisationsvermögen ausgestatteten Verbindungen, deren kupferrote Nadeln und Blättchen oft charakteristische Oberflächenfarben zeigen, trotz ihrer intensiven Farbe hellgelbe bis fast farblose Lösungen geben. Es erscheint deshalb sehr wahrscheinlich, dafs die Salze in wässriger Lösung vollständig in ihre wenig gefärbten Komponenten zerlegt sind.

Die im Obigen charakterisierte Körperklasse steht bis jetzt in der Chemie des Platins vollständig vereinzelt da.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die Herr F. FASSBENDER in meinem Laboratorium ausführte, wurde eine Beobachtung gemacht, deren weitere Ausarbeitung die interessante Thatsache zu Tage gefördert hat, dafs die Bildung ähnlicher Additionsverbindungen anscheinend eine für viele Verbindungsreihen des Platins charakteristische Eigenschaft ist.

Die erste Reihe bei der wir dies nachweisen konnten, sind die Salze der allgemeinen Formeln  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{R}$  und  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{R}$ . Py bedeutet in diesen Formeln Pyridin und R kann durch Kalium, Lithium und Natrium ersetzt werden. Schon bei der Untersuchung der Salze der Formel  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{R}$  begegneten wir bei der Reindarstellung stets Schwierigkeiten, indem sich trotz häufigen Umkrystallisierens an den Rändern der Lösungen stets ein dunkelfarbiges Salz abschied, welches sich in der Mutterlauge wieder hellgelb auflöste. Nahm man die Krystalle aus der Mutterlauge heraus, so zeigten dieselben nach dem Trocknen an den Stellen, wo die Mutterlauge nicht vollständig entfernt worden war, dunkle Stellen.

Die Ursache dieses unangenehmen Verhaltens der betreffenden Verbindungen wurde jedoch erst klar, als wir versuchten, das Salz  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{K}$  aus dem entsprechenden Platosalz  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$  darzustellen, was durch Anlagerung von 2 Chloratomen an das letztere gelingen sollte. Leitet man in die konzentrierte Lösung des leicht löslichen Salzes  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$  Chlor ein, so erstarrt schon nach dem Durchgang weniger Chlorblasen das Ganze zu einem Magma prachtvoller kupferfarbiger Blättchen, die sehr schönen Metallglanz zeigen und die schon im Äufsern vollständig an die oben besprochenen Platincyanverbindungen erinnern.

Wird das Einleiten von Chlor fortgesetzt, so verschwindet diese zuerst ausgeschiedene Verbindung nach und nach, und an ihre Stelle tritt ein in seidenglänzenden, hellgelben Nadeln krystallisierendes Salz, welches, wie die Analyse beweist,  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{K}$  darstellt.

HADOW hat bekanntlich die Zusammensetzung der Additionsprodukte von  $(\text{Pt}_{\text{Cy}_4}^{\text{Cl}_3})\text{K}_2$  und  $\text{PtCy}_4\text{K}_2$  sehr einfach dadurch beweisen können, daß er die beiden Salze in entsprechendem Verhältnis mischte. Dies gelingt auch für unsere neue Verbindungsreihe in überzeugender Weise.

Setzt man zu einer Auflösung des Salzes  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$  nur wenig der hellgelben Krystalle von  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{K}$  zu, so verwandeln sich dieselben augenblicklich in das charakteristische kupferrote Salz. Über die genaue Zusammensetzung desselben soll später berichtet werden.

Wie man durch beschränkte Einwirkung von Chlor die soeben beschriebenen Additionsverbindungen erhält, so kann man durch Einwirkung von Brom analoge bromhaltige Substanzen darstellen, die sich nur durch ihre dunklere Farbe unterscheiden.

Der Niederschlag, in den sich das in Wasser aufgeschlemmte Salz  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$  durch Zusatz von verdünntem Bromwasser verwandelt, ist fast schwarz. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser stellt er dunkelbraune Blättchen mit intensiver grüner Oberflächenfarbe dar, die infolge der letzteren in trockenem Zustand, bei auffallendem Lichte glänzend grün erscheinen. In heißem Wasser lösen sich sowohl die mit Chlor als auch die mit Brom erhaltenen Verbindungen mit hellgelber Farbe auf, um beim Erkalten wieder mit ihren charakteristischen Eigenschaften zu erscheinen.

In Analogie mit dem Verhalten des Salzes  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$  war zu erwarten, daß auch die von COSSA entdeckte Verbindung  $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{NH}_3})\text{K}$  ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Dies ist denn auch in der That der Fall, obwohl diese Eigenschaft hier bedeutend weniger ausgeprägt ist und in bestimmter Hinsicht eine Abweichung zeigt. Löst man die beiden Salze  $(\text{Pt}_{\text{NH}_3}^{\text{Cl}_3})\text{K}$  und  $(\text{Pt}_{\text{NH}_3}^{\text{Cl}_5})\text{K}$ , von ersterem einen größeren Überschufs, in wenig heißem Wasser und läßt er-



kalten, so erstarrt bei einem bestimmten Punkte des Abkühlens das Ganze zu einem Brei von grünschimmernden Blättchen, die an Fuchsinkristalle erinnern.

Es ist nicht daran zu zweifeln, dass diese Krystalle den früher erwähnten Verbindungen entsprechen. Während aber in der Pyridinreihe die Additionsverbindungen vollständig beständig sind, verschwinden die hier erwähnten grünschillernden Krystalle beim weiteren Abkühlen wieder vollständig und an ihre Stelle treten die charakteristischen, braunen Krystalle von  $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}\right)\text{K} + 1\text{H}_2\text{O}$ . Es ist nicht unmöglich, dass die bei einer bestimmten Temperatur erfolgende Hydratisierung des letzteren Salzes dieses abweichende Verhalten bedingt. In diesem Falle ist somit das Additionsprodukt der Plato- und Platiniv Verbindung nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen beständig.

Ein weiteres, schon längst bekanntes, aber unrichtig interpretiertes Beispiel dieser eigentümlichen Additionsverbindungen von Plato- und Platinisalzen bietet nun ein spezielles Interesse, weil dadurch eine bis jetzt nicht erklärte Isomerieerscheinung bei den Platinverbindungen eine unerwartete Aufklärung erfährt.

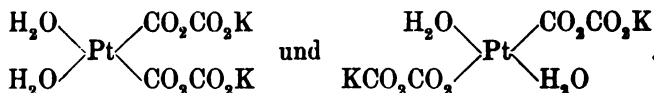
Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxidnatron hat DOEBEREINER<sup>1</sup> ein nadelförmig krystallisierendes Salz von schön kupferroter Farbe dargestellt, das er für oxalsaures Platinoxidul hielt. SOUCHAY und LENSSEN<sup>2</sup> erkannten den Natriumgehalt desselben und gaben ihm die Formel  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2\text{CO}_2\text{Na} \end{smallmatrix} + 4\text{aq}$ . SÖDERBAUM<sup>3</sup>, der diese Verbindung eingehend untersuchte, hat gezeigt, dass neben der kupferfarbigen Verbindung ein in hellgelben Nadeln krystallisierendes Natriumsalz gewonnen wird, welches sich anscheinend von der ersten Verbindung nur durch den Mehrgehalt eines Wassermoleküls unterscheidet. Aus den Natriumsalzen hat er die freie Säure und eine große Reihe von Salzen dargestellt. Die letzteren treten allgemein entsprechend den Natriumsalzen in zwei isomeren Formen, den sogenannten dunklen und hellen Modifikationen auf.

Die von SÖDERBAUM behauptete Isomerie veranlasste mich, die beiden Verbindungsreihen in Parallele zu bringen mit anderen Platosverbindungen und sie als Stereoisomere aufzufassen; z. B.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.*, 27, 243.

<sup>2</sup> *Ann. d. Chim. Pharm.*, 105, 256.

<sup>3</sup> *Bull. soc. Chim.*, 45, 188. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1886, Ref. 403.  
Z. anorg. Chem. XII.



Daraufhin hat SÖDERBAUM nachgewiesen, daß die Verschiedenheit der Salze auch dann bestehen bleibt, wenn man sie durch Erhitzen entwässert, daß die Auffassung derselben als Stereoisomere deshalb nicht sehr wahrscheinlich ist und daß man sie, nach bestimmten Eigenschaften zu schliessen, viel eher als Polymere betrachten könne. Dies ist der heutige Standpunkt der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit dieser Verbindungen, welche Frage im folgenden ihre vollständige Aufklärung finden wird.

Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxidnatron entsteht, wenn Wasserbadtemperatur nicht überschritten wird, in der Hauptmenge das kupferfarbige Salz und relativ wenig von der hellgelben Modifikation. Die letztere kann jedoch, wie ich gefunden habe, aus der kupferfarbigen in äußerst einfacher Weise und in sehr guter Ausbeute gewonnen werden. Setzt man nämlich der heißen, konzentrierten, dunklen Lösung des kupferroten Salzes einen Tropfen Natronlauge zu und erhitzt, wenn nötig, noch einen Augenblick, so schlägt die Farbe sofort in eine gelbe um; die Lösung wird aber nicht klar, sondern sie zeigt sich durch einen fein verteilten Niederschlag, der metallisches Platin ist, braunschwarz getrübt. Unter Umständen fallen auch einzelne metallglänzende Platinfitterchen aus. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung scheidet dieselbe beim Abkühlen das gelbe Salz in schönen Nadeln aus. Wie das abgeschiedene Platin beweist, hat unter dem Einfluss des Alkalis eine teilweise Reduktion des kupferroten Salzes stattgefunden und es war deshalb nicht unwahrscheinlich, daß man das gelbe Salz durch Oxydation wieder in das ursprüngliche verwandeln könne. Dies wurde zunächst in einfachster Weise durch Einwirkung von Chlor versucht, indem in eine Aufschlemmung des gelben Salzes in Wasser einige Blasen Chlor eingeleitet wurden. Der Versuch gelang vollkommen. Das gelbe Salz verändert sofort sein Aussehen und in wenigen Augenblicken ist dasselbe in eine rotbraune Substanz übergegangen. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man sie in schönen kupferglänzenden Nadeln, die von denjenigen des bekannten kupferroten Natriumsalzes kaum zu unterscheiden sind. Vielleicht kann man von einer helleren Nuance sprechen.

Nimmt man eine gesättigte, wässrige Lösung des gelben Salzes

und setzt tropfenweise verdünntes Chlorwasser zu, so erzeugt jeder Tropfen desselben eine indigblaue Färbung, die nach kurzer Zeit verschwindet, unter Abscheidung eines Niederschlages. Dieser letztere erscheint nach dem Umkrystallisieren in den charakteristischen, kupferroten, metallglänzenden Nadeln. Eine qualitative Prüfung des so gewonnenen Salzes bewies, daß dasselbe chlorhaltig ist. Die Quantität des aufgenommenen Chlors muß aber sehr gering sein. Der Niederschlag, in den sich das in Wasser aufgeschlemmte gelbe Natriumsalz beim Zusatz eines Tropfens Bromwasser verwandelt, ist grünlichgrau, scheinbar amorph und ohne Metallschimmer. Aus der warmen, konzentrierten, blau gefärbten, wässrigen Lösung desselben, erhält man die Verbindung jedoch auch in kupferfarbigen, verfilzten Nadeln, die einen grünlichen Stich zeigen.

Es ist nun kaum anzunehmen, daß in dem ursprünglichen kupferroten Salz Chlor enthalten sei. (Eine qualitative Prüfung auf Chlor ergab ein negatives Resultat.) Das im bekannten, kupferroten Natriumsalz vorhandene Platinisalz wird in diesem Falle also wohl Sauerstoff an Stelle von Chlor und Brom enthalten. Diese höhere Oxydationsstufe des platosoxalsäuren Natron kann man erhalten, wenn man die Oxalsäure auf das Platinoxynatron bei Siedehitze einwirken läßt. Unter diesen Umständen nimmt die entstehende Lösung nicht die charakteristische dunkelbraune Farbe an, sondern eine intensiv orangerote und beim Abkühlen scheidet sich nur wenig des kupferfarbigen Salzes aus. Beim Konzentrieren erhält man, nachdem die meiste Oxalsäure durch Auskrystallisieren entfernt ist, aus der ganz konzentrierten Lösung eine in rotgelben Nadeln krystallisierende, äußerst leicht lösliche Verbindung. Setzt man einen Tropfen der Lösung dieses letzteren Salzes zur Auflösung des gelben Natriumsalzes, so wird dieselbe sofort charakteristisch indigblau gefärbt und beim Verschwinden dieser Färbung scheidet sich aus der Lösung die kupferrote Verbindung mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften ab.

Nach diesen Versuchen kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die kupferroten Modifikationen der platosoxalsäuren Salze überhaupt nicht isomer sind mit den gelben Modifikationen. Dieselben sind vielmehr Additionsverbindungen von platosoxalsäuren Salzen an platinoxalsäure Salze. Sie gehören in dieselbe Verbindungsklasse wie die verschiedenen in dieser Mitteilung erwähnten Derivate von  $(\text{PtCy}_4)_2\text{K}_2$ ,  $(\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{Py} \end{smallmatrix})\text{K}$  und  $(\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix})\text{K}$ . Die durch Ein-

wirkung von Chlor entstehenden Verbindungen sind Additionsverbindungen von Pt  $\begin{cases} \text{Cl}_2 \\ \text{CO}_2-\text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2-\text{CO}_2\text{Na} \end{cases}$  und Pt  $\begin{cases} \text{CO}_2-\text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2-\text{CO}_2\text{Na} \end{cases}$ . Ich habe

dies noch dadurch sicher nachgewiesen, daß ich das letztere Salz, also die sogenannte gelbe Modifikation durch erschöpfende Chlorierung in die erstere Verbindung umgewandelt und das Additionsprodukt durch Vereinigung der beiden Komponenten dargestellt habe. Die aus Platinoxynatron entstehenden, kupferroten Modifikationen enthalten als höher oxydierte Komponente wahrscheinlich eine sauerstoffhaltige Verbindung, nämlich  $\text{OPt} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{CO}_2\text{K} \\ \text{CO}_2\text{CO}_2\text{K} \end{matrix}$ , das oben erwähnte rotgelbe Salz.

Die Additionsprodukte der platosoxalsauren und platinioxalsauren Salze sind die beständigsten der bis jetzt bekannten Repräsentanten dieser Verbindungsklasse. Während die früher erwähnten Verbindungen, wie die Farbe der Lösungen zeigt, auch in kalten konz. Lösungen vollständig gespalten sind, zeigen die Lösungen der Additionsprodukte der Oxalsäurereihe eine dunkle Farbe. Sogar die heissen, ganz konzentrierten Lösungen sind dunkelbraun gefärbt. Weniger konzentrierte Lösungen zeigen allerdings auch hier bei mittlerer Temperatur eine gelbbraune, beim Sieden eine rein gelbe Farbe, wodurch bewiesen wird, daß auch diese Verbindungen, obwohl weniger leicht, in die einzelnen Komponenten zerlegt werden.

Es ist klar, daß nun meine früher zur Erklärung der beiden Salzreihen aufgestellte Ansicht der stereochemischen Isomerie unnötig wird, weil die Verbindungen überhaupt nicht isomer sind. Die Frage, ob eine solche stereochemische Isomerie bestehen kann, wird dadurch jedoch nicht berührt. Folgende Beobachtung kann darauf hindeuten, daß man dieselbe durch weitere Ausarbeitung des Gebietes vielleicht wird nachweisen können.

Löst man das platosoxalsaure Natron (gelb) in heissem Wasser und kühlt die erhaltene Lösung schnell ab, so erstarrt die ganze Lösung plötzlich zu einem Brei hochroter Nadeln. Es ist nichts überraschender als dieser Vorgang. Die schwach hellgelb gefärbte Lösung scheidet plötzlich intensiv rot gefärbte Nadeln aus. Leider sind dieselben äußerst unbeständig. In der Lösung verwandeln sie sich nach kurzer Zeit in die gelben Nadeln, und auch, wenn man sie auf Thon oder zwischen Filterpapier schnell trocknet, sind sie nach wenigen Augenblicken in die gelbe Modifikationen umgewandelt.

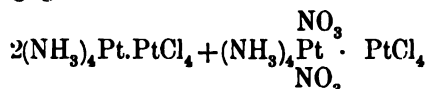
Diese rote Modifikation ist also in diesem Falle kaum zu fassen. Ein weniger wasserreiches Hydrat scheint sie nicht zu sein; denn das gelbe Salz geht beim Trocknen nicht in die rote Modifikation über.

Es ist möglich, daß diese roten Modifikationen der platosoxalsauren Salze in anderen Fällen stabilere Verbindungen darstellen werden und es dann möglich sein wird, das Isomerieverhältnis, in welchem sie zu den gelben Salzen stehen, näher zu erforschen.

Die Existenz der in dieser Mitteilung erörterten eigentümlichen Reihe von Platinverbindungen regt natürlich die Frage an, ob man bei anderen Elementen schon ähnliche Verbindungen kennt. Es ist nicht zu bestreiten, daß man beim Arbeiten mit denselben unwillkürlich an die Chinhydrone erinnert wird, die bekanntlich auch; trotzdem sie durch Vereinigung relativ schwach gefärbter Verbindungen entstehen, dennoch in intensiv gefärbten, manchmal kantharidengrün glänzenden Krystallen auftreten. Auch die Chinhydrone können aufgefaßt werden als Additionsverbindungen zweier verschiedener Oxydationsstufen, Chinone und Phenole, und auch sie sind, nach der Farbe der Lösungen zu schließen, darin in die einzelnen Komponenten zerlegt. Die Analogie ist somit ziemlich weitgehend. Nicht weniger analog erscheinen mir die Platinverbindungen mit den Wolframbronzen. Wie bekannt entstehen dieselben allgemein durch Zusammenlagerung einer bestimmten Anzahl von Wolframatomolekülen mit einem Molekül eines Wolframits, und auch sie zeichnen sich durch ihren Farbenreichtum aus. In den Wolframbronzen haben wir den entgegengesetzten Fall von dem bei den Platinverbindungen auftretenden. In den letzteren finden wir ein Molekül der Verbindung der höheren Oxydationsstufe des Platins vereinigt mit einer größeren Anzahl von Molekülen der Verbindung der niederen Oxydationsstufe, während bei den Wolframbronzen umgekehrt ein Molekül der Verbindung der niedrigeren Oxydationsstufe des Wolframs mit mehreren Molekülen der Verbindung der höheren Oxydationsstufe verbunden ist.

Bei dieser Analogie ist es nicht ausgeschlossen, daß auch bei den Verbindungen anderer Elemente ähnliche Verbindungsreihen sich finden werden. Daß das Platin speziell noch manches Beispiel dafür geben wird ist sicher. Ich möchte nur noch auf eine Angabe in der Litteratur hinweisen, die sich sicher auf einen ähnlichen Fall bezieht.

HADOW<sup>1</sup> erwähnt, daß das RAEWSKY'sche Nitrat  $\left( \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Pt OH} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right) (\text{NO}_3)_2$  mit sehr verdünntem Platinchlorür einen schönen, kupferfarbigen Niederschlag giebt, dessen Zusammensetzung wechselnd ist. Die gleiche oder eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn MAGNUS' Salz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{PtCl}_4)$  in eine sehr verdünnte, mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung von RAEWSKY's Nitrat eingetaucht wird. Als Zusammensetzung giebt er die Formel



was einer Vereinigung von 2 Mol. MAGNUS'schen Salzes mit 1 Mol. Dinitratoplatinidiaminplatochlorid entsprechen würde.

Ich beabsichtige diese Verbindungsreihen eingehender zu untersuchen.

Bei den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen, hatte ich mich der regen Mithilfe von Herrn F. FASSBENDER zu erfreuen, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausspreche.

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 100, 31.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1896.

## Eine neue Persulfomolybdänsäure.

Von

K. A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Die Persulfomolybdänsäure von der Formel  $\text{MoS}_5\text{H}_2$  wurde zuerst von BERZELIUS<sup>1</sup> dargestellt, und zwar gelegentlich seiner großen Arbeiten „Über die Schwefelsalze“.

Nach seiner Vorschrift leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung eines sauren Kaliummolybdates (welches Salz BERZELIUS benutzte, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen), bis nichts mehr von dem Gase aufgenommen wird. Die rote Lösung enthält Kaliumsulfomolybdat ( $\text{MoS}_4\text{K}_2$ ), beim Kochen entstehen schwarze amorphe Niederschläge und kleine rote Krystallschuppen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure einen flockigen, durchscheinend dunkelroten Niederschlag gab, wurde der Rückstand auf dem Filter mit heißem Wasser ausgezogen und das Filtrat nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Der so entstehende Niederschlag gab, bei 60° getrocknet, analytische Zahlen, die zwar das Verhältnis von 1 Atom Molybdän auf 4 Atome Schwefel möglich erscheinen lassen, aber von der einfachen Formel  $\text{MoS}_4$  erheblich abweichen.

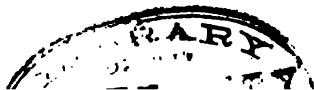
Die Ausbeute nach dem angegebenen Verfahren beträgt nur gegen 0.5%. Zudem ist das Produkt amorph und für die Reinheit gar keine Garantie geboten.

G. KRÜSS<sup>2</sup> verfuhr in ähnlicher Weise wie BERZELIUS, indem er aus einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfomolybdat ( $\text{MoS}_4\text{K}_2$ ) beim Erwärmen neben dunklem Schlamm blutrote Krystalle abschied. Diese stellten Prismen dar von rhombischem Habitus, konnten aber

---

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 82, 429.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 225, 41 ff.



nicht vollständig rein erhalten werden. Die Analyse konnte daher nur Näherungswerte liefern, aus denen die Formel  $\text{MoS}_6\text{KH}$  abgeleitet wurde. Die daraus frei gemachte Säure und das Tetrasulfid wurden nur im amorphen Zustande erhalten.

Man hat aus diesen experimentellen Daten Schlüsse auf die Wertigkeit des Molybdäns gezogen, deren Zuverlässigkeit ich bestreiten muß, indem ich auf dem Gebiete der Persulfomolybdate zu Resultaten gelangte, die zeigen, daß man aus der empirischen Formel der Persulfomolybdate nicht ohne weiteres die Valenz des Molybdänatoms ableiten darf.

Den Anstoß zu dieser Untersuchung gab mir das Bedürfnis, das Kaliumpersulfomolybdat  $\text{KHMoS}_6$  in größerer Menge darzustellen. Da die Ausbeuten nach dem oben angegebenen Verfahren wenig befriedigend sind, so versuchte ich durch Einwirkung von Kaliumpolysulfid auf Kaliumsulfomolybdat das Kalisalz zu gewinnen. Aber wie auch schon Krüss fand, lassen sich so nur ganz geringe Mengen erhalten.

Bei Anwendung der Ammoniakverbindungen erhielt ich nun unter besonderen Bedingungen ein sehr wohl charakterisiertes Salz von der analytischen Formel  $\text{MoS}_6\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Ist nun im Kaliumpersulfomolybdat  $\text{MoS}_6\text{KH}$  und in der Säure  $\text{MoS}_6\text{H}_2$  das Molybdän achtwertig, so muß es hier als elfwertig angenommen werden, vorausgesetzt, daß man wie bisher aus der Zusammensetzung auf die Wertigkeit schließt.

Ehe ich versuche, meine Verbindung in anderer Weise zu erklären, will ich kurz die Darstellung und die wichtigsten Reaktionen besprechen.

Man löst 20 g gewöhnliches Ammonmolybdat von der Formel  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  in 260 ccm Wasser und fügt 20 ccm 7%iger Ammoniakflüssigkeit zu. Durch 4stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung von Ammonsulfomolybdat  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , die man sogleich in 300 ccm einer Ammonpolysulfidlösung einfiltriert. Diese wird erhalten durch Sättigen von 150 ccm einer 7%igen wässerigen Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff, Zugeben von weiteren 150 ccm Ammoniakflüssigkeit, Sättigen mit Schwefelblumen und schließliches Filtrieren von ungelöstem Schwefel. An Stelle der wässerigen Polysulfidlösung kann man auch eine alkoholische anwenden, muß diese aber konzentrierter wählen und nur



100 ccm auf 20 g Molybdat nehmen, da sonst der Alkohol die Fällung von gewöhnlichem Sulfomolybdat bewirkt.

Nach ca. 24 Stunden scheiden sich aus der braunroten Lösung glänzend schwarze Krystallfitter ab, die unter dem Mikroskope betrachtet aus gitterförmig vereinten schwarzen Nadeln bestehen. Erst nach achttägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird filtriert. Die Krystallisation ist dann in schwarze Nadeln von beträchtlicher Länge übergegangen, während ursprünglich mitausgeschiedenes Sulfomolybdat verschwunden ist. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen, oder besser auf vorsichtigen Zusatz von  $\frac{1}{6}$  Vol. Alkohol weitere Mengen der Verbindung ab. Die Ausbeute beträgt aus 20 g Ammonmolybdat zwischen 5 und 8 g.

Zur Reinigung wäscht man mit dem fünfzigfachen Gewicht reinen Wassers von  $15^{\circ}$ , wodurch etwa beigemengtes Sulfomolybdat  $\text{MoS}_4(\text{NH}_4)_2$  in Lösung geht, während die schwarzen Nadeln als schwerer löslich zurückbleiben. Erkennt man unter dem Mikroskope die Abwesenheit der roten Prismen des gewöhnlichen Ammonsulfomolybdats, so wäscht man mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit Alkohol und Äther und trocknet über Ätzkali bei gewöhnlichem Druck bis zur Gewichtskonstanz.

Die Substanz ist so bereitet völlig krystallisiert und einheitlich. Unter dem Mikroskope erblickt man nichts als rabenschwarze, völlig undurchsichtige, glänzende Prismen, die infolge ihrer Zerbrechlichkeit sich nicht verfilzen, wohl aber öfters gitterförmig sammengelagert erscheinen. Wasser löst wenig mit gelbbrauner Farbe, auch 96%iger Alkohol löst etwas, doch erhält man aus diesen Lösungen nichts zurück als amorphe Zersetzungsprodukte.

Die Analyse ergab für  $\text{MoS}_8\text{NH}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ :

Berechnet:		Gefunden:		
Mo	29.6 %	29.6,*	28.9,*	28.7,* 30.0 %
S	59.2 %	59.9,*	59.7,*	60.0 %
N	4.3 %	4.1,	4.3 %	
NH <sub>3</sub>	5.4 %	5.4 %		
Verlust 100° mit Bleioxyd	5.5 %	6.2 %		

Die mit \* bezeichneten Molybdänbestimmungen geschahen durch Oxydieren mit reiner, rauchender Salpetersäure, Abdampfen zur Wasserbadtrockne, Digerieren mit Merkuronitratlösung, Filtrieren des Merkuromolybdats. Dieses wurde durch Erhitzen auf ca.  $500^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz in Molybdäntrioxyd übergeführt.

Zur vierten oben angeführten Molybdänbestimmung wurde einfach bis zur Gewichtskonstanz vorsichtig geröstet und als Molybdäntrioxyd gewogen.

Diese beiden Bestimmungsmethoden sind von C. FRIEDHELM<sup>1</sup> und H. EULER vorgeschlagen worden und haben sich hier sehr wohl bewährt.

Die beiden ersten Schwefelbestimmungen sind in derselben Weise ausgeführt worden, wie KRÜSS<sup>2</sup> bei seinen Molybdänschwefelsalzen verfuhr. Die dritte Analyse geschah nach CARIUS. Stets wurde das Baryumsulfat nach dem Wägen durch Behandeln mit Zink und verdünnter Salzsäure auf einen etwaigen Molybdängehalt geprüft. Da in allen drei Fällen keine Blaufärbung eintrat, so ist eine Beimengung von Molybdänsäure ausgeschlossen.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach DUMAS, das Ammoniak wurde mit Natronlauge frei gemacht und titriert.

Daß meine Verbindung nicht etwa das Ammonsalz der von BERZELIUS entdeckten und von KRÜSS näher untersuchten Persulfomolybdänsäure  $\text{MoS}_6\text{H}_2$  ist, folgt aus den mitgeteilten Analysen. Auch ist mein Präparat rein schwarz gefärbt, während das von KRÜSS erhaltene Kaliumpersulfomolybdat blutrote Prismen bildet.

Am geeignetsten erscheint mir die Bezeichnung Ammonhexasulfomolybdat.

Das Kalisalz entsteht aus der Ammonverbindung durch 24-stündiges Digerieren mit überschüssiger 10%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur und bildet dünne, lebhaft dunkelbraun glänzende Plättchen von sechsseitigem Umriss. Es löst sich in Wasser etwas leichter als das Ammonsalz mit gelbbrauner Farbe.

#### Analyse für $\text{MoS}_6\text{K}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
S	58.7 %	58.2 %

Das Cäsiumsalz wird aus dem Ammonsalz durch doppelte Umsetzung mit Cäsiumchlorid dargestellt und bildet lange, schwarze Stäbe. In Wasser fast unlöslich.

Besonders leicht entsteht das Thalliumsalz, wenn man Ammonhexasulfomolybdat mit Thallo-sulfat unter Wasser zusammenbringt.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2061.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 225, 4.

Schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde hat sich die Bildung der glänzend schwarzen Prismen vollzogen, die auch in viel Wasser von  $30^{\circ}$  nicht löslich sind und deshalb vollkommen ausgewaschen werden können. Lufttrockene Substanz ergab bei der Analyse für  $\text{MoS}_8\text{Tl}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Tl	41.4 %	40.6 % als TlJ gewogen.
S	39.0 %	39.8 %

Digiert man das Ammonsalz mit 10 %iger kalter, wässriger Salzsäure, so bleiben die schwarzen Nadeln scheinbar unverändert, doch bewies die Analyse eines solchen Präparates, daß die freie Säure entstanden war. Nach dem Behandeln mit Salzsäure darf nur mit Wasser, dann nach dem Trocknen auf Thon mit Schwefelkohlenstoff gewaschen werden, also unter Ausschluss von Alkohol. Dieser verbindet sich nämlich sehr leicht mit der Säure zu einer esterartigen krystallinischen Substanz, die beim Erhitzen mit Kalilauge erhebliche Quantitäten Merkaptan liefert. Der Kohlenstoffgehalt betrug indessen nur 2.5—2.7 % für ein über Ätzkali getrocknetes Präparat und scheint somit entweder ein Gemenge, oder eine komplizierte Verbindung vorzuliegen.

Durch Behandeln mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoffgas wird der Kohlenstoffgehalt nicht erhöht, auch sonst keine Veränderung bewirkt.

Um die freie Säure zu erhalten, muß man also, ohne mit Alkohol zu waschen, den eventuell beigemengten Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Nach 48stündigem Trocknen über Ätzkali besaß die unter dem Mikroskope einheitlich aus schwarzen Nadeln bestehende Substanz die Zusammensetzung  $\text{MoS}_8\text{H}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Mo	33.2 %	33.4,* 33.1,* 33.1, 34.8 %
S	66.4 %	66.7 %

Die mit \* bezeichneten Molybdänbestimmungen wurden durch Rösten an der Luft und Wägen des hierbei gebildeten  $\text{MoO}_3$  ausgeführt, bei den anderen wurde nach v. D. PFORDTEN<sup>1</sup> titriert, nachdem vorher mit Kaliumchlorat und Salzsäure<sup>2</sup> die Überführung der Schwefelverbindung in Molybdänsäure bewirkt worden war.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1925.

<sup>2</sup> KRÖSS, Lieb. Ann. 225, 4.

Fasst man die neue Hexasulfomolybdänsäure in der bisher üblichen Weise auf, d. h. nimmt man auch hier an, daß aller Schwefel direkt an das Molybdän gebunden sei, so wäre dieses elfwertig. Bis jetzt hat man aber keinen Grund, irgend einem anderen Elemente eine so hohe Valenz zuzuschreiben. In der sechsten Gruppe des periodischen Systems steht außer dem Molybdän z. B. auch der Schwefel. In den Persulfaten und im Schwefelheptoxyd erscheint das Schwefelatom siebenwertig, oder wenn man die experimentell bewiesene Doppelformel des Kaliumpersulfats aus unter sich gebundenen Schwefelatomen erklärt, achtwertig.

So lange nun von siebenwertigem Molybdän, wie dies ja der Hypermolybdänsäure  $\text{MoO}_4\text{H}$  zu Grunde zu liegen scheint, auch unsere Persulfomolybdänsäure sich ableiten läßt, ziehe ich eine derartige Auffassung der weittragenden Hypothese eines elfwertigen Atoms vor.

Aus der Darstellungsweise des Ammonsalzes geht hervor, daß Sulfomolybdat mit Polysulfid zusammentreffen muß, um die charakteristischen schwarzen Nadeln des Hexasulfomolybdats zu liefern. Nun nimmt man in den Polysulfiden mit gutem Grunde an, daß die Schwefelatome kettenförmig an einander gebunden sind und hat dafür in der Reihe der Polythionsäure eine schöne Parallele. Überträgt man diese Vorstellung auf unseren Fall, so läßt sich bei siebenwertigem Molybdän die Formel konstruieren  $\text{S}_7\text{Mo}^{\text{VII}}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ .

Nun ist auffallend, daß meine Hexasulfosäure nur ein Wasserstoffatom besitzt, während die um ein Schwefelatom ärmere Säure die Formel  $\text{MoS}_5\text{H}_2$  besitzen soll. Ich möchte indessen betonen, daß in der letzteren die Existenz eines zweiten Wasserstoffatoms sehr unwahrscheinlich ist. Denn warum lassen sich nie Salze mit zwei Basenäquivalenten auf ein Molybdän erhalten. Das Auftreten von durch Metalle nicht ersetzbarem Wasserstoff beobachtet man sonst nur bei Säuren, in denen das acide Element nicht die normale Oxydationsstufe erreicht hat.

Beweise für die Existenz eines zweiten Wasserstoffatoms fehlen vollständig. Das Kalisalz wurde nicht in reinem Zustande erhalten, die Säure aber nur als amorphe Fällung analysiert. Das Tetrasulfid, ebenfalls amorph, ergab erst beim Trocknen im Schwefelwasserstoffstrom bei  $140^\circ$  für  $\text{MoS}_4$  verwendbare Zahlen. **BERZELIUS** hat bei der Analyse seines Präparates das Verhältnis  $\text{Mo}:\text{S}$  gleich  $1:4.4$  gefunden, was besser mit der Formel  $\text{Mo}_2\text{S}_9$  übereinstimmt.

Der Grund zur bisherigen Annahme eines zweiten Wasserstoffatoms war einfach der, daß man das Molybdän in den Persulfomolybdaten für achtwertig hielt, analog mit den übrigens höchst zweifelhaften Verbindungen  $\text{SO}_4$  und  $\text{CrO}_4$ .<sup>1</sup> Läßt man dieses unbegründete zweite Wasserstoffatom fort und schreibt  $\text{MoS}_6\text{K}$ , so hat man eine Pentasulfomolybdänsäure, der man analog die Formel  $\text{S}_3\text{Mo.S.SH}$  zuschreiben kann. Der direkte Beweis für das Fehlen des zweiten Wasserstoffatoms in der Persulfosäure von BERZELIUS läßt sich nicht erbringen, da das hohe Molekulargewicht und der bedeutende Schwefelgehalt die Resultate der Elementaranalyse besonders in Bezug auf den Wasserstoffgehalt zu unsicher machen. Zudem läßt sich das Kaliumsalz, wie dies schon KRÜSS fand, nicht im völlig reinen Zustande erhalten und ist die freie Säure nur als amorphe Fällung bekannt, deren Wassergehalt natürlich je nach dem man trocknet, wechselt.

Der einfachen Beziehung, in der nach den obigen Formeln die beiden Säuren zu einander stehen, entspricht auch eine ziemlich glatte Überführung der Hexasulfosäure in die Pentasulfosäure.

Erwärmt man das schwarze Ammonsalz  $\text{MoS}_6\text{NH}_4$  im Wasserstoffstrom mit dem dreifachen Gewicht einer Kaliumsulfhydratlösung, die im Liter 120 g Kaliumhydrosulfid enthält, mehrere Stunden lang auf  $40^\circ$ , so geht das Salz größtenteils in das von KRÜSS beschriebene Kaliumpersulfomolybdat über, das in roten, kleinen Prismen auskrystallisiert. Versetzt man mit dem dreifachen Volum Wasser, um die Abscheidung vollständig zu machen, so geht Kaliumpolysulfid neben einer kleinen Menge von gewöhnlichem Kaliumsulfomolybdat in Lösung. Zugleich scheint ein Oxysulfomolybdat zu entstehen. Der Nachweis der letztgenannten Substanzen geschah durch Ansäuren mit verdünnter Salzsäure, wobei viel Schwefel mit etwas braunem Molybdäntrisulfid gemengt niederfiel. Nach dem Kochen wurde filtriert, getrocknet und im ROSE'schen Tiegel im Wasserstoffstrom schwach geglüht, wobei Molybdändisulfid zurückblieb. Die Fällung bestand hauptsächlich aus Schwefel, der durch Zersetzung des Kaliumpolysulfids ausgefallen war.

Die Ausbeute an nahezu reinem Pentasulfomolybdat betrug 30 % des angewandten Ammonhexasulfosalzes. Nach dem Waschen

---

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 225, 45 und 48.

mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und dann wieder mit Äther wurde bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse für  $\text{MoS}_5\text{K}$ :

Berechnet:	Gefunden:
32.54 % Mo	32.65 % Mo
54.23 % S	54.21 % S.

Die rotgelbe Lösung in warmem Wasser gab mit verdünnter Salzsäure einen roten durchscheinenden Niederschlag, wie dies für die Pentasulfosäure bekannt ist.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1896.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

#### Allgemeiner Teil.

**Über die Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen aus weiter Öffnung in dünner Wand und ihr Einfluß auf die Volumgewichtsbestimmung der Gase**, von PAUL DROSSBACH. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1422.)

**Über den Begriff „Atomvolum“ als Schwingungsbezirk des Atoms und das natürliche System der Elemente**, von G. WENDT. (*Deutsch. Chem. Ztg.* [1895] 10, 202—205.)

Polemik gegen die Arbeiten J. TRAUBES (*Diese Zeitschr.* 8, 12—80).

Rosenheim.

**Über direkte Spektraluntersuchung von Mineralien und geschmolzenen Salzen**, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* 121, 121.)

Der zwischen Fragmenten der betreffenden Mineralien als Pole einer Induktionsrolle überspringende Funke zeigt die Linien sowohl der Metalle wie der Metalloide, wenn ein Kondensator eingeschaltet wird. Bei Fortlassung des Kondensators erscheinen nur die Linien der Metalle. Ebenso zeigt der kondensierte Funke, von der Oberfläche eines geschmolzenen Salzes überspringend, die Linien der einzelnen Elemente, welche das Salz bilden, während der nicht kondensierte Funke ein Bandenspektrum zeigt, welches wahrscheinlich dem nichtdissoziierten Molekül zukommt.

E. Thiele.

**Reduktionsvorgänge in neutralen Salzlösungen**, von C. KIPPENBERGER. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1269—1270.)

Verf. berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über seine Resultate. Dieselben stimmen, soweit sie die Reduktion der Kohlensäure und ihrer Salze betreffen, mit denen von LIEBAU überein. Versuche mit Salzen anderer Säuren zeigten, daß eine Anzahl Metalle aus neutraler wässriger Lösung Wasserstoff entwickeln. Verf. erklärt diesen Vorgang mit Hilfe der hydrolytischen Dissoziationstheorie. Auf wässrige Chlornatriumlösung wirkt z. B. Magnesium in der Weise ein, daß es die Anionen Cl unter Wasserstoffentwicklung bindet;  $\text{Na} + \text{OH}$  fällt sodann aus dem Chlorid das Magnesium als Hydroxyd aus. Bei  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sind die Vorgänge analog. Der Wasserstoff tritt selbstverständlich nur dann frei auf, wenn er nicht in statu nascendi zu Reduktionswirkungen benutzt wird. Bei sauren Salzen wird zunächst die überschüssige Säure zersetzt, wie z. B. bei der Einwirkung des Aluminiums auf Bikarbonate.

— Auf diese Weise gelang es, Nitate und Chlorate zu reduzieren. Bei Einwirkung von Mg, Al oder Zn auf Nitratlösung bilden sich unter primärer Bildung von Wasserstoff der Reihe nach Nitrit, Hydroxylamin und Ammoniak. Nitrit und Hydroxylamin wirken aufs neue auf einander ein und bilden, je nach ihrem Mengenverhältnis Stickstoffoxydul, Ammoniak, Stickstoff und Stickstoffoxyd. Bei der Reduktion der chloresäuren Salze entstehen zunächst chloresäure Salze, die weiter in chloresäure Salze und Chloride zerfallen; dieser Vorgang wiederholt sich bis nur noch Chlorid vorhanden ist, worauf sich Wasserstoff entwickelt.

Rosenheim.

**Mitteilungen aus dem Institut RAOUL PICTET, von RAOUL PICTET.** (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 425—426.)

Bezugnehmend auf frühere Mitteilungen (*Chem. Ztg.* 18, 532) über „chemische Reaktionen bei sehr tiefen Temperaturen“ berichtet Verf. über einige neue Versuche mit Gasen. Er fand, daß Stickstoffoxyd sich bei  $-120^{\circ}$  nicht mehr mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, ferner daß Chlorknallgas schon bei  $-25^{\circ}$  durch Magnesiumlicht nicht mehr zum Explodieren gebracht werden kann, schliesslich, daß Chlor und schweflige Säure bei  $-60^{\circ}$  nicht mehr bleichend wirken.

Rosenheim.

**Zur Kenntnis der Flamme, von NIC. TECLU.** (*Journ. pr. Chem.* [2] 52, 145.)

Die Einzelheiten der Abhandlung (Fortsetzung der Mitteilungen *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 246) lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. E. Thiele.

## Argon und Helium.

**Über die Vereinigung freien Stickstoffs mit Schwefelkohlenstoff, von M. BERTHELOT.** (*Compt. rend.* 120, 1315.)

Bei Einwirkung der Funken- oder Büschelentladung auf Stickstoff bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Quecksilber, verringert sich das Volum des Gases. Von 15 ccm N wurden 5 ccm nach einer Einwirkungszeit von 6 Stunden absorbiert, und es werden Kohle, Schwefel und Schwefelkohlenstoffverbindungen abgeschieden. Die gewonnenen Produkte enthalten eine geringe Menge Sulfocyan-Quecksilber. Bei Anwendung von Büschelentladung konnte nach genügender Dauer der Einwirkung aller Stickstoff absorbiert werden. — Die gebildeten Produkte gaben beim Erhitzen einen Teil des Stickstoffs wieder ab.

E. Thiele.

**Synthese und Analyse einer neuen Argonverbindung, von M. BERTHELOT.** (*Compt. rend.* 120, 1316.)

In gleicher Weise wie Stickstoff (s. vorst. Ref.) wirkt auch Argon mit Hilfe der elektrischen Entladung auf Schwefelkohlenstoff ein. In der Zeit von ca. 60 Stunden wurden 56% eines Volums von 6.5 ccm Argon absorbiert. Dabei ist nicht, wie bei der Einwirkung des Argons auf Benzol, ein grünes Fluoreszenzlicht bemerkbar. Aus dem quecksilberhaltigen Einwirkungsprodukt konnte durch starkes Erhitzen Argon wiedererhalten werden. Dessen Identität wurde nachgewiesen durch das Auftreten des grünen Fluoreszenzlichtes bei Einwirkung der elektrischen Entladung in Gegenwart von Benzoldämpfen. Argon kann also in chemische Verbindungen eintreten und aus diesen wieder regeneriert werden.

E. Thiele.



**Neue Untersuchungen über die Fluorescenz des Argons und über seine Verbindung mit den Elementen des Benzols, von M. BERTHELOT.**  
(*Compt. rend.* 120, 1886.)

Die Fluorescenzerscheinungen bei Einwirkung der Büschelentladung auf ein Gemisch von Argon und Benzoldämpfen wurde spektroskopisch genau untersucht und photographiert. Die zuerst auftretenden Stickstofflinien verschwinden langsam, während die Fluorescenzerscheinung immer intensiver wird. Es wurden keine Linien beobachtet, die mit der Heliumlinie und der Hauptlinie des Nordlichts zusammenfielen. Dagegen erschienen eine Reihe von Linien, die auch verdünnter Quecksilberdampf zeigt, und es scheint das grüne Fluorescenzlicht durch die Anwesenheit von Quecksilberdämpfen bedingt zu sein.

*E. Thiele.*

**Über eine mutmaßliche Argonverbindung, von W. RAMSAY.** (*Chem. News* 72, 51.)

Verf. ließ die elektrische Bogenentladung in einer Atmosphäre von reinem Argon während mehrerer Stunden vor sich gehen. Dabei nahm das Volum um  $\frac{1}{8}$  zu, und verringerte sich auch nicht bei Durchleiten des Gases durch Wasser, Ätzkalilösung oder Kuproammoniumchloridlösung, also hatte sich keine Kohlensäure oder Kohlenoxyd gebildet. Das Spektrum des Gases, mit dessen genauer Untersuchung CROOKES beschäftigt ist, zeigte sich von dem des Argons verschieden. Vielleicht liegt hier eine Verbindung des Argons mit Kohlenstoff vor.

*E. Thiele.*

**Über das Spektrum von RAMSAYS Argon-Kohlenstoffverbindung, von W. CROOKES.** (*Chem. News* 72, 99.)

Siehe auch vorst. Referat. Verf. findet bei Spektraluntersuchung der obenerwähnten, von RAMSAY dargestellten Verbindung, die Linien von Argon, Kohlenstoff, Wasserdampf neben einem kannelierten Bandenspektrum, welches dem der meisten Kohlenstoffverbindungen sehr ähnlich und wohl der neuen Verbindung zuzuschreiben ist. Heliumlinien waren nicht nachzuweisen.

*E. Thiele.*

**Argon, Vortrag, gehalten am 5. April 1895 vor der Royal Institution of Great Britain, von Lord RAYLEIGH.** (*Chem. News* 71, 299, 310.)

**Das blaue Argonspektrum, von H. KAYSER.** (*Chem. News* 72, 99.)

Verf. giebt die genauen Daten über die Linien eines Teiles des blauen Argonspektrums zwischen  $\lambda$  340 und  $\lambda$  520. Es wurden 171 Linien gemessen. Die Resultate scheinen sich nicht ganz mit denen von CROOKES (siehe vorst. Ref.) zu decken, da nach KAYSER das rote und blaue Spektrum keine Linien gemeinsam haben.

*E. Thiele.*

**Über das Spektrum des Argons, von W. CROOKES.** (*Chem. News* 72, 66.)

Verfasser hat eine sehr eingehende Untersuchung des Argonspektrums unternommen. Das Argon zeigt wie der Stickstoff zwei Spektren, je nach der Stärke des angewandten Induktionsstromes und der Verdünnung des Gases. Während aber die Spektren des Stickstoffes verschiedener Art sind — das eine zeigt verwaschene Banden, das andere scharfe Linien —, erscheinen in beiden Argonspektren scharfe Linien. Das eine Spektrum ist sichtbar bei einem Drucke von 3 mm und einem Induktionsstrom von 3 Ampère und 6 Volt. Die Farbe der Entladungen ist orangerot und das

Spektrum reich an roten Linien, deren stärkste bei 696.56 und 705.64 liegen. Wird der Druck vermindert und in den Strom eine Leidener Flasche eingeschaltet (3.8 Amp., 11 Volt), so geht die rote Farbe in eine blaue über, und das Spektrum zeigt eine ganz veränderte Lage der Linien. Im blauen Spektrum konnten 119 Linien beobachtet werden, im roten 80, im ganzen also 199, von denen 26 beiden Spektren gemein sind. Mit der Linie 531.7 der Sonnenkorona, der Nördlichtlinie 557.1 und der Heliumlinie 587.5 fällt keine Argonlinie zusammen.

*E. Thiele.*

**Bemerkungen über das Argon**, von R. NASINI. (*Gazz. chim.* [1895] 2, 37.)

Eine kritische Besprechung der einschlägigen Arbeiten, die Verf. zu dem Schlusse führt, 40 könne nicht das Atomgewicht des Argons sein. Die einzige Möglichkeit, hier die kinetische Gastheorie mit dem MENDELEJEFFSchen System in Einklang zu bringen, sei die Annahme, es läge eine Mischung von zwei neuen Elementen vor, was er trotz der Arbeiten OLSCZEWSKIS nicht für völlig ausgeschlossen hält.

*Sertorius.*

**Notiz über Argon und Helium**, von H. KAYSER. (*Chem. News* 72, 89.)

Bis jetzt wurden Helium und Argon nur in den Gasen nachgewiesen, welche durch Erhitzen einiger seltener Mineralien, oder beim Behandeln derselben mit Schwefelsäure, erhalten wurden. In den Quellen des bekannten Kurortes Wildbad ist schon vor langer Zeit das Aufsteigen von Gasblasen beobachtet worden, und zwar enthalten dieselben nach einer Analyse von FEHLING 96% Stickstoff. Verf. behandelte nun dieses Gas, mit Sauerstoff gemischt, über einer Lösung von Ätzkali, mit der elektrischen Entladung, und erhielt so aus 430 ccm 9 ccm rückständiges Gas, das bei Spektraluntersuchung deutlich die Linien von Argon und Helium zeigte. Es ist dies der erste Nachweis einer Stelle, wo Argon und Helium aus terrestrischen Stoffen in die Atmosphäre gelangen. Verf. konnte auch in dem aus Bonner Luft erhaltenen Argon die Linien des Heliums beobachten.

*E. Thiele.*

**Notiz über Helium und Argon**, von H. KAYSER. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1549.)

Ein Gas, das den Quellen von Wildbad entströmt, soll nach älteren Angaben 96% Stickstoff enthalten. Verf. unterwarf 450 ccm des Gases in Gegenwart von Sauerstoff und Natronlauge der Einwirkung des elektrischen Funkens und erhielt nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffes ein Gasgemisch, das bei spektroskopischer Untersuchung die Linien des Argons und Heliums gab. Aus dem Auftreten des Heliums in den Wildbader Quellgasen zieht Verf. den Schluss, daß Helium sich auch in der Luft befinden müsse und er fand in der That in dem Spektrum des Argons die Linien  $D_3$  und  $388.9 \mu\mu$  des Heliums.

*Rosenheim.*

**Das Spektrum des Heliums**, von W. CROOKES. (*Chem. News* 72, 87.)

Verf. hat die Spektren von fünf verschiedenen Proben von Heliumgas genau untersucht. Im ganzen wurden 79 Linien beobachtet, davon 20 in allen Proben. 27 Linien sind wahrscheinlich identisch mit Linien der Sonnenkorona.

*E. Thiele.*

**Helium**, von W. HUGGINS. (*Chem. News* 72, 27.)

RUNGE hat vor einiger Zeit nachgewiesen, daß die  $D_3$ -Linie des Cleveitgases doppelt ist, und schloß daraus, daß das Element des Cleveitgases nicht identisch mit dem Helium der Sonne sei. Verf. fand nach neuen Beobachtungen, daß auch die  $D_3$ -Linie der Sonnenkorona doppelt ist.

*E. Thiele.*

**Monazit, ein heliumhaltiges Mineral,** von A. THORPE. (*Chem. News* 72, 32.)

Die Analyse eines Monazitmaterials von Nordkarolina stimmt bis auf 0.1%. Gewichtsanalytisch scheint also Helium nicht nachweisbar zu sein.

E. Thiele.

**Über das Vorkommen einer dritten Spektrallinie der Sonnenkorona im Spektrum des Cleveitgases,** von H. DESLANDRES. (*Compt. rend.* 120, 1331.)

Verf. hat die Linie des Spektrums der Sonnenkorona 706.55 im äufsersten Rot auch im Spektrum des Cleveitgases, wie des Argons beobachten können. Bei letzterem ist die Intensität der Linie sehr wechselnd. Es bleibt nun noch eine Linie der Sonnenkorona übrig, für welche keine entsprechende Linie bei terrestrischen Stoffen bis jetzt gefunden werden konnte.

E. Thiele.

**Über das neue aus dem Uraninit dargestellte Gas** (V. Mitteilung), von J. NORMAN LOCKYER. (*Chem. News* 72, 4.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 9, 242; 10, 299, 304 R. Verf. hat neue Versuche ausgeführt, um weitere Beweise für seine Anschauung zu erlangen, daß das aus dem Uraninit und Brüggerit dargestellte Gas ein Gemisch von mehreren Elementen ist. Verändert man bei Spektralbeobachtungen die Intensität des Funkens in bestimmter Weise, so werden, wenn nur ein einfaches Gas vorliegt, alle Linien in gleicher Weise verändert werden. Dies ist nun bei dem Uraninitgas nicht der Fall. Auch erscheinen verschiedene Linien, je nach der Dauer des Erhitzens des Minerals. Zunächst waren die Linien 587.5 und 447.1 zu beobachten, bevor überhaupt Kohlenstoff- und Wasserstofflinien auftraten. Bei weiterem Erhitzen erschienen dann die Linien 667, 501.6 und 492, und noch später 504.8 und 634.7. — Eine auffallende Erscheinung konnte bei einer Röhre beobachtet werden, indem die zuerst deutlich wahrnehmbaren Linien 587 und 447 immer schwächer wurden. Wahrscheinlich beruhte dies auf Bildung einer Verbindung zwischen dem betreffenden Gas und den Platinelektroden, denn die Linien erschienen in voriger Stärke wieder, als die Pole durch schnelle Änderung der Stromrichtung erwärmt worden waren.

E. Thiele.

### Wasserstoff.

**Über die Affinität des molekularen Wasserstoffs in der Hitze. — Einwirkung auf Antimon und Arsen,** von A. J. J. VANDELVELDE. (*Bull. Acad. Belge* [1893] 30, 78—96.)

Entgegen den Resultaten M. RETGERS (*Diese Zeitschr.* 4, 430; 7, 265) meint Verf. gefunden zu haben, daß sich Phosphor, Arsen und Antimon nicht direkt mit Wasserstoff verbinden, sondern daß von diesem nur Dämpfe der Elemente beim Erhitzen mechanisch mitgerissen werden.

Rosenheim.

**Zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxydes,** von C. F. GÜHRING. (*Chem. Ind.* [1895] 18, 118—119.)

**Über die spezifische Wärme des Wasserstoffsuperoxyds,** von W. SPRING. (*Bull. Acad. Belge* [1895] [3] 29, 479—489.)

### Gruppe I. Alkalien und Kupfergruppe.

**Über Natriumamid,** von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* 121, 66.)

Thermochemische Untersuchung über die Bildung von Natriumamid.

**Über die Einwirkung der Hitze auf die Doppelnitrite der Alkalien mit den Metallen der Platingruppe: Iridiumverbindungen, von A. JOLY und E. LEIDÉ. (Compt. rend. 120, 1841.)**

Siehe *Compt. rend.* 118, 468; 111, 106. Eine angesäuerte Lösung von Natrium-Iridiumchlorid wird in der Wärme mit Natriumnitrit versetzt und nach dem erkalteten Chlorkalium hinzugefügt. Das sehr schwer lösliche Kalium-Iridiumnitrit,  $\text{Jr}_2(\text{A}_2\text{O})_2\text{K}_6$ , fällt als weißes Krystallpulver aus. Beim Erhitzen auf  $440^\circ$  im Vakuum bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches durch Behandeln mit Wasser in ein unlösliches schwarzes Pulver und einen in Wasser löslichen kolloidalen Körper zerlegt wurde. Letzterer konnte durch Ammoniak gefällt werden. Beide Körper zeigten die Zusammensetzung entsprechend der Formel  $\text{Jr}_2\text{K}_2\text{O}_{12}$ , welche Verbindung als Kaliumsalz,  $6\text{JrO}_2\cdot\text{K}_2\text{O}$ , einer Hexairidiumsäure,  $6\text{JrO}(\text{OH})_2 - 5\text{H}_2\text{O}$ , aufgefasst werden kann. Beim Erhitzen des Doppelnitrites bis zur Rotglut wurde ein ähnlicher Körper erhalten, der die Zusammensetzung  $12\text{JrO}_2\cdot\text{K}_2\text{O}$  zeigte, entsprechend dem Natriumsalz einer Dodekairidiumsäure,  $12\text{JrO}(\text{OH})_2 - 11\text{H}_2\text{O}$ . E. Thiele.

**Über die Bildung von Natriumhydrosulfit durch Elektrolyse von Natriumbisulfit, von E. H. EKKER. (Rec. trav. chim. 14, 57.)**

Verf. untersucht, ob die von SCHÖNBEIN und ERDMANN beobachtete Bildung von Natriumhydrosulfit durch Elektrolyse von Bisulfit zur Darstellung dieses Körpers geeignet ist. Das Resultat war negativ, denn im Durchschnitt konnten nur ca. 85% der theoretischen Menge erhalten werden, während nach der bisher gebräuchlichen Methode 90% und mehr Ausbeute erzielt werden. E. Thiele.

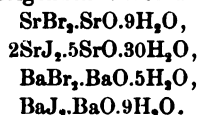
**Ferrocyan kupfer, von GUSTAV RAUTER. (Zeitschr. angew. Chem. [1895], 315.)**

Als Ergebnis seiner Untersuchungen teilt Verf. mit, dass der aus Kupfervitriollösung mit Ferricyanalkiumlösung entstehende Niederschlag stets Kalium enthält, das aber nur von einer Verunreinigung mit Ferrocyanalkium herrührt. Rosenheim.

**Gruppe II. Alkalische Erden und Zinkgruppe.**

**Über einige basische Halogensalze der alkalischen Erden, von M. TASSILY. (Compt. rend. 120, 1338.)**

In Fortsetzung seiner Untersuchungen (*Diese Zeitschr.* 5, 314; 7, 361; 8, 135) beschreibt Verf. die folgenden Verbindungen:



E. Thiele.

**Über die Einwirkung von Magnesiamixtur auf das Glas, von L. L. DE KONINCK. (Chem. Ztg. [1895] 19, 450—451.)**

Verf. hat beobachtet, dass Magnesiamischung die Standgefäße angreift. Bei längerem Stehen scheiden sich in denselben perlmutterglänzende Blättchen ab. Die Analysen ergaben ein Resultat, das ziemlich genau der Formel  $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsprach; dieselbe nähert sich der des Serpentin  $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Verf. hat ferner festgestellt, dass die Qualität des Glases zwar nicht die Zusammensetzung, wohl aber die Menge des Niederschlages beeinflusst. Rosenheim.

**Über einige basische Halogensalze der Erdalkalien**, von M. TASSILY.  
(*Bull. Soc. Chim.* 13, 725.)

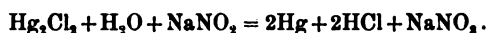
Siehe d. Ref. *Diese Zeitschr.* 5, 314; 7, 361; 8, 132; 10, 294, 296.

**Neubestimmung des Atomgewichts des Strontiums**, von T. W. RICHARDS.  
(*Chem. News* 72, 31, 41, 54, 72.)

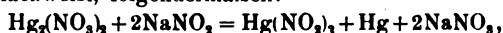
Siehe *Diese Zeitschr.* 8, 253.

**Über die Einwirkung von Alkylnitriten auf die Merkursalze**, von L. DE KONINCK. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 750.)

Natriumnitrit fällt aus Merkursalzen metallisches Quecksilber. Der Vorgang wird gewöhnlich als eine nach folgender Gleichung verlaufende Reduktion angesehen:



Diese Erklärung ist jedoch unwahrscheinlich, da Nitrite auf Merkursalze nicht reduzierend wirken, obwohl letztere im allgemeinen leichter reduziert werden als die Merkursalze. Die Umsetzung verläuft vielmehr, wie Verf. für Merkurinitrat nachweist, folgendermaßen:



wobei sich intermediär das unbeständige Merkurinitrit bildet. *Rosenheim.*

**Vorläufige Mitteilung über die Hydrolyse wässriger Lösungen von Merkurichlorid**, von H. ARCTOWSKI. (*Bull. Acad. Belge* [1895] 29, 622—638.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 178—189.

#### Gruppe IV. Kohlenstoff und Analoga.

**Über die Einwirkung der Hitze auf Äthylen**, von VIVIAN B. LEWES. (*Chem. News* 71, 273, 286, 298.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 6, 438 R. Platinröhren von verschiedener Länge wurden im Verbrennungssofen erhitzt und Äthylen mit verschiedener Schnelligkeit durchgeleitet. Nach den Analysen der austretenden Gasprodukte ergab sich:

1. Die Zersetzung des Äthylens durch die Hitze beginnt plötzlich und bedarf keiner großen erhitzten Oberfläche. Doch ist die Zersetzung unvollständig, da Nebenreaktionen auftreten, durch welche sich Äthylen zurückbildet.

2. Eine nicht sehr beträchtliche Verdünnung mit anderen Gasen hat keinen starken hindernden Einfluss auf die Zersetzung.

3. Bei kleiner Erhitzungsfläche wird die Zersetzung durch Vergrößerung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Äthylens vermindert; bei großer Erhitzungsfläche hat letztere kaum Einfluss.

4. Die Zersetzung des Äthylens wird hauptsächlich durch strahlende Hitze verursacht. *E. Thiele.*

**Über die Eigenschaften der festen Kohlensäure**, von P. VILLARD und R. JARREY. (*Compt. rend.* 120, 1413.)

Der Schmelz- und Erstarrungspunkt der festen Kohlensäure wurde unter einem Druck von 5.1 Atmosphären bei  $-56.7^\circ$  gefunden. Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure betrug  $-79^\circ$ . Bei Verdampfung unter einem Druck von 5 mm sank die Temperatur auf  $-125^\circ$ . *E. Thiele.*

**Über die Untersuchung flüssiger Kohlensäure**, von L. GRÜNHUT. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 505 und 555.)

Verf. hat abgemessene Volumen von  $\text{CO}_2$  durch 7%ige Natronlauge absorbieren lassen. Nicht absorbierbare gasförmige Verunreinigungen waren in den untersuchten Proben nicht nachweisbar. Organische Substanzen, die der flüssigen Kohlensäure zuweilen einen unangenehmen Nebengeruch verleihen, werden beim Durchleiten des Gases durch konz. Schwefelsäure oder Kaliumpermanganatlösung durch Bräunung bezw. Entfärbung erkannt. Nach dem Entleeren der  $\text{CO}_2$ -Flaschen bleiben die Verunreinigungen zum Teil als braune Flüssigkeit zurück. Dieselbe enthält mit organischen Substanzen verunreinigtes Eisenoxydhydrat und Glycerin.

Rosenheim.

**Über das Schmelzen der Kieselsäure bei der Verbrennung des Dynamits**, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 5, 573.)

Bei einer unter entsprechenden Bedingungen ausgeführten Explosion von Dynamit blieb der Kieselguhr in Form weißer Perlen und Bläschen zurück, die aus fast reiner geschmolzener Kieselsäure bestanden.

E. Thiele.

**Über die Reduktion der Kieselsäure durch Kohle**, von HENRY MOISSAN. (*Compt. rend.* 120, 1893.)

Eine Mischung von Bergkrystallpulver und Kohle wurde in einem einseitig geschlossenen Kohlecylinder im elektrischen Ofen erhitzt. Die Mündung der Röhre ist nach dem Erkalten mit flockiger Kieselsäure besetzt. Darunter findet man schön ausgebildete Krystalle von Kohlenstoffsilicium und noch tiefer einen Ring von schwarzen, glänzenden, teilweise mit geschmolzenen Kügelchen bedeckten Krystallen von Silicium. Oft zeigen die Krystalle das gleiche Aussehen wie die durch Lösen von Silicium in geschmolzenem Zink erhaltenen. Sie werden nur durch ein Gemisch von Salpeterflusssäure angegriffen, und verbinden sich mit Fluor schon in der Kälte unter Feuererscheinung.

E. Thiele.

Gruppe V. Stickstoff und Analoga.

**Über die Zersetzung einiger Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure**, von A. PERATONER und G. ODDO. (*Gazz. chim.* [1895] 2, 13.)

Veranlaßt durch die von verschiedenen Seiten ausgesprochene Vermutung, daß das Argon ein Polymeres des Stickstoffes sei, wollten Verf. sehen, ob das Argon unter den bei der Zersetzung einiger Stickstoff-Wasserstoffsäureverbindungen sich entwickelnden Gasen zu finden sei. Das Resultat war ein negatives, es wurde weder eine Spur Argon noch überhaupt eine allotropische Modifikation des Stickstoffes gefunden.

Sertorius.

**Darstellung des Hydrazinhydrates. — Über Hydrazinhydrat**, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. trav. chim.* 14, 82—88.)

Hydrazinsulfat wird durch Bariumbromid in das Bromid übergeführt, die Lösung eingedampft, mit der theoretischen Menge konz. Kalilauge versetzt, mit Alkohol verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird zunächst unter gewöhnlichem Druck, dann unter vermindertem Druck von 121—122 mm destilliert. Die letzten bei 72—74° übergehenden Fraktionen wurden bei 50° mit Ätzbaryt behandelt, mit absolutem Alkohol verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck fraktioniert, und die letzte Fraktion, unter 121 mm Druck bei 73° übergehend, stellte reines Hydrazinhydrat dar. Dasselbe war

kieselsäurefrei, da das reine Hydrazinhydrat das Glas erst bei höherer Temperatur anzugreifen scheint. Die Ausbeute an reinem Hydrazinhydrat betrug 22% der Theorie. — Bei einem Druck von 26 mm siedet Hydrazinhydrat bei 47°. Eine ca. 20%ige wässrige Lösung zersetzte sich nicht bei längerem Kochen unter Luftausschluss. Beim Kochen an der Luft zersetzt es sich langsam. Das Hydrat löst leicht Ätznatron, Ätzkali, Kaliumbromid, Jodid und Cyanid, Ammoniumsulfat, Baryumnitrat und Magnesiumsulfat. Schwer löslich sind Ammoniak, Chlornatrium und Kaliumnitrat, sehr schwer löslich Kaliumkarbonat und Natriumphosphat. Beim Stehenlassen der Base mit trockenem Sauerstoff bildet sich Wasser und Stickstoff. Ebenso wirkt Schwefel unter Bildung von  $H_2S$ . Natrium wirkt weniger heftig auf Hydrazinhydrat, wie auf Wasser. Es bildet sich Wasserstoff und Ammoniak. *E. Thiele.*

**Über die Einwirkung von Stickoxyd auf einige Metallchloride, von V. THOMAS. (*Compt. rend.* 121, 128.)**

Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf wasserfreies Eisenchlorid hat Verf. vor einiger Zeit berichtet (s. *Diese Zeitschr.* 9, 441; 10, 300, 305.) Ferrichlorid wurde bis fast zur Sublimationstemperatur erhitzt und Stickoxyd übergeleitet. Der so erhaltene Körper wurde in einem mit Stickoxyd gefüllten Kolben auf dem Wasserbade und schließlich in mit Stickoxyd gefüllten geschlossenen Röhren auf 175° erhitzt. Es bildete sich ein schön roter homogener Körper, dessen Zusammensetzung der Formel  $5Fe_2Cl_4NO$  entsprach. Die Substanz zieht aus der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich dabei. Beim Erhitzen in einem indifferenten Gas bleibt Ferrochlorid zurück. Bei stärkerem Erhitzen des mit Stickoxyd zu behandelnden Ferrichlorids entsteht ein flüchtiger brauner Körper, der sich an den kälteren Teilen des Rohres absetzt. Er zeigt die Zusammensetzung  $Fe_2Cl_4NO$  und ist noch hygroskopischer und leichter zersetzlich als der vorige Körper. — Wismutchlorid gab bei Behandlung mit Stickoxyd einen gelben Körper, welcher der Formel  $BiCl_4NO$  entspricht. Ebenso wurde der Körper  $Al_2Cl_6NO$  erhalten. Beide sind sehr hygroskopisch, leicht zersetzbar und können unter Luftabschluss ohne Zersetzung geschmolzen werden.

*E. Thiele.*

**Über die Darstellung der Cyanide, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 72, 40.)**

Bei der Darstellung der Cyanide nach der bekannten Methode durch Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkalien ist es vorteilhaft, Kalk oder Baryt hinzuzufügen. Wahrscheinlich bilden sich Calcium- und Baryumcyanid leichter als die Alkalicyanide, welche hierbei erst in zweiter Phase durch Umsetzung der Calcium- und Baryumcyanide mit den Alkalien entstehen.

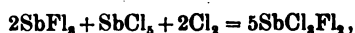
*E. Thiele.*

**Beiträge zur Chemie des Cyanidprozesses. Neue Methode zur Bestimmung der Cyanide. — Löslichkeit des Goldes in Doppelcyaniden und Salzsäure. — Phenolphthalein als Indikator bei der Titration von Kaliumcyanid, von G. A. GOYDES. (*Chem. News* 72, 80, 95.)**

**Über das Antimonfluochlorid, von F. SWARTS. (*Bull. Acad. Belge* [1895] 29, 874—900.)**

Lässt man Antimontrifluorid auf Antimonpentachlorid in Gegenwart eines Chlorüberschusses einwirken, so entsteht ein kristallisierter Körper, der nur

schwer von anhängendem Antimonpentachlorid zu reinigen ist. Verdoppelt man jedoch, statt die Körper in äquimolekularen Mengen auf einander einwirken zu lassen, die Menge des Trifluorids, so verläuft die Reaktion glatt nach der Gleichung:



was Verf. durch Analysen belegt. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  bildet das Fluochlorid ein Hydrat,  $\text{SbCl}_2\text{Fl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{NH}_3$  die Verbindung  $\text{SbCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ . Die Dampfdichte ist bei 760 mm bis  $200^\circ$  normal und konstant; dann beginnt Dissoziation, die bei  $360^\circ$  vollständig ist. Das Antimonfluochlorid eignet sich zur Einführung von Fluor in organische Körper.

Rosenheim.

### Gruppe VI. Sauerstoff und Analoga.

**Über einige oxydierende Eigenschaften des ozonhaltigen Sauerstoffs und die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs im Sonnenlicht,**  
von A. BESSON. (*Compt. rend.* 120, 125.)

Bei Einwirkung von Sauerstoff auf  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  im Sonnenlicht entsteht ebenso, wie bei Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{COCl}$  und  $\text{COCl}_2$ . Phosphortrichlorid wird in gleicher Weise schnell zu  $\text{POCl}_3$  oxydiert. Bei Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff auf  $\text{PBr}_3$  entsteht  $\text{PBr}_5$  und Phosphorsäureanhydrid, während Sauerstoff im Sonnenlicht daneben eine geringe Menge  $\text{POBr}_3$  erzeugt. Arsenrichlorid giebt nur Arsenpentoxyd. Auf Phosphorjodid wirkt ozonhaltiger Sauerstoff und reiner Sauerstoff im Sonnenlicht unter Bildung nicht näher untersuchter Oxyjodide und Ausfällung von Jod.

E. Thiele.

**Über den Einschluss von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz,** von L. MOND, W. RAMSAY und J. SHIELDS. (*Chem. News* 72, 5.)

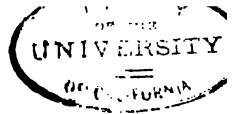
Bei  $100^\circ$  getrocknetes Platinschwarz enthält noch  $\frac{1}{2}\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Dieses kann nur im Vakuum bei einer Temperatur über  $400^\circ$  entfernt werden, jedoch unter teilweiser Umwandlung des Platinschwarz in Platinschwamm. Das spez. Gew. des bei  $100^\circ$  getrockneten Platinschwarz ist 21.5. Ein Volum Platinschwarz absorbiert 100 Vol. Sauerstoff und 110 Vol. Wasserstoff. Letzterer wird leichter abgegeben als Sauerstoff, doch muß zur vollständigen Entfernung beider Gase bis zur Rotglut erhitzt werden. Druckvermehrung hat auf die Vermehrung der Absorption des Sauerstoffes größeren Einfluss, als auf die des Wasserstoffes. Beim Erwärmen des mit den Gasen gesättigten Platinschwarz in den betreffenden Atmosphären wird Sauerstoff bis zu einer Temperatur von  $360^\circ$  absorbiert, während Wasserstoff abgegeben wird. Verf. glauben nicht, daß wirkliche Verbindungen zwischen Platin und Wasserstoff entstehen, wie BERTHELOT und BERLINER vermuten.

E. Thiele.

**Über das Absorptionsspektrum der flüssigen Luft,** von LIVEING und DEWAR. (*Compt. rend.* 121, 162.)

JANSSEN beobachtete, daß die Intensität der Absorptionsbanden bei gasförmigem Sauerstoff im Verhältnis des Quadrates der Dichte wächst. Verf. finden, daß bei Veränderung der Dichte von flüssigem Sauerstoff, durch Vermischen desselben mit flüssiger Luft, die gleiche Regelmäßigkeit zu beobachten ist. Eine Mischung von flüssigem Sauerstoff und Luft, in welcher die Dichte des ersteren dreimal so groß war, als in flüssiger Luft, zeigte eine neunmal





so starke Absorption. wie flüssige Luft. Die Absorptionsspektren zweier Sauerstoffschichten von 3 cm Dicke, von denen die eine unter einem Drucke von 1 cm, die andere unter Atmosphärendruck stand, zeigten deutliche Verschiedenheit.

*E. Thiele.*

**Über die Bildung von Schwefelsäure durch direkte Oxydation von schwefeliger Säure mit Luft bei der Kupfervitrioldarstellung,**

von G. FRIESE. (*Chem. Ind.* [1895], 136—139.)

Verf. teilt die negativen Resultate seiner Untersuchung mit. *Rosenheim.*

**Über die molekulare Umformung des Chromhydrates,** von A. RECOURA.

(*Compt. rend.* 120, 1335.)

Das normale Chromhydrat wird durch 6 Mol. Salzsäure neutralisiert. Das Hydrat, welches aus einer grünen Chromsalzlösung (erhalten durch Kochen der Lösung) ausgefällt war, wird nur durch 4 Mol. HCl neutralisiert; es entspricht also der Formel  $\text{CrO}(\text{OH})_2$ . Eine gleiche Verminderung der Sättigungskapazität tritt ein, wenn das ausgefällte Chromhydroxyd in Alkalien gelöst wurde, und zwar ist die Verminderung dieser Sättigungskapazität um so größer, je länger das Chromhydroxyd gelöst war. So wurde ein Chromhydrat, welches drei Stunden in Soda gelöst war, nur noch durch 1 Mol. Salzsäure neutralisiert. (Nach Bestimmung der Neutralisationswärme.) Nach einer Lösungsdauer von zwei Monaten wirkte die Salzsäure überhaupt nicht mehr ein. Durch die Lösung in Soda war also die sechsatomige Base  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + \text{aq}$  vollständig enthydratisiert, entsprechend der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{aq}$ .

*E. Thiele.*

**Darstellung und Eigenschaften des reinen Molybdäns,** von HENRI MORISSAN.

(*Compt. rend.* 120, 1320.)

Verf. hat schon früher mit Hilfe des elektrischen Ofens geschmolzenes Molybdän erhalten (s. *Diese Zeitschr.* 4, 474 R.). Vorliegende Abhandlung enthält genaue Angaben über Darstellung und Eigenschaften des reinen Molybdäns. Eine Mischung von Molybdändioxyd und Kohle (10:1) wurde im elektrischen Ofen durch einen Strom von 800 Amp. und 60 Volt sechs Minuten lang erhitzt. Nur die Mitte der Mischung darf geschmolzen sein, da sonst eine Kohlenstofflegierung des Molybdäns entsteht. Das reine Molybdän zeigt weissen Bruch, besitzt das spez. Gew. 9.01 und zeigt die gleichen metallurgischen Charakteristika, wie das Eisen. An der Luft ist es beständig und wird von Wasser, auch kohlen säurehaltigem, nur sehr langsam angegriffen. Bei 600° fängt es an sich zu oxydieren. Im Sauerstoff verbrennt es bei 300—600°. Von geschmolzenem Natriumchlorat und Nitrat wird es mit grosser Heftigkeit oxydiert. Fluor wirkt auf fein pulverisiertes Molybdän schon in der Kälte ein, Chlor und Brom erst in der Rotglut, Jod nicht. Eine Mischung von Fluorwasserstoff und Salpetersäure lösen das Metall. — Stickstoff und Phosphor wirken in der Hitze nicht ein. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens verbindet sich das Molybdän mit Bor, Silicium und mit Kohlenstoff, mit letzterem zu dem in Nadeln kristallisierenden Karbid,  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Geschmolzenes Molybdän löst leicht Kohlenstoff. Diese Legierung ist viel leichter schmelzbar, als reines Molybdän. Bei einem Gehalt bis 2.5% C zeigt der Bruch weisses Aussehen, bei höherem Gehalt hat der Bruch graue Farbe. Die Legierung ist sehr hart, ritzt Stahl und Quarz (reines Molybdän nicht). Das spez. Gew. ist je nach dem Gehalt an Kohlenstoff 8.6—8.9. Beim Erhitzen der Legierung mit Molybdändioxyd verliert sie den Kohlenstoff.

*E. Thiele.*

**Über Molybdändihydroxychlorid**, von AD. VANDENBERGHE. (*Bull. Acad. Belge* [1895] 29, 901—912.)

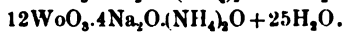
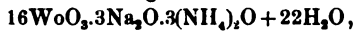
Siehe *Diese Zeitschr.* 10, 47—59.

**Über Parawolframsäure**, von L. A. HALLOPEAU. (*Compt. rend.* 121, 61.)

Durch Zersetzen des Barymparawolframat mit  $H_2SO_4$  entsteht eine wässrige Lösung der Parawolframsäure ( $12WoO_3, 5H_2O + aq.$ ), die beim Eindunsten eine syrupöse Flüssigkeit hinterläßt. Die verdünnte Lösung wird erst durch andauerndes Kochen teilweise zersetzt. Durch Säuren und organische Substanzen wird die Lösung sofort zersetzt. *E. Thiele.*

**Über Ammonium-Natriumwolframate**, von L. A. HALLOPEAU. (*Compt. rend.* 120, 1343.)

Verf. beschreibt die Verbindungen:



*E. Thiele.*

### Gruppe VIII. Schwere Metalle.

**Über die hydrolytische Zersetzung des Eisenchlorids**, von U. ANTONY und O. GIOLIO. (*Gazz. chim.* [1895] 2, 1.)

Die Verf. untersuchten das Verhalten des Eisenchlorides in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration bei normaler Temperatur. Die Konzentration schwankte zwischen 0.0083 und 3.3200 g auf 1 l Wasser. Lösungen, die wegen ihrer großen Verdünnung anfangs farblos sind, färben sich nach einigen Stunden allmählich gelb und die Intensität dieser Farbe nimmt 48 Stunden lang zu. Nur die verdünnteste Lösung (0.0083 auf 1000  $H_2O$ ) gab mit Ferrocyankali keine Reaktion mehr, nachdem sie einige Tage gestanden hatte. Mit NaCl gesättigt ließen sehr verdünnte Lösungen Eisenhydroxyd fallen.  $H_2S$  erzeugte in den stärkeren Lösungen eine Reduktion, in den schwächeren ohne weiteres keine Veränderung, wenn sie aber erst mit NaCl gesättigt wurden, einen schwarzen Niederschlag, den Verf. für Ferrisulfid halten, da er, in der gleichen Flüssigkeit stehen gelassen, sich in Ferrisulfid und Schwefel zersetzte. Verf. folgern: 1. daß in genügend verdünnten Lösungen von  $FeCl_3$  auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion zwischen Wasser und Chlorid stattfindet, die nach einer je nach der Konzentration wechselnden Zeit ihr Maximum erreicht; 2. das vollständige Zersetzung, bei welcher alles Eisen sich als kolloidales Hydrat vorfindet, nur in sehr verdünnten Lösungen (0.0083 g aufs Liter) stattfindet; 3. daß Ferrocyankali auf kolloidales Ferrihydroxyd nicht einwirkt. Letztere Folgerung wurde durch direkten Versuch bestätigt gefunden. Weiter glauben sie, annehmen zu müssen, daß in Lösungen, die weniger verdünnt sind, zuerst eine Zersetzung in  $FeCl_2(OH) + HCl$  und weiter in  $FeCl(OH)_2 + HCl$  stattfindet, und daß zwischen beiden ein für jeden Verdünnungsgrad festes Gleichgewicht eintritt; daß aber, wenn dieses Gleichgewicht durch Ferrocyankali gestört wird, diese beiden Verbindungen unter sich reagieren, um wieder  $FeCl_3$  zu bilden. *Serlorius.*

### Italienische Referate.

**Der Diffusionskoeffizient des Chlornatriums bei verschiedenen Konzentrationen,** von L. MARINI. (*Rend. Acc. d. Lincei* [Ser. V] 4, [2] 135.)

Es wurde die Wiener-Methode angewandt und gefunden: (bei 18°)

	für eine Doppelnormal-Lösung	$k_{18} = 1.109,$
„ „	Normal- „	1.078,
„ „	$\frac{1}{2}$ „ „	1.065,
„ „	$\frac{1}{5}$ „ „	1.069.

Die Werte zeigen, daß für Chlornatrium der Diffusionskoeffizient mit der Konzentration abnimmt. Zwischen den Konzentrationen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{5}$  norm. könnte ein Minimum liegen, obschon es auch möglich ist, daß der Diffusionskoeffizient mit der Verdünnung konstant würde.

Miolati.

**Über die Untersuchungen der hydraulischen Elemente,** von G. ODDO und E. MANZELLA. Bemerkungen von A. COSSA. (*Rend. Acc. d. Lincei* [Ser. V] 4, [2] 263.)

Es wird die Richtigkeit der von den erwähnten Verf. gezogenen Schlüssen bezweifelt.

Miolati.

**Über einige Thatsachen, welche das Argon betreffen,** von R. NASINI und F. ANDERLINI. (*Rend. Acc. d. Lincei* [Ser. V] 4, [2] 269.)

Bei der Darstellung des Argons haben die Verf. bemerkt, daß der vom Magnesium nicht mehr absorbierte oder durch den elektrischen Funken nicht mit Sauerstoff kombinierbare Rückstand entweder zu vernachlässigen, oder viel kleiner war, als nach den Untersuchungen von Lord RAYLEIGH und RAMSAY sein sollte. Frisches Magnesium vermag von diesem Rückstande noch zu absorbieren. Bei der spektroskopischen Untersuchung dieses Gases in GEISLER'schen Röhren mit Magnesiumelektroden hat sich das interessante Resultat ergeben, daß zuerst das Spektrum des Stickstoffes erschien, dann ganz scharf dasjenige des Argons welches wiederum von Stickstoffspektrum ersetzt wurde. Nach einiger Zeit ging kein Funken mehr hindurch. Manchmal haben die Verf. gleich das Argonspektrum beobachtet, dieses jedoch wurde dann später immer durch dasjenige des Stickstoffes ersetzt.

Miolati.

**Über das Vorkommen des Heliums auf der Erde,** von L. PALMIERI. (*Rend. Acc. Scienze fis. e mat. di Napoli* 1, [3] 121.)

In betreff der Mitteilung von CLEVE und RAMSAY über das Vorkommen des Heliums auf der Erde, macht Verf. darauf aufmerksam, daß er im November 1881 auf dem Rande einer Fumarole eine amorphe, hellgelbe, butterartige Substanz gefunden hatte, welche spektroskopisch untersucht, neben den Natrium- und Kaliumlinien eine scharfe, der Linie D<sub>3</sub> des Heliums entsprechende Linie zeigte. Weil jedoch damals ein Teil des Universitätsobservatoriums einstürzte, konnte Verf. die weitere Untersuchung jener Substanz nicht ausführen.

Miolati.

**Über die Eigentümlichkeiten der Chromalaunlösungen,** von V. MONTI.

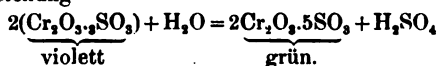
(*Atti d. R. Acc. d. Scienze*, [Torino], 30, 704.)

Bekanntlich werden die frisch bereiteten, bei gewöhnlicher Temperatur violetten Chromalaunlösungen bei Erwärmen gegen 70° grün und nehmen nach

dem Erkalten nur sehr langsam die ursprüngliche violette Färbung wieder an. Mit dieser Farbenänderung sind Änderungen des Absorptionsspektrums, der Dichte und der Reibung verbunden. Verf. legt sich die Frage vor, welche anderen physikalischen Eigenschaften der Chromalaunlösungen eine solche Änderung zeigen würden und findet zuerst, daß das Brechungsvermögen, der Ausdehnungskoeffizient und der Gefrierpunkt sich wahrscheinlich ändern, ob- schon die bis jetzt erzielten Resultate nicht ganz sicher sind, weil es sich um ganz kleine, schwer nachweisbare Änderungen handelt.

Anders verhält es sich mit der elektrischen Leitungsfähigkeit. Verf. findet, daß eine Änderung vom Violett ins Grün eine Zunahme der Leitfähigkeit mit sich führt. Eine frisch bereitete violette Lösung (die Konzentration wird nicht angegeben) zeigte bei 16.5° einen Widerstand von 24.7 Ohm; nach dem Erwärmen und bei der nämlichen Temperatur gemessen, einen von 22.2 Ohm.

Verf. ist der Meinung, daß die Zunahme der Leitfähigkeit der Chromalaunlösungen von einer Abspaltung von Schwefelsäure herrühren könnte. RECOURA hat im Aprilheft der *Annales de Chimie et de Physique* (1895) durch thermochemische Methoden gezeigt, daß in einer durch Erwärmen modifizierten Lösung von Chromisulfat freie Schwefelsäure enthalten ist. Chromisulfat würde sich demnach in Schwefelsäure und in ein basisches grünes Sulfat spalten, und zwar nach der Gleichung



Etwas Ähnliches würde sich nach dem Verf. bei dem Chromalaun abspielen. Verf. macht dann noch andere Bemerkungen über die Änderungen des Widerstandes der erwärmten Lösungen, auf welche hier nur verwiesen wird.

*Miolati.*

#### **Der Nachweis der Chromate und der Arsenite in der qualitativen Analyse,** von N. TARUGI. (*Gazz. chim. Ital.* 25, [2] 248.)

Verf. hat während seiner Assistentenpraxis beobachtet, daß den Praktikanten bei dem qualitativen Nachweis der Säuren, wenn Arsenige- und Chromsäure zugegen waren, eine von beiden und manchmal alle zwei verloren gingen. Verf. hat für nötig gehalten, dem Grund dieses Verlustes nachzuforschen und gefunden, daß beim Kochen mit Soda, um die Säuren als Natriumsalze zu erhalten, die Arsenigesäure von der Chromsäure, unter Bildung von arsensaurem Chromoxyd, oxydiert wird, welches sowohl in Wasser als in Alkalien unlöslich ist. Das weitere versteht sich von selbst.

*Miolati.*

#### **Der Nachweis der Chromate und der Arsenite in der qualitativen Analyse,** von U. ANTONY. (*Gazz. chim. Ital.* 25, [2] 407.)

Kritische Bemerkungen zu voriger Mitteilung. Es wird auch darauf hingewiesen, daß man beim Mischen der von den Praktikanten zu analysierenden Substanzen auf diejenigen achten muß, welche eine gegenseitige Einwirkung aufeinander ausüben.

*Miolati.*

#### **Über die Absorptionsspektren einiger Chromsulfocyanate,** von G. MAGNANINI. (*Gazz. chim. Ital.* 25, [2] 373.)

Verf. hat in anderen Veröffentlichungen bemerkt, daß die elektrolytische Dissoziation keinen Einfluß auf das Absorptionsspektrum ausübt. Bei den Chromoxalaten der Alkalien auch in sehr konzentrierten Lösungen (20—25%)

beobachtet man dasselbe Spektrum wie in verdünnten Lösungen. Zu analogen Resultaten ist Verf. beim Studium des Kalium- und des Natriumchromsulfoeyanats gelangt. Bei diesen Salzen hat der dissoziierte wie der nicht in Ionen gespaltene Theil dasselbe Spektrum. Obwohl jetzt der Verf. die Wahrscheinlichkeit der Hypothese der Färbung der Ionen anerkennt, so findet er doch, daß mit ihr das Verhalten dieser komplexen Salze nicht erklärt werden kann, weil bei ihnen die additive Natur der Färbung noch unter solchen Umständen besteht, bei welchen sich konstitutive Einflüsse geltend machen müßten.

Verf. teilt auch die Resultate der Bestimmungen der elektrischen Leitungsfähigkeit der untersuchten Salze mit. Miolati.

Über Quecksilberpyridinverbindungen, von L. PESCI. (*Gazz. chim. Ital.* 25, [2] 423.)

Diese Verbindungen entstehen sehr leicht bei Einwirkung der Merkursalze auf Pyridin oder der Pyridinsalze auf Quecksilberoxyd. Sie enthalten den zweiwertigen Atomkomplex  $[C_5H_5N)_2Hg]$ . Es werden das Hydrat, das Chlorid, das Nitrat und Sulfat beschrieben. Miolati.

### Nordische Referate.

Eine bemerkenswerte Beziehung zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente. (Rationelle Atomgewichte), von J. THOMSEN. (*Bull. de l'Acad.*, 1—19 [Kopenhagen 1894].)

Verf. sucht in den Abweichungen der STAS'schen Atomgewichte von den ganzen Zahlen etwaige Regelmäßigkeiten und benutzt dabei die von ihm selbst neuberechneten Atomgewichte. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 726). Er findet dabei, daß wenn man diese Atomgewichte mit einem Faktor multipliziert, der zwischen 1.00075 und 1.00076 liegt, so bekommt man Zahlen, deren Abweichungen von den ganzen Zahlen als Multipla von 0.012 erscheinen. Das Atomgewicht des Sauerstoffes wird = 16.012; im Allgemeinen wird das Atomgewicht =  $A + n\alpha$ , wo  $\alpha = 0.012$  und  $A$  und  $n$  ganze Zahlen bezeichnen. Die Werte von  $n$  sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

K	S	Na	Fe	Pb	N	Li	Ag	C	O	Br	Cl	J
15	7	6	5	5	4	3	1	1	1	1	-2	-4.

Verf. findet einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Atome und der Größe der Koeffizienten, indem die Koeffizienten der elektropositiven Elemente positiv und groß, diejenigen der elektronegativen dagegen klein und zum Theil negativ sind. (Wie ersichtlich macht der Schwefel eine Ausnahme. Ref.) Palmaer.

**Untersuchungen über die Konstitution der Kobaltammoniumsulfate**, von S. M. JÜRGENSEN. (*Bull. de l'Acad.*, 1—31 [Kopenhagen 1895].)

Eine übersichtliche, zusammenfassende Darstellung der Arbeiten des Verf. über den in der Überschrift genannten Gegenstand, welche für den auf diesem Gebiete Arbeitenden großes Interesse hat, in Auszug aber kaum wiedergegeben werden mag.

Palmaer.

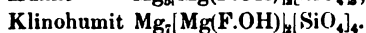
**Ätzversuche auf Kalkspat**, von A. HAMBERG. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, 17, 453—472.)

III. Lösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen in Salzsäure bei Gegenwart größerer Quantitäten Chlorcalcium. 180 g HCl und 200 g CaCl<sub>2</sub> im Liter werden verwendet. Ein deutlicher Einfluß des Chlorcalciums wurde beobachtet; z. B. wurde die Lösungsgeschwindigkeit der Fläche  $\infty R$  bei Anwesenheit von Chlorcalcium wesentlich vergrößert, die der Fläche  $-\frac{1}{2}R$  dagegen wesentlich verringert. IV. Lösungsgeschwindigkeit in Salzsäure bei Gegenwart größerer Quantitäten Zucker. Als Nichtelektrolyt schien Zucker Interesse darzubieten. 180 g HCl und 300 g (größtenteils invertierter) Rohrzucker im Liter kamen zur Verwendung. Die Maxima und Minima sind dieselben wie bei reiner Salzsäure. V. Lösungsgeschwindigkeit in verdünnter Salzsäure. Bei 5.7% iger Säure ist die Lage der Maxima und Minima dieselbe wie bei 18% iger. VI. Lösungsgeschwindigkeit in Essigsäure. 35% ige Säure wurde verwendet. Die Einwirkung verläuft nicht wie bei reiner Salzsäure. Zu bemerken ist der sehr verschiedene Dissoziationsgrad der Essigsäure und der Salzsäure. VII. Lösungsgeschwindigkeit in kohlenstoffhaltigem Wasser. Das Wasser war bei 6 Atm. Druck mit Kohlensäure gesättigt. „Von den untersuchten Flächen zeigten OR,  $-\frac{1}{2}R$  und  $-2R$  die größte Widerstandsfähigkeit, die Prismflächen und auch  $+R$  dagegen eine kleine. Dafs die Basis auch gegen kohlenstoffhaltige Lösung sehr widerstandsfähig ist, geht auch daraus hervor, dafs auf dieselbe große und scharfe Ätzfiguren entwickelt wurden, was bei keinem anderen Ätzmittel stattgefunden hat. Man sollte durch diese Versuche geneigt sein, anzunehmen, dafs diejenigen Kalkspatkrystalle, die aus stark kohlenstoffhaltigen Lösungen abgeschieden sind, vorzugsweise von den Flächen OR,  $-\frac{1}{2}R$  und  $-2R$  und nur untergeordnet durch  $+R$  umgeben werden“.

Palmaer.

**Beiträge zur schwedischen Mineralogie**, von HJ. SJÖGREN. Zweiter Theil. (*Bulletin of the geological Institution of the University of Upsala* [1894], 3, 39—108.)

Aus dieser großen Arbeit mag folgendes in chemischer Hinsicht Interesse darbieten. 9. Über die chemische Zusammensetzung von Chondroit, Humit und Klinohumit und über die Konstitution der Mineralien der Humitgruppe im allgemeinen. Die auf Anlaß des Verf. von MAUZELIUS ausgeführten, sehr genauen Analysen führen zu den gleichzeitig von PENFIELD und HOWE (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]*, 47, 188—206) aufgestellten Formeln:



Auf ein Mg-Atom kommen in den Nordmarkmineralien 1 F und 1 OH. Versuche, nach CLARKE's Methode, die Konstitution zu bestimmen, bestätigten, dafs

OH an Mg gebunden sei. 10. **Retzian**, ein neues Arseniat aus der Moss-Grube, Nordmark. Wasserhaltiges Calcium-Manganarseniat. Fast unschmelzbar, in Säuren leicht löslich. Braune, prismatische Krystalle. Rhombisch;  $a:b:c=0.4414:1:0.7270$ . Komb. 010, 001, 110, 130, 101. Härte = 4. Spez. Gew. = 4.15. 19. **Prolectit**, ein neues Mineral von der Humitgruppe. PENFIELD und HOWE (l. c.) haben ein neues Humitmineral vorausgesehen, dessen Formel  $Mg[Mg(F.OH)]_2SiO_4$  sei und dessen *c*-Achse sich zu denen des Chondrodits, Humits und Klinohumits wie 3 zu beziehentlich 5, 7 und 9 verhalte. Dieses Mineral ist vom Verf. in Humitmineralien von Nordmark gefunden worden und durch seine kristallographischen und optischen Eigenschaften gekennzeichnet worden. Eine Analyse konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. *Palmaer.*

**Ein dem Pinakiolit nahe stehendes Mineral aus LANGBAN**, von H. BÄCKSTRÖM. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, 17, 257—259.)

Die chemische Zusammensetzung, das spezifische Gewicht, die Härte sowie die optischen Eigenschaften sind denen des Pinakiolits ähnlich. (Vgl. *Zeitschr. Krystallogr.*, 18, 361.) Die kristallographischen Konstanten (rhombisch;  $a:b=0.6823:1$ ) sowie die Art der Ausbildung (stengelig; Komb. 110, 120, 210; Zwillingsbildung kommt nicht vor, auch nicht Pinakoide) sind dagegen völlig verschieden, woher eine neue Spezies vorliegen mag, die indes in Betracht der unvollkommenen, kristallographischen Untersuchung noch keinen Namen bekommen hat. *Palmaer.*

**Vorläufige Mitteilungen über einige Untersuchungen von schwedischen Mineralien**, von H. SJÖGREN. (*Verhandl. d. geolog. Vereins zu Stockholm*, 17, 266—318).

I. Analysen zweier Vesuvian-Varietäten und über die chemische Konstitution des Vesuvians im allgemeinen. Manganvesuvian von Harstigen (Schweden) und grüner Vesuvian von Vatica (Ural) sind analysiert worden. Letzterer enthält eine nicht wägbare Quantität Chrom. II. Analysen des Axinites aus Nordmarken und Dannemora; chemische Konstitution des Axinites. Vier neue Analysen des Minerals wurden ausgeführt und mehrere ältere Analysen werden zusammengestellt. Als wahrscheinlichste wird die Formel  $BO_2(SiO_3)_6AlR^{II}_4$  hergeleitet.  $R=Ca_2(AlO)_2(R^{II}OH)_2$ . III. Periklas aus Langban. IV. Tilasit oder Fluor-Adelit aus Langban. Neues Mineral von der Formel  $2CaO.MgO.MgFl_2.As_2O_5$ , somit Adelit, worin OH durch Fl ersetzt worden ist. Graue, ins Violett ziehende Körner mit fettglänzendem Bruch und glasglänzenden Durchgangsfächen. Triklin. V. Über Pseudomorphosen von Chondroit, Tremolit und Dolomit zu Serpentin aus der Kogrube in Nordmarken. VI. Über Copiapit, ein in Schweden neues Mineral aus Falun und über die Formel des Botryogen. Die Formel des ersteren Minerals wurde gefunden zu  $Fe_2(SO_4)_2+2Fe(OH)SO_4+MgSO_4+21H_2O$  und die des zweiten zu  $Fe(OH)SO_4+MgSO_4+7H_2O$ . VII. Mauzellit, ein neues Mineral aus Jakobsberg. Die Analyse führt zur Formel  $(SbO_4)_4R^{II}_5TiFl_2R=Ca,Pb$ . Bei der Analyse wurde das Mineral zuerst durch vorsichtigem Glühen in Wasserstoffstrom reduziert. Braune Krystalle. Regulär. Komb. 111, 001, 311. Härte 6,0—6,5. Die sehr genauen Analysen aller obigen Mineralien sind von R. MAUZELIUS ausgeführt worden. *Palmaer.*

### Angewandte Chemie.

**Zur Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL in Futtermitteln, von A. RÖMER.**  
(*Chem. Ztg.* [1895] 19, 166—167.)

Verf. empfiehlt zur Stickstoffbestimmung in Futtermitteln die Anwendung einer phosphorsäurehaltigen Schwefelsäure unter gleichzeitigem Zusatz von Quecksilber.  
*Rosenheim.*

**Die technische Synthese des Acetylens, von O. N. WIRT.** (*Chem. Ind.* [1895] 18, 72—75.)

**Über Cyanidlangung von Golderzen, von ALBANO BRAND.** (*Chem. Ind.* [1895] 18, 89—95.)

**Über die Bestimmung des Schwefels im Petroleum, von FR. HEUSLER.**  
(*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 285—286.)

---



## Bücherschau.

**Lehrbuch der anorganischen Chemie**, mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von Professor Dr. J. LORSCH. 13. Auflage von Dr. H. HOVESTADT, Professor am Realgymnasium zu Münster. Freiburg i. Breisgau, HERDER'sche Verlagsbuchhandlung 1895. gr. 8. Brosch. Mk. 3.60. Geb. Mk. 4.05.

Das vorliegende Schulbuch zeichnet sich durch Gediegenheit aus, deren Lohn jedenfalls darin zu erblicken ist, daß nun bereits die 13. Auflage erschienen ist. Ich freue mich, das Buch hier besprechen zu können, denn ich halte es nicht für unwichtig, daß die rein wissenschaftlichen Kreise Führung behalten, wie die Chemie jüngeren Leuten auf der Schule gelehrt wird. Ich glaube mich mit allen Fachgenossen einig, daß in Bezug auf den Unterricht der Chemie auf den höheren Schulen unsere Wünsche darin gipfeln: Thatsachen, Thatsachen und wieder Thatsachen sollten gelehrt werden. In diesem Sinne ist aber das vorliegende Buch ein geeignetes. Ich empfinde bei Durchsicht desselben nirgends eine Störung des geschickt geordneten und schlicht dargestellten Thatsachenmaterials dadurch, daß irgendwo Meinungen, Hypothesen, Ansichten so in den Vordergrund treten, daß man eine Erziehung des Schülers zum Halbwissen befürchten müßte.

Die Vorzüge des Buches als Schulbuch sind hiernach erwiesen. Die neue Auflage ist etwas billiger geworden als die vorhergehenden, was dem Buche sicher nicht schaden wird.

*Richard Lorenz.*

**Lehrbuch der anorganischen Chemie für gewerbliche Lehranstalten** von

AL. SMOLKA, Professor der k. k. Gewerbeschule in Bielitz. Mit 6 Abbildungen. Leipzig und Wien. Franz Deuticke. 1895. gr. 8. Preis 5 Mk.

„Das vorliegende Werk ist als Lehrbuch für den chemischen Unterricht an gewerblichen Lehranstalten gedacht. Es soll dem Schüler, der sich einem hochschulmäßigen Studium der technischen Chemie nicht widmen kann und welcher mit den allerwichtigsten chemischen Grundsätzen bereits vertraut ist, soweit vorbereiten, daß er in der Lage ist, das Studium der analytischen Chemie und der chemischen Technologie nutzbringend zu betreiben“.

Ich habe dasselbe von dem Standpunkte aus, den ich im voranstehendem Referat entwickelte, einer Besichtigung unterworfen und muß anerkennen, daß der Verf. bemüht ist, mit vielem Fleiße sein Buch zusammenzustellen, so daß ein großes und reichhaltiges Material verarbeitet ist. Die Fülle des Stoffes ist wesentlich nach der theoretischen Seite der Chemie hin gegeben. Auch finden

sich überall in Petitdruck zahllose sehr ausführliche historische Notizen eingestreut.

Ohne hierdurch einen Vorwurf erheben zu wollen, denn es mögen die Unterrichtspläne für Chemie an den Lehranstalten, für welche das Buch bestimmt ist, eine solche Fülle von Stoff in so knapper Form notwendig machen, kann ich mich doch nicht des Eindruckes erwehren, daß hier die Chemie als ein schwer zu erlernender Gegenstand erscheint. Es liegt dies daran, daß die Thatsachen zu wenig für sich selbst sprechend angeführt werden, sie erscheinen meist als im Zusammenhange mit irgend einer Lehre, einem Grundsatz, einem Erklärungsversuch entwickelt. An sich ist es ja gut „alles möglichst klar zu machen“ aber eine große Fülle leicht erfaßter und wohlgemerkter ganz positiver Einzelkenntnisse müssen dem künftigen Techniker doch sicherlich ebenfalls nützlich sein können. Vielleicht entschließt sich der Herr Verfasser in den nächsten Auflagen nach dieser Richtung hin eine etwas kräftigere, von System und Schema unabhängige Diktion einzuschlagen, es würde dies seinem Werke sicher zum Vortheil gereichen. Den Ausdruck „atomistische Molekulartheorie“ (Vorwort) finde ich nicht glücklich.

Der Schluß des Buches bildet eine fleißig zusammengestellte Beispielsammlung für Uebungen im stöchiometrischen Rechnen, die sehr zweckmäßig ist.

*Richard Lorenz.*

**Lehrbuch der Elektrochemie** von Dr. MAX LE BLANC. Mit 32 Figuren. Leipzig. Oskar Leiner. 1896. gr. 8. Mk. 4.50.

In kurzer prägnanter Weise führt uns der Verfasser in diesem Buche die modernen Lehren der Elektrochemie vor, die das Eindringen in diese sehr erleichtert, und sicherlich auch fördern wird. „Es giebt in der neuen Elektrochemie gewisse Anschauungsweisen, die sich ein jeder zu eigen machen muß“, wird in der Vorrede mit Recht betont. Die acht Kapitel des Werkchens lauten: I. Grundbegriffe der Elektrizitätslehre. II. Entwicklung der Elektrochemie bis zur Gegenwart. III. Theorie der elektrolytischen Dissoziation von ARRHENIUS. IV. Wanderung der Ionen. V. Leitfähigkeit der Elektrolyte. VI. Elektromotorische Kräfte. VIII. Polarisation. VIII. (Anhang) galvanische Elemente und Akkumulatoren.

Ich lege Wert darauf das Buch in dieser Zeitschrift zu besprechen. Die eminente Bedeutung, welche die Thatsachen und modernen Lehren der Elektrochemie für die Entwicklung der anorganischen Chemie, ja für die Wiedererweckung derselben zu neuer Blüte besitzt, wird immer mehr erkannt werden. Mittels des vorliegenden Buches kann man sich leicht in das Gebiet der Elektrochemie einarbeiten, denn es weist den Leser zu den Punkten auf die es ankommt mit großer Klarheit hin, aber auch der Kenner der Materie wird manches Wissenswerte darin finden.

*Richard Lorenz.*

**Chemiker-Kalender 1896** von Dr. RUDOLF BIEDERMANN. 17. Jahrgang. (Mit einer Beilage). Berlin. JULIUS SPRINGER. 1896.

Das allgemein beliebte und nützliche Buch ist auch diesmal wieder mit gewohnter Pünktlichkeit erschienen. Der Inhalt desselben hat eine etwas andere Einteilung erhalten, da sich, wie das Vorwort betont, die Notwendigkeit herausgestellt hat, den Umfang des gebundenen Teiles zu verringern, damit er seinen Charakter als Taschenbuch nicht verliere. In der That nehmen die alphabe-

tischen Tabellen über die anorganischen und organischen Verbindungen in Folge des Fortschrittes der Wissenschaft bereits einen sehr großen Umfang ein, sodaß die Beschränkung auf: Volumgewicht, Löslichkeit, Analyse, Mafsanalyse, Spektralanalyse, Gasanalyse, Mineralogie, zweckmäßig und gehoben erscheint.

Als ein um so geschlosseneres Ganze erscheint jetzt die „Beilage“, welche zunächst die Tabellen „Physik und physikalische Chemie“, dann „chemisch-technische Untersuchungen“ und schließlic „Verschiedenes“ enthält. In letzterem finden sich u. a. nützliche Angaben über Kitte, Lötmittel, verschiedene Tinten etc., die beim Gebrauch im Laboratorium sich bewährt haben.

Ein weiterer besonderer Hinweis auf die Vorzüge des bewährten Taschenbuches erscheint bei der allgemeinen Anerkennung die es gefunden überflüssig.

*Richard Lorenz.*

**Hilftafeln zur Prüfung der chemischen Präparate.** Auf Grund der Pharmacopoea austriaca ed VII zusammengestellt von Dr. L. J. PANIER, königl. serb. Militär-Apotheker. Mit Vorwort von Dr. FLORIAN KRATZSCHER und Dr. GUSTAV SCHACHERL. Wien. JOSEF SAFAR. 1895.

Das Werkchen enthält in alphabetischer Reihenfolge die Reaktionen zur Prüfung der in der österreichischen Pharmacopoe angeführten officinellen Stoffe und Präparate. Die Reaktionen sind tabellarisch angeordnet und sehr übersichtlich. Ohne Zweifel wird das handliche Büchlein, das vom Verleger gut ausgestattet ist, bei den mit der Prüfung officineller Präparate betrauten Pharmazeuten Anklang finden.

*Richard Lorenz.*

**Jahrbuch der Elektrochemie.** Berichte über die Fortschritte des Jahres 1894. Im wissenschaftlichen Teile bearbeitet von W. NERNST, im technischen Teile bearbeitet von W. BORCHERS. 1. Jahrgang. Halle a. S. W. KNAPP. 1895.

Die Begründung eines Jahrbuches der Elektrochemie, welches sowohl die Fortschritte auf wissenschaftlichem, sowie diejenigen auf technischem Gebiete umfaßt, ist mit großer Freude zu begrüßen, zumal wenn sie von zwei Autoren ausgeht, die, jeder in seinem Fache, dazu berufen sind, den für ein solches Jahrbuch notwendigen kritischen Maßstab an die erschienene Literatur anlegen zu können.

Andernfalls würde ein solches Jahrbuch rein kompilatorisch sein, einen großen Umfang annehmen und dem Leser die wirklichen Fortschritte auf dem behandelten Gebiete doch nur unvollkommen vor Augen führen. Das vorliegende Buch, kann aber bei aller Gründlichkeit und Ausführlichkeit doch im Zusammenhange gelesen werden, ein Vorzug, der nicht hoch genug anzuschlagen ist, namentlich wo es sich sowohl wissenschaftlich wie technisch um einen so jungen Zweig des Wissens und Könnens handelt, wie der hier besprochene ist. Eine fachgemäße Leitung durch die Fülle der Literatur ist sehr angenehm und erwünscht. Das Unternehmen ist somit als ein glückliches zu bezeichnen, es wird sich das Jahrbuch der Elektrochemie infolge dieser seiner Eigenschaften schon jetzt manchen Freund erworben haben. Hoffentlich bringen die beiden Autoren den für 1895 bestimmten Band recht bald heraus.

*Rich. Lorenz.*

**Einleitung in das Studium der Chemie** von IRA REMSEN. Autorisierte deutsche Ausgabe, bearbeitet von KARL SEUBERT. Zweite Auflage. Tübingen 1895. LAUPP'sche Buchhandlung.

Seubert hat es abermals unternommen das treffliche Werk IRA REMSEN'S dem deutschen Publikum zugänglich zu machen. Er benutzte, wie in der Vorrede angegeben, hierzu die dritte Auflage des Originalwerkes (New-York 1893) mit ihren Ergänzungen und Änderungen gegen die vorhergehenden Auflagen.

Dafs der Engländer und Amerikaner ein eminentes Talent besitzt, wissenschaftliche Dinge in elementarer und einfacher Weise auszudrücken und vorzutragen ist niemanden zweifelhaft, der für eine derartige Literatur Interesse besitzt und sich Kenntnisse darüber angeeignet hat. Die Lehrbücher nach denen in den Colleges und an den Vorkursen der Universitäten die verschiedensten Zweige des Wissens unterrichtet werden, unterscheiden sich meist sehr vorteilhaft von den durchschnittlichen Produkten unserer deutschen pädagogischen Weisheit. Man pflegt zu sagen, dafs die englische Sprache solcher Darstellungsweise eines Gegenstandes zu Hülfe kommt, da in derselben die Abstrakta nicht so oft vorkommen wie im deutschen, wobei freilich die klare auf die Sache gerichtete positive Denkweise der englisch sprechenden Männer aufser Acht gelassen ist, welche ihre Sprache schaffen. So ist, meiner Meinung nach, die oben citierte Einleitung in das Studium der Chemie von IRA REMSEN ein Muster einer solchen Leistung, die mit Recht schon mehrere Auflagen erlebt hat, und ich erlaube mir jeden dem daran gelegen ist, dafs unsere Wissenschaft dem Anfänger wesentlich als Thatsachenlehre vorgetragen wird, und der die Überzeugung hat, dafs die Achtung vor der Thatsache das erste Erziehungsprodukt des Unterrichts sein sollte, besonders auf dieses Buch aufmerksam zu machen. In diesem stellt sich der Verf. dem Schüler gegenüber von vornherein auf den Standpunkt und theilt ihm denselben auch mit, dafs zur Erlernung einer Wissenschaft, wie die Chemie, der Jünger nicht durch Aufstellung von Gebietsabgränzungen, Begriffsentwicklungen, Annahmen und dergl. befähigt werden wird, dafs er sich vielmehr mit einer gewissen Menge von Experimenten und Erscheinungen vertraut machen müfste, bevor er etwas verstehen könne. Diese sind nun in äufserst geschickter Weise angeordnet und beschrieben, und wie der Vortragende dem Schüler deutlich zu erkennen giebt so ausgewählt, dafs das allgemein-begriffliche was zu lernen ist möglichst ohne Umwege daraus gewonnen werden kann, ohne dafs es nicht andererseits noch zahllose andere Experimente und Erscheinungen gäbe, welche die Facta um deren Erklärung es sich in der Chemie handelt noch umständlich erhärten und bezeugen würden.

Bei der Erklärung über Thatsachen, hinwiederum, bei der Auseinandersetzung der chemischen Theorien und Hypothesen verfährt der Verf. mit derselben Umsicht. Er setzt dem Schüler auseinander, dafs diese das Produkt einer umfassenden Einzelkenntnis, einer enormen Beherrschung des Stoffes durch geniale Männer sind, während er ihm andererseits das Recht einräumt sie in ihren Grundzügen kennen zu lernen und deren Macht an den vorgetragenen Beispielen zu erproben. So werden sie ihm auch nicht als etwas nur durch eine Art von „höherer komplizierter, sehr subtiler Denkweise“ zu erringendes hingestellt, vielmehr müssen sie ihm auf solche Weise gleich als etwas einfaches, einleuchtendes, wenn auch großes erscheinen. Ich verweise diesbezüglich besonders auf den Abschnitt „Hypothese und Theorie“.

So ist das vorliegende Werk weder ein kompilatorisches, noch dogmatisches, noch historisches, es erfüllt seinen Zweck, den Anfänger in das Studium der Chemie einzuleiten.

Sehr empfehlenswert ist es auch das Vorwort der Originalausgabe zu lesen, welches der Übersetzer und Bearbeiter fast vollständig der deutschen Ausgabe beigegeben hat. Hier begründet der Autor seinen Unterrichtsplan, es seien einige Auszüge daraus hier angeführt: „Statt möglichst viele Einzelheiten zu bringen, habe ich mich auf eine geringere Stoffmenge beschränkt . . . doch war ich sorgfältig bemüht, diejenigen Körper und Erscheinungen auszuwählen, welche am geeignetsten erscheinen einen Einblick in das Wesen chemischer Vorgänge zu gewähren. In der Regel läßt man dem Verstande des Schülers nicht die Zeit, bei einem Gegenstande zu verweilen und mit demselben wirklich bekannt zu werden, sondern er wird immer weiter gejagt und endlich, in dem Bestreben alles dargebotene zu erfassen, verwirrt. . . . Zwei Fehler sind es die beim chemischen Unterricht vorwiegend begangen werden. Einmal werden die tiefsten Theorien . . . häufig schon abgehandelt, ehe noch der Schüler die erforderliche Vorbereitung erlangt hat; . . . sodann läßt man dem Schüler Versuche anstellen, ohne ihm klar zu machen, weshalb sie ausgeführt werden und was sie lehren sollen. . . . Nun sollte aber das Ziel eines jeden wissenschaftlichen Unterrichts in erster Linie die Ausbildung und Angewöhnung einer wissenschaftlichen Art des Denkens sein. Dies kann weder durch ein ausschließliches Studium der Theorien, noch durch planloses Experimentieren erreicht werden, sondern nur durch systematisches Studium der Erscheinungen und eine klare Einsicht in ihrem Zusammenhang mit den Theorien“.

Möchte das Buch auch in dieser neuen Auflage nicht bloß eine verdiente Anerkennung behalten, vielmehr sich immer neue und neue Freunde erwerben. Dem Anfänger wird es ein gutes Lehrmittel sein, dem schon etwas Vorgeschnittenen eine angenehme Lektüre, dem Dozenten, der die „Einleitung in die Chemie“ zu lesen hat aber ein sicherer Ratgeber. Besonders dringend möchte ich es aber unseren deutschen Lehrern empfehlen. Ich wundere mich, daß es nicht längst an sämtlichen Gymnasien, Realschulen und anderen höheren Schulen als das einzig richtige Lehrbuch anerkannt und eingeführt worden ist.

*Richard Lorenz.*

**Elektrometallurgie.** Die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes von Dr. W. BORCHERS. Zweite, vermehrte und völlig umgearbeitete Auflage. Mit 188 Text-Abbildungen. Braunschweig. HARALD BRUEN. 1896.

Das Buch hat sich bereits in der vor vier Jahren erschienenen Auflage soviel Freunde erworben, daß es kaum nötig scheint der nunmehr vollständig vorliegenden zweiten Auflage ein empfehlendes Wort mit auf den Weg zu geben. Die seither von Wissenschaft und Technik errungenen Fortschritte sind natürlich in eingehendster Weise berücksichtigt worden, auch erwähnt es der Verf. als einen für sein Werk bedeutend förderlichen Umstand, daß er jetzt nicht mehr wie vor vier Jahren durch kontraktliche Verpflichtungen oder persönliche Rücksichten in seinen Veröffentlichungen beschränkt war. Das Buch bringt in den nach den einzelnen Metallen gegliederten Abschnitten kurze Be-



sprechungen über die gebräuchlichen Gewinnungsmethoden derselben im allgemeinen, an die sich dann eine eingehendere Darstellung der elektrometallurgischen Arbeitsverfahren anschließt. Theoretischen Erörterungen wird nur wenig Raum gegeben; bei der großen Menge der heute grade auf dem Gebiete der Elektrochemie vorhandenen wirklich guten Lehr- und Handbücher lag dazu ja auch keine Veranlassung vor. Desto ausführlicher ist eine technische Seite der Elektrometallurgie behandelt. Zahlreiche bis ins einzelne durchgeführte Kostenberechnungen zeigen, daß Theorie und Praxis häufig nicht so ganz Hand in Hand gehen. Besonders hervorgehoben zu werden verdient auch noch die treffliche und elegante Ausstattung, welche die Braun'sche Verlagsbuchhandlung dem Werke gegeben hat. Die zahlreichen und guten Holzschnitte erleichtern das Verständnis ungemein und heben die Anschaulichkeit der Darstellung in dankenswerter Weise.

*M. Roloff.*

**Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge**, herausgegeben von Prof. Dr. F. AHRENS. I. Band. 1. Heft: **Die Metallkarbide und ihre Verwendung**, von Prof. Dr. F. AHRENS. Mit 5 Abbildungen. Stuttgart 1896, F. ENKE.

Die Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, deren 1. Heft hier vorliegt, hat es sich zur Aufgabe gestellt, die Fortschritte der Chemie in Form von zusammenfassenden Aufsätzen zu bringen, die entweder wirklich als Vorträge gehalten wurden, oder nach Art solcher abgefaßt sind. Interessante wissenschaftliche Tagesfragen, neue Körpergruppen, neue Verfahren und Arbeitsmethoden der Technik, werden so in bequemer Weise dem Verständnis näher gerückt. Eine Anzahl von Fachgenossen stützt das neue Unternehmen durch Zusicherung von Beiträgen, die nach dem, was sie uns versprechen, in der That das Unternehmen zu einem gediegenen gestalten würden. Die „Sammlung“ erscheint in Heften von 2—3 Bogen Großoktav. 12 Hefte bilden einen Band. Es soll jährlich mindestens ein Band zur Ausgabe gelangen.

Das vorliegende Heft enthält eine sehr hübsche Zusammenstellung der Arbeiten und Litteratur über die Metallkarbide, die sehr übersichtlich und angenehm geschrieben ist, bei gleichzeitiger Gründlichkeit der Bearbeitung. Es ist wirklich sehr nützlich und bequem, ein bestimmtes Kapitel der Chemie in so übersichtlicher Form besitzen und genießen zu können. *Rich. Lorenz.*

**TIEMANN-GÄRTNER's Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer**, bearbeitet von Dr. G. WALTHER und Prof. Dr. A. GÄRTNER. 4. Auflage. Mit 40 Holzschnitten und 10 chromolithographischen Tafeln. Braunschweig 1895, FR. VIEWEG und Sohn. Geh. 24 Mk., geb. 26 Mk.

Die Bearbeitung des chemischen Teiles rührt von Dr. WALTER-Freiburg i. B., die des mikroskopisch-bakteriologischen Teiles von Prof. GÄRTNER-Jena her. Das treffliche Buch ist in der vorliegenden Auflage zu einem vollständigen Handbuch für die gesamte Wasseranalyse erweitert, und bringt den weitläufigen Stoff in übersichtlicher Weise zur Darstellung. Es enthält in dem chemisch-physikalischen Teil die bis ins Detail geschilderte Beschreibung der natürlichen Wässer, ihre Bestandteile und ihre Beziehung zu den verschiedenen Einflüssen, wie des Bodens, die Quellen und Ursachen der Verunreinigungen, sowie die eingehendste Schilderung der Untersuchungsmethoden.

Der Beschaffenheit der hierzu notwendigen Reagenzien ist ebenfalls ein besonderes Kapitel gewidmet. In gleicher Ausführlichkeit und sachgemäßer Anordnung ist der zweite, mikroskopisch-bakteriologische Teil bewältigt.

Die berühmte Verlagsbuchhandlung hat der Ausstattung des Werkes ihre volle Aufmerksamkeit zugewendet, insbesondere sind die 10 chromolithographischen Tafeln von ganz außerordentlicher Schönheit und Klarheit.

Ohne Zweifel wird sich das Werk, wie bisher, eines ausgezeichneten Rufes und vielfacher Benutzung erfreuen.

*Richard Lorenz.*

**Handbuch der Mineralchemie**, von C. F. RAMMELSBURG. 2. Supplement zur 2. Auflage. Leipzig 1895, WILHELM ENGELMANN.

Die zahlreichen seit dem Erscheinen des Ergänzungsheftes im Jahre 1886 zu dem berühmten „Handbuche der Mineralchemie“ desselben Verfassers erschienenen neuen Arbeiten im Gebiete der Mineralchemie, sind gesammelt und mitgeteilt. Überall geht der Verf. kritisch an die Verarbeitung des Analysematerials heran, denn „es ist ganz verwerflich, aus einer einzelnen Analyse die Zusammensetzung eines Minerals abzuleiten; nur vergleichende Analysen von verschiedenen Abänderungen gestatten einen brauchbaren Schluss. Nie dürfen die morphologischen und physikalischen Charaktere — die Art des Vorkommens — bei der Beurteilung der Analyse außer acht bleiben.“ Eine eingehende Besprechung des Werkes ist unnötig, es genüge der Ausdruck der Freude über das Erscheinen dieses Ergänzungsbandes aus der Feder des Altmeisters der Mineralchemie.

*Richard Lorenz.*

**Anorganische Chemie**, von F. KRAFFT. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig und Wien 1896, FRANZ DEUTICKE.

Das Lehrbuch der anorganischen Chemie von F. KRAFFT hat sich, wie ich aus Erfahrung berichten kann, namentlich unter den Studierenden so viele Freunde erworben, daß nunmehr die 2. Auflage notwendig geworden ist. In dem rein anorganischen Teile ist dasselbe auch als ein ganz treffliches Werk zu bezeichnen. Beschreibung und Charakteristik der Elemente und Verbindungen sind klar, präzise und mit angemessener Ausführlichkeit gehalten. Abbildung und Erklärung der einschlägigen Experimente sind deutlich und faßlich geraten. Unflüchtig tritt uns in den beschreibenden Teilen des Buches eine wirklich anorganische Auffassung des Gegenstandes entgegen: Eine solche berührt mich bei Lehrbüchern der anorganischen Chemie immer angenehm, denn es ist wirklich nicht einerlei, ob der Autor eines solchen Buches die anorganischen Probleme mit all ihren Komplikationen und Schwierigkeiten im Kopfe hat oder nicht.

Die Stellung des Buches zu den physikalisch-chemischen Problemen und Lehren wird an einer anderen Stelle dieser Zeitschrift besprochen.

*Richard Lorenz.*

**Geschichte der Explosivstoffe**, von S. J. ROMOCKI.

I. Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit, mit einer Einführung von Dr. MAX JAHNS. Berlin 1895, ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT).

II. Die rauchschwächen Pulver in ihrer Entwicklung bis zur Gegenwart. Berlin 1896, ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT).

Es ist ein schönes Zeichen unserer Zeit, daß jetzt auch auf unseren Gebieten der historische Sinn wieder festeren Fuß faßt, der eine zeitlang fast ganz abhanden gekommen war. Die beiden vorliegenden Bände sind ein Beweis dafür. Die Geschichte der Explosivstoffe wird hier von ihren Ursprüngen bis in die Gegenwart hinein verfolgt. Ein umfangreiches altes Quellenmaterial ist aufgestöbert und verarbeitet. Mit dem höchsten Interesse verfolgen wir die genauen, durch Citate belegten und mit dem Wiederabdruck jahrhundert alter Abbildungen erläuterten Beschreibungen der Kriegskunst und Sprengtechnik früherer Zeiten. Und wie es so oft bei derartigen Forschungen geht, wir finden die Ansätze zu vielen uns als sehr modern erscheinenden Fortschritten bereits in fernen Jahrhunderten deutlich vorgezeichnet. Wie interessant ist es z. B. schon im 17. Jahrhundert, das Torpedowesen, ja sogar mit „Zeitzündung“ als eine wohlausgebildete Kunst anzutreffen; oder wenn das Rezept zur Bereitung eines „modernen“ Nitroexplosivstoffes aus Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Teeröl aus dem 15. Jahrhundert unserem staunenden Auge im Originaltext vorgeführt wird!

Möge das mit bewunderungswertem Fleiße gearbeitete Buch, dessen gelehrter Inhalt sich leicht und glatt, ja wie zur Unterhaltung lesen läßt, allen Freunden der Geschichte der Chemie auf das allerwärmste empfohlen sein.

*Richard Lorenz.*

**Handbuch der qualitativen chemischen Analyse anorganischer und organischer Verbindungen**, von A. CLASSEN. 5. Aufl. Stuttgart 1896, FERDINAND ENKE.

Die vorliegende Auflage unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, daß in den „Vorübungen zur chemischen Analyse“ die Metalle nach Gruppen geordnet sind, was als eine sehr glückliche Neuerung bezeichnet werden muß. Im übrigen wird der reichhaltige und wohlgeordnete Inhalt des Buches, wie bisher, vielen Jüngern der Chemie eine passende Grundlage ihres Wissens werden können.

*Richard Lorenz.*

**Die Spektralanalyse**, von Dr. JOHN LANDAUER. Mit 44 Holzschnitten und einer Spektraltafel. Braunschweig 1896, FR. VIEWEG und Sohn. 4 Mk.

Das vorliegende Buch ist im wesentlichen ein Abdruck des in FEHLING'S Handwörterbuch erschienenen Artikels über Spektralanalyse, und enthält eine sehr brauchbare und empfehlenswerte Zusammenstellung der einschlägigen Kenntnisse und Litteratur. Für besonders wertvoll halte ich die ausführlichen Angaben über die Technik der auszuführenden spektroskopischen Reaktionen, sowie die Zusammenstellung der Spektre der einzelnen Elemente und Verbindungen in alphabetischer Anordnung.

*Richard Lorenz.*



## Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd.<sup>1</sup>

Von  
OT. ŠULC.

Es ist beinahe ein Jahrhundert bekannt, daß sich bei der Elektrolyse einer Lösung von salpetersaurem Silber zwischen Platinelektroden die Anode mit einem beinahe schwarzen Überzuge belegt, der meistens als Silbersuperoxyd betrachtet wird, als entspreche er der einfachen Formel  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Übrigens pflegt man sich um denselben, namentlich bei den physikalischen Messungen der Intensität des galvanischen Stromes mittelst Silbervoltmeter, wenig zu kümmern, ja man strebt sogar, die Bildung desselben auf ein Minimum zu reduzieren und seinen eventuell störenden Einfluß auf die Wägung des auf der Kathode niedergeschlagenen Silbers womöglich zu beseitigen.

Die Chemiker haben sich zwar einigemal mit dem zu besprechenden Superoxyde beschäftigt, doch sind sie nicht zu einem übereinstimmenden Endresultate gekommen, wie aus der betreffenden Litteratur<sup>2</sup> klar ersichtlich ist. Nachdem FISCHER zuerst beobachtet hat, daß die Substanz immer Stickstoff enthält, war das Resultat der Analyse von WALLQUIST, als hätte man mit bloßem Silbersuperoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zu thun, in Frage gestellt und es gewann an Interesse, zu bestimmen, auf welche Weise der Stickstoff in der Substanz zugegen ist, ob chemisch gebunden oder vielleicht nur mechanisch, aus dem Elektrolyten stammend eingeschlossen.

Nun haben die bisher ausgeführten Analysen, deren Hauptresultate hier Platz finden sollen, keinen Einklang erzielt, so daß man überhaupt im Unklaren ist, ob die verschiedenen Beobachter

<sup>1</sup> Vorgelegt der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag am 6. Dezember 1895.

<sup>2</sup> Die Litteratur findet sich beinahe vollständig zusammengestellt im FEHLING, *Handwörterbuch der Chemie*, 6, 709. Artikel: Silberhyperoxyd.

eine und dieselbe Substanz analysiert haben, um so mehr, als sie auch verschiedene Formeln für dieselbe aufstellen:

Beobachter	Formel	Erfordert	
		% Ag	% N
WALLQUIST	$\text{Ag}_3\text{O}_2$	87.09	—
FISCHER	$\text{Ag}_4\text{O}_5 \cdot \text{AgNO}_3$	79.16	2.06
FISCHER	$2\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	79.05	2.06
MAHLA	$5\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	81.14	1.78
BERTHELOT	$4\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	76.42	1.99
HAMPE	$(\text{AgO})_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	71.50	4.56

Da einerseits aus den betreffenden Litteraturangaben hervorgeht, daß die angeführten Beobachter sich ziemlich starker Ströme bedienten, da andererseits V. NOVÁK, Assistent am physikalischen Institute in Prag, gezeigt hat,<sup>1</sup> daß unter Anwendung kleiner Stromstärken eine ziemlich beständige prachtvoll krystallisierende Verbindung sich bereiten läßt, habe ich mich bemüht, die Frage zu lösen, ob unter strengem Einhalten derselben Versuchsbedingungen immer eine und dieselbe Substanz von demselben Silber- und Stickstoffgehalt zu bekommen ist und die Zusammensetzung derselben zu bestimmen.

Die Versuchsanordnung war nun die folgende: Das Voltameter bestand aus einem Platintiegel von 25 ccm bis 40 ccm Inhalt, der als Kathode diente. Als Anode benutzte ich ein dünnes, in die Form eines Kammes zerschnittenes und dann zusammengewickelter Platinblech, welches in die 15%ige Silbernitratlösung, die sich im Tiegel befand, in der Mitte von oben eintauchte. Diese Form der Anode hat sich gut bewährt, da es sich ergab, daß sich an den scharfen Kanten des Bleches schöne und gut anhaftende Krystalle bildeten. Es wurden nun drei bis fünf solche Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet, wo die Stromstärke im Maximum 0.06 Amp. betrug, und die Stromdichte an der Kathode sich im Maximum zu 0.0033 Amp. cm<sup>2</sup> berechnete. Als Stromquelle diente eine Batterie von Daniellelementen, zur Messung der Intensität eine kleine Tangentenbussole. Die Elektrolyse wurde 3 bis 4 Stunden lang im Gange gelassen. In dieser Zeit bildete sich im Elektro-

<sup>1</sup> Abhandlungen der Böhm. Akademie der Wissenschaften zu Prag 1892. Klasse II. No. 21.

lyten eine solche Menge (ungefähr 4%) von freier Salpetersäure, daß sich das ausgeschiedene Silbersuperoxyd in derselben bei fortgesetzter Elektrolyse lösen würde. Deswegen mußte nach dieser Zeit die Lösung von Silbernitrat im Tiegel erneuert werden. Nachdem nun die Elektrolyse nochmals 3 bis 4 Stunden fortgesetzt war, wurde das gebildete krystallinische Silbersuperoxyd von den Anoden, die herausgenommen und unter Wasser getaucht waren, mittels eines scharfen Glasstabes getrennt und dann durch Dekantation aus einer Glasschale mit Wasser so lange gewaschen, bis sich das abfließende Wasser mit Salzsäure nicht trübte, was nach einer kurzen Zeit erfolgte. Diesem Moment wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da die früheren Forscher meist angeben, daß sich das Silbersuperoxyd durch Wasser unter Sauerstoffabgabe schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, indem Silbernitrat in Lösung übergeht, so daß es sich gar nicht oder nur schwer und nach langer Zeit auswaschen läßt. Es zeigte sich jedoch, daß sich durch die oben angeführten Versuchsbedingungen eine gut auszuwaschende und ziemlich beständige Verbindung erhalten läßt. Schliesslich wurde das Superoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Exsiccatoren über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von 5 Voltametern pro Arbeitstag ca. 3 g Superoxyd.

#### Eigenschaften des Silbersuperoxyds.

Das auf die oben angeführte Weise dargestellte Silbersuperoxyd bildet gut ausgebildete, prachtvoll metallglänzende, beinahe schwarze Oktaëder, deren Flächen oft treppenartige Vertiefungen zeigen. Diese Oktaëder sind nie nach einer gemeinschaftlichen Axe zu prismatischen Gestalten gruppiert, wie das hauptsächlich MAHLA<sup>1</sup> beobachtet hat. Dieser Umstand läßt vermuten, daß man unter Anwendung schwacher Ströme und kleiner Stromdichten ein bestimmtes, gut charakterisiertes und, wie erwähnt, ziemlich beständiges Individuum erhalten kann, das, den weiter unten angeführten Analysen gemäß, eine konstante Zusammensetzung besitzt. Die verschiedenen analytischen Resultate, zu denen die früheren Beobachter gelangten, sind vermutlich dadurch verursacht, daß sie unter Anwendung verhältnismäßig starker Ströme die prismatische Gestalt, analog wie MAHLA, erhalten haben,

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 83, 289.

welche sich, indem sie durch Wasser Zersetzung leidet, so schwer auswaschen läßt.

Das aus einzelnen Oktaëdern bestehende Superoxyd zeigte bei einer einzigen Bestimmung das spezifische Gewicht  $S = 5.65 \text{ g cm}^3$ , während MAHLA  $5.47 \text{ g cm}^3$  für sein Präparat gefunden hat.

Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft recht beständig. Erst nach mehreren Monaten fangen die Flächen an Glanz zu verlieren an, indem sie zuerst Farben dünner Blättchen zeigen, um schliesslich in graue nichtglänzende Stückchen zu zerfallen. Es ist das unzweifelhaft eine langsame Zersetzung, welche sich in solchen alten Präparaten durch Ansteigen des Silbergehaltes wahrnehmen läßt. Temperaturerhöhung beschleunigt die Zersetzung. Erhitzt man schnell, jedoch vorsichtig, das Silbersuperoxyd, so findet bald eine lebhafte Zersetzung statt unter zischendem Geräusch und wirbelnden Bewegungen, indem die Krystalle in ein dunkelbraunes, voluminöses Pulver zerfallen. Es ist dies das erste Zersetzungsstadium, bei welchem Sauerstoff entweicht. Um die lebhafte Zersetzung beobachten und deren Temperatur bestimmen zu können, muß man, wie gesagt, schnell erwärmen, indem sich bei langsamer Steigerung der Temperatur die Zersetzung langsam und nicht scharf bei einem bestimmten Punkte vollzieht. Es wurden daher bei den Versuchen Proben der Substanz in Kapillarröhrchen eingeschlossen und in ein auf bestimmte Temperatur vorgewärmtes Bad von geschmolzenem Wood'schen Metall eingetaucht. Als mittlere Temperatur für das erste Zersetzungsstadium wurde ermittelt:

Superoxyd, krystallinisch	155°.
Superoxyd, gepulvert	162°.

Bei einer Temperatur unweit der anfangenden Rotglühhitze findet eine vollständige Zersetzung des Superoxyds statt, indem zuerst rote Dämpfe entweichen und zuletzt metallisches Silber zurückbleibt.

Wasser greift bei gewöhnlicher Temperatur das Silbersuperoxyd wenig an; erst nach längerem Stehen von Wasser über Superoxyd geht etwas Silbernitrat in Lösung, es scheint jedoch, daß sich auf solche Weise die Zerlegung nicht vollständig ausführen läßt, denn auch solche Präparate, die sehr lange unter Wasser standen, zeigten beim Erhitzen rote Dämpfe von Stickstoffoxyden. Siedendes Wasser wirkt schneller. Nach  $1\frac{1}{2}$  tägigem Kochen hat sich an den Wänden des Gefäßes Silberspiegel abgeschieden.

Auch Alkohol wirkt in der Siedehitze zersetzend. Es bildet sich dabei Aldehyd, das mittels Fuchsin und schwefliger Säure nachgewiesen wurde. Der Metallspiegel, der dabei zugleich auftritt, ist besonders schön, wenn man dem Alkohol etwas Ammoniak zusetzt.

Sonst verhält sich das Superoxyd in chemischer Hinsicht wie von den früheren Forschern übereinstimmend geschildert wird. Es äufert sich seine oxydierende Wirkung besonders in den Reaktionen mit Oxalsäure und mit Ammoniak. Oxalsäure zerlegt es vollständig unter Kohlensäureentwicklung, in Ammoniak löst es sich unter Entwicklung von Stickstoffgas. In Salpetersäure löst es sich mit dunkelrotbrauner Farbe, in Schwefelsäure mit schmutzigrüner Farbe. Beide Farben sind nicht beständig, indem die Lösungen durch Verdünnen, durch Erwärmen sowie auch durch bloßes längeres stehen an der Luft entfärbt werden.

#### Analyse von Silbersuperoxyd.

Als das bequemste Kriterium, ob unter denselben Versuchsanordnungen eine immer konstant zusammengesetzte Substanz sich bildet, wurde die Ermittlung des gesamten Silbergehaltes gewählt, da sich dieselbe sehr einfach durch bloßes vorsichtiges Glühen bewerkstelligen liefs.

Es ergaben zu verschiedenen Zeiten dargestellte Präparate immer einen und denselben Silbergehalt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Superoxyd g	Silber g	% Ag
0.3308	0.2646	79.79
0.4115	0.3292	80.00
0.1481	0.1184	79.95
0.1642	0.1312	79.89
0.5693	0.4545	79.84

Mittel 79.93

Zur Kontrolle wurde zweimal das Silber als Silberchlorid bestimmt:

Superoxyd g	Chlorsilber g	% Ag
0.4205	0.4455	79.95
0.4990	0.5295	79.81
Mittel		79.87

Als Mittel von beiden Versuchsreihen kann man  $\text{Ag} = 79.90\%$  annehmen. Wie ersichtlich, ergab sich ein konstanter Silbergehalt der Verbindungen. Die Abweichungen vom Mittelwerte liegen innerhalb der Versuchsfehler. Ein zwei Jahre aufbewahrtes Präparat zeigte einen Silbergehalt von  $81.1\%$ .

Es wurde weiter der Gewichtsverlust der Substanz bei dem ersten Zersetzungsstadium ermittelt, und daraus zugleich unter Annahme des gefundenen ursprünglichen Silbergehaltes der Verbindung ( $79.90\%$  Ag) der Silbergehalt des Rückstandes berechnet:

Substanz in g	Gewichtsverlust		Silbergehalt des Rückstandes in %
	absolut in g	in %	
0.2239	0.0180	8.04	86.89
0.2489	0.0186	7.47	86.34
0.3459	0.0265	7.66	86.52
0.4635	0.0346	7.44	86.34
	Mittel	7.60	86.47

Die zuletzt angeführten Mittelwerte wurden in der Weise abgeleitet, daß der ersten Analyse gegenüber den anderen nur ein halbes Gewicht beigelegt wird.

Der Gewichtsverlust von  $7.60\%$  bei dem ersten Zersetzungsstadium wurde als durch Sauerstoffentweichung verursacht betrachtet. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch direkte Versuche, bei denen der Sauerstoff in Gasform gemessen wurde, kontrolliert. Zu diesem Zwecke wurde ein Porzellanschiffchen mit Silbersuperoxyd in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre gebracht, die Luft aus der Röhre durch Kohlenstoffdioxyd, das aus einer bei dem geschlossenen Ende sich befindliche Schicht von Mangankarbonat entwickelt wurde, vollständig verdrängt, dann das Superoxyd bis zum ersten Zersetzungsstadium vorsichtig erhitzt, wobei das entweichende Gas in einer kalibrierten Röhre über Natronlauge aufgefangen wurde, und die letzten Spuren des Gases wieder durch Kohlenstoffdioxydstrom in die Röhre getrieben wurden. Das gesammelte Gas wurde in eine andere Röhre — jetzt über Quecksilber — übergeführt und jetzt mit Kalipyrogallat absorbiert. Es erfolgte eine beinahe vollständige Absorption bis auf einen kleinen Rest, der als von Luft herrührend, wegen der sehr schwer zu erzielenden

Verdrängung der Luft aus dem Apparate, betrachtet wurde. Zwei so angestellte Versuche ergaben folgende Werte:

Superoxyd g	Gasvolumen ccm	Druck (red.) cm	Temperatur Grad	Sauerstoff %
0.6258	38.38	74.16	21.7	7.78
0.6969	43.30	74.15	23.0	7.79

Da sich nun innerhalb der zu erwartenden Versuchsfehler derselbe Wert auf gasometrischem Wege ergab, als durch Gewichts-differenz gefunden war, muß man schliessen, daß die Verbindung kein Krystallwasser, wie einige frühere Forscher angegeben haben, enthält, sondern, daß der ganze Gewichtsverlust beim ersten Zer-setzungsstadium durch Sauerstoffabgabe bedingt ist.

Der Stickstoffgehalt des Superoxyds wurde nach der Art der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt. Drei Versuche ergaben:

Superoxyd g	Gasvolumen ccm	Druck (red.) cm	Temperatur Grad	Stickstoff %
0.7695	8.70	74.85	19.0	1.28
0.7902	9.50	74.80	18.2	1.37
1.3286	15.00	74.96	20.0	1.25

Mittel 1.30

Eine Kontrollbestimmung konnte in der Weise ausgeführt werden, daß man in dem zerlegten Rückstande nach dem ersten Zer-setzungsstadium das Silber, das sich durch heißes Wasser daraus extrahieren liefs, als Silberchlorid bestimmte, und daraus den Stick-stoffgehalt der ursprünglichen Substanz berechnete unter der Vor-aussetzung, daß in dem Rückstand eine Mischung oder Verbindung von Silberoxyd mit Silbernitrat vorliegt.

Es wurde erhalten:

Substanz (Rückstand) g	Silberchlorid g	Silber im Rückstand als AgNO <sub>3</sub> %	Stickstoff in Superoxyd %
0.8868	0.1459	12.35	1.48
1.0029	0.1716	12.88	1.54
		Mittel 12.61	1.51

Als endgültigen Mittelwert für den Stickstoffgehalt des Silber-superoxydes kann man demnach annehmen  $N = 1.40\%$ .

Die bisher angeführten analytischen Resultate lassen sich gut durch die Formel  $Ag_7NO_{11}$  darstellen, denn es kann kein Zweifel vorliegen, daß sich unter den anfangs angegebenen Versuchsbedingungen eine Substanz von immer demselben Stickstoffgehalt — von der Art und Weise der Bindung des Stickstoffatoms einseitigen abgesehen — bildet, also die Aufstellung einer Formel zuläßt. Man hat nun:

	Versuch:	$Ag_7NO_{11}$ :
Silber	79.90 %	79.90 %
Stickstoff	1.40 %	1.49 %

Nimmt man für die Sauerstoffabgabe bei dem ersten Zersetzungsstadium den Mittelwert von den Zahlen  $7.60\%$  und  $7.78\%$ , also  $O = 7.69\%$ , so stimmt dieser Wert mit einem Verlust von  $4\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff, wofür die obige Formel die Zahl  $7.61\%$  liefert. Dieser Umstand möchte zur Verdoppelung der aufgestellten Formel führen. Sehr wahrscheinlich jedoch ist auch die Deutung, daß der Verlust thatsächlich fünf Atome Sauerstoff beträgt, — wobei die Schwierigkeit des Erkennens des beendigten Zersetzungsstadium die Differenz zwischen Analyse und Formel leicht erklären läßt —, so daß der teilweise zersetzte Rückstand der empirischen Formel  $Ag_7NO_6$ , oder dem Verhältnisse  $3Ag_2O \cdot AgNO_3$  entspricht, was auch durch direkte Analyse eine Bestätigung findet.

So ergab sich einerseits der mittlere Silbergehalt des Rückstandes, wie schon angeführt, zu  $86.47\%$ , und bei einer direkten Bestimmung des gesamten Silbers als Chlorsilber wurde die Zahl  $86.52\%$  Ag erhalten. Andererseits wurde das Silber, welches an Salpetersäure gebunden ist, bestimmt, dessen prozentuale Menge, wie schon angeführt, im Mittel  $12.61\%$  beträgt. Die gefundenen Verhältnisse genügen annähernd der oben aufgestellten Formel:

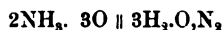
	Analyse:	$3Ag_2O \cdot AgNO_3$ :
Silber total	86.52 %	87.28 %
Silber als $AgNO_3$	12.61 %	12.49 %

Nach vollständiger Zersetzung des Rückstandes mit heißem Wasser muß also Silberoxyd  $Ag_2O$  von  $93.07\%$  Silbergehalt zurückbleiben. Die Analyse bestätigte es völlig, indem  $93.16\%$  Silber erhalten wurde.

Nach allen bisher angeführten Versuchen sind die Verhältnisse der empirischen Zusammensetzung dieses Silberoxyds im großen



und ganzen aufgeklärt; die Frage jedoch nach der wahren Konfiguration desselben muß noch dahingestellt werden. Einen Hinweis zur Lösung derselben hat man wahrscheinlich in der Ammoniakzersetzung durch Silbersuperoxyd, welche sich natürlich nach dem Schema



vollzieht. Es gelang, diese Reaktion quantitativ zu verfolgen, indem in einem besonderen Apparate Stickstoff gasometrisch gemessen wurde. Im Mittel aus drei Versuchen betrug die Stickstoffmenge 2.80 % der angewandten Superoxydmenge. Es tritt also eine Molekel des Superoxyds mit zwei Molekeln Ammoniak in Reaktion, und da die zwei Molekel Ammoniak drei Atome Sauerstoff zur Oxydation erfordern, so sieht man, daß die Superoxydmolekel dabei drei Atome Sauerstoff verliert.

Andere Versuche über Oxydation der Oxalsäure durch Silbersuperoxyd ergaben Werte, die zur Annahme führen, daß sich drei bis vier Atome Sauerstoff an der Reaktion beteiligen. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, doch lassen sie mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten, daß in der Superoxydmolekel Sauerstoff von zweierlei Bindung vorkommt, denn es entweichen bei dem ersten Zersetzungsstadium durch Temperaturerhöhung wahrscheinlich 5 Atome Sauerstoff, wogegen sich an der Reaktion mit Ammoniak und vielleicht auch der mit Oxalsäure nur 3 Atome beteiligen. Abgesehen von diesen noch zu erforschenden Umständen glaube ich durch vorliegende Arbeit gezeigt zu haben, daß durch strenges Einhalten derselben Versuchsbedingungen, namentlich was die Stromstärke und Stromdichte anbelangt, sich eine Substanz von immer konstanter Zusammensetzung an der Anode bildet, die nach den ausführlich angeführten Erfahrungen kaum mehr als bloßes Silbersuperoxyd betrachtet werden kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1896.

## Über die Stellung des Tellurs im periodischen Systeme.

Von

J. W. RETGERS.

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift eine Abhandlung über das Tellur von STAUDENMAIER erschienen,<sup>1</sup> in welcher meine Ansichten über die Isomorphieverhältnisse des Tellurs und über die Stellung dieses Elementes im periodischen System der Elemente in mehrfacher Weise angegriffen wurden.

Es sei mir deshalb eine kurze Entwicklung meiner Ansichten über diesen Gegenstand gestattet.

Das Tellur, welches, was seine chemischen Eigenschaften betrifft, unzweifelhaft zu dem Selen und Schwefel gehört,<sup>2</sup> wurde auch immer stillschweigend als isomorph mit diesen beiden Elementen in den analogen Verbindungen betrachtet.

In fast allen chemischen und mineralogischen Lehrbüchern steht dies zu lesen.<sup>3</sup> Augenscheinlich ist es auch sehr annehmbar. Nicht blofs, daß die Telluride des Silbers und des Bleis mit den

---

<sup>1</sup> LUDWIG STAUDENMAIER, Untersuchungen über das Tellur. *Diese Zeitschr.* 10, 189 (1895).

<sup>2</sup> Dennoch wird dies nicht von allen Forschern gefolgt: So wird z. B. noch in der jüngsten Auflage des GMELIN-KRAUT'schen Lehrbuches das Tellur nicht zu dem Schwefel und Selen, sondern zwischen Antimon und Wismut gestellt.

<sup>3</sup> Als Beispiele mögen angeführt werden: GRAHAM-OTTO, *Anorganische Chemie* (5. Aufl.), [1878], 1, 816: „Das Tellur schließt sich . . . . durch Isomorphie an den Schwefel und das Selen an.“ OSTWALD, *Allgem. Chemie* 1, 963. NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie* (12. Aufl.), [1885], S. 235. TSCHERMAK, *Lehrbuch der Mineralogie* (2. Aufl.), [1885], S. 253. GROTH, *Tabell. Übersicht der Mineralien* (3. Aufl.), [1889], S. 5. Merkwürdigerweise sprechen dagegen weder BERZELIUS, noch MITSCHERLICH, noch RAMMELBERG in ihren Lehrbüchern von der Isomorphie von Te mit Se und S, ja die beiden letzteren nehmen sogar die unrichtige Ansicht der Isomorphie von Tellur mit Arsen und Antimon an, wozu RAMMELBERG sogar noch das Zink fügt.

analogen Sulfiden und Seleniden übereinstimmen (regulär krystallisieren), sondern es kommt auch eine Angabe von HANDL und von LANG vor, daß ein aus wässerigen Lösungen entstehendes wasserfreies  $K_2TeO_4$  existiert, welches bis in die kleinsten Details optisch und krystallographisch mit dem  $K_2SO_4$  und  $K_2SeO_4$  übereinstimmt. Abgesehen von einer kaum beachteten Notiz von RAMMELSBURG,<sup>1</sup> daß ihm die Darstellung dieses wasserfreien  $K_2TeO_4$  nicht gelungen sei und daß er deshalb eine Verwechslung mit  $K_2SO_4$  vermutete, stimmte also anscheinend alles für echten Isomorphismus zwischen Te, Se und S.

Es war jedoch das von älteren Forschern (BERZELIUS [1833], VON HAUER [1858] und WILLS [1879]) übereinstimmend als (im Mittel) 128 gefundene Atomgewicht des Tellurs nicht mit der Anordnung der Elemente im periodischen Systeme im Einklang, indem dieses ein kleineres Atomgewicht für das Tellur als für das Jod verlangt, welches bei letzterem Element von STAS bekanntlich so mustergültig bestimmt worden ist.

Als nun im Jahre 1883 BRAUNER bei einer Neubestimmung des Tellurs die kleinere Zahl 125 fand, galt diese „Richtigstellung“ des Tellurs im periodischen System sogar für einen der „Siege“ dieses Systems, analog den bekannten Fällen des Os, Jr, Pt, Au, Mo und Ur. Es wurde diese Zahl 125 auch allgemein<sup>2</sup> als richtig angenommen.

Es schien also jetzt ein Zweifel an der Isomorphie des Te mit dem Se und S wohl nicht erlaubt.

Bei meinen Untersuchungen wurde es mir aber jedoch bald klar, daß diese Isomorphie im höchsten Grade zweifelhaft war.

Ich fing an nachzuweisen,<sup>3</sup> daß das angeblich wasserfreie  $K_2TeO_4$  von HANDL und v. LANG nicht existierte, so daß RAMMELSBURG vollkommen Recht hatte mit seiner Vermutung. Man erhält aus neutralen oder schwach kalihaltigen Lösungen immer nur das wasserreiche Pentahydrat  $K_2TeO_4 + 5 aq.$ <sup>4</sup> Zwar konnte ich<sup>5</sup> aus

<sup>1</sup> *Handb. krystallogr.-phys. Chem.* 1, 605 (1881).

<sup>2</sup> OSTWALD, *Allgem. Chem.* (1891) 1, 112.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 71.

<sup>4</sup> Schon längst bekannt und von BERZELIUS analysiert, *Lehrbuch* (5. Aufl.) 3, 175 (1845).

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 536.

heißer, konz. Kalilauge, welche bekanntlich sehr stark wasseranziehend wirkt, wasserärmere Krystalle erhalten, doch sahen diese durchaus nicht denen des  $K_2SO_4$  und  $K_2SeO_4$  ähnlich, zeigten auch nicht die den Gliedern dieser Reihe,  $K_2SO_4$ ,  $K_2SeO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2WO_4$ ,  $K_2MoO_4$ , gemeinsame äußerst schwache Doppelbrechung, indem sie im Gegenteil stark doppelbrechend waren.<sup>1</sup> Sicherheit gab mir die bei allen übrigen Gliedern ausnahmslos auftretende isomorphe Mischbarkeit mit dem dunkelgrünen Kaliummanganat  $K_2MnO_4$ , während die Kaliumtelluratkristalle aus heißer, konzentrierter Kalilauge immer vollkommen farblos neben dem dunkelgrünen  $K_2MnO_4$  auskrystallisieren. Es zeigt sich also hier keine Spur von isomorpher Mischung.

In einer späteren Arbeit<sup>2</sup> wurden die isomorphen Mischungsversuche mit einem ganz anderen Salze wiederholt, nämlich mit dem dunkelroten Kaliumferrat  $K_2FeO_4$ , welches wiederum bei allen Gliedern der  $K_2SO_4$ -Familie die isomorphe Mischung zeigt, jedoch beim Kaliumtellurat wiederum nicht. Es krystallisiert dieses wiederum farblos aus der tiefroten Lösung heraus.

Dagegen zeigte<sup>3</sup> ein Mischungsversuch von Kaliumtellurat mit dem dunkelrosenroten Kaliumosmiat eine sehr schöne Färbung, indem das erstere Salz jetzt nicht mehr, wie bei den früheren Mischungsversuchen, farblos, sondern deutlich braun gefärbt und sogar pleochroitisch auskrystallisiert. Letztere Eigenschaft ist bekanntlich der beste Beweis, daß die Färbung nicht feinen Einschlüssen zuzuschreiben ist (sog. Pigmentfärbung), sondern vollkommen homogen oder innig („dilut“) ist. Eine Analyse des mit dem Kaliumosmiat isomorphen Tellurat ergab, daß dies ein Bihydrat  $K_2TeO_4 + 2aq$  war, also analog dem  $K_2OsO_4 + 2aq$ . Es ist mir nicht gelungen, das wasserfreie  $K_2TeO_4$  darzustellen. Dies hartnäckige Gebundensein der zwei Atome Krystallwasser ist also sowohl dem Kaliumtellurat als dem Kaliumosmiat gemein und steht im schroffen Kontrast zu den immer oder wenigstens leicht wasserfrei auftretenden Gliedern der  $K_2SO_4$ -Reihe.

<sup>1</sup> Eine derartige starke Abweichung in der Doppelbrechung zweier Körper giebt nach meiner Ansicht schon von vornherein das Recht, sie bestimmt für nichtisomorph zu erklären (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 628 Anm.).

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 529.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 533.

Dies alles zusammengenommen veranlafte mich,<sup>1</sup> das Tellur im periodischen System hinter das Jod und oberhalb des Osmiums zu stellen. Inzwischen hatte auch BRAUNER bei einer Neubestimmung des Atomgewichtes des Tellurs wiederum die grofse Zahl der älteren Forscher (128) gefunden und war deshalb, vorläufig abgesehen von jeder theoretischen Betrachtung, keine andere Stellung möglich als: Te hinter dem J.

Für diese Stellung: „Te hinter J“, spricht also 1. eine ganze Reihe sich bestätigender Atomgewichtsbestimmungen, 2. ein sehr überzeugender Fall von Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat. — Für die Stellung „Te vor J“ spricht dagegen nur die Übereinstimmung in dem chemischen Charakter zwischen Te und S resp. Se (Existenz eines Tellurwasserstoffes, von Telluralkalien etc.). Bis jetzt ist noch kein einziger überzeugender Fall einer Isomorphie zwischen einer Tellur- und einer Selen-, resp. Schwefelverbindung nachgewiesen,<sup>2</sup> während zwischen Verbindungen der beiden letzten Elemente bekanntlich zahlreiche Fälle von Isomorphie vorkommen.

Ich glaubte die bis jetzt allgemein verbreitete Ansicht der Isomorphie von Te mit Se und S als zweifelhaft erklären zu können, indem ich — wie oben angegeben — nachwies, erstens wie wenig begründet sie war, und zweitens, dafs eine Stellung des Tellurs zu dem Osmium durchaus nicht so unmöglich wäre, wie man vielleicht auf den ersten Blick glauben möchte.

Man berührt mit dieser diskutabeln Stellung des Tellurs zugleich eine der wesentlichsten Punkte für das periodische System: nämlich soll die Isomorphie oder soll die Übereinstimmung im chemischen Charakter der Elemente entscheidend sein für ihre

<sup>1</sup> Der Vorschlag geschah schon früher (*Zeitschr. phys. Chem.* 8, 73) und wurde später von mir bestätigt (*Zeitschr. phys. Chem.* 9, 399).

<sup>2</sup> Die einzigen Beispiele, welche man noch als Isomorphiefälle zwischen Tellur- und Selen- resp. Schwefelverbindungen anführen kann, sind die Telluride, Selenide und Sulfide des Bleis und Silbers ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$ ), welche sämtlich regulär sind und deshalb von manchen (z. B. von GROTH, *Tabell. Übersicht d. Miner.* (3. Aufl.), [1889], S. 5) als isomorph betrachtet werden. Ich wies vor kurzem nach (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 17), dafs auf Grund des Gesetzes von BUYS-BALLOT (*l. c.* 16, 654) derartige chemisch-einfache (zwei- bis dreiatomige) Verbindungen fast selbstverständlich regulär sein müssen, so dafs ein Schlufs auf ihre Isomorphie, solange überhaupt die Isomorphie von Tellur mit S- und Se-Verbindungen noch eine schwebende Frage bleibt, nicht erlaubt ist.

Stellung im System? Und wenn diese beiden Prinzipien für ein und dasselbe Element sich widerstreiten, wie soll man dann entscheiden? Ich komme später hierauf zurück.

Ich habe bei meinen Arbeiten nicht unterlassen, wiederholt zu betonen,<sup>1</sup> daß ich die Stellung „Te hinter dem J“ nur als möglich, und nach dem jetzigen Stand der Versuche als wahrscheinlicher betrachte als die alte Ansicht „Te vor dem J“. Es ist also eine vorläufige Ansicht. Möchte es sich später herausstellen — was ich gar nicht als unmöglich erachte — daß, erstens sich das Atomgewicht des Te schliesslich doch als kleiner wie das des J er-

<sup>1</sup> Es mögen hierzu folgende fünf Citate angeführt werden:

1. „Ich halte die bis jetzt gefundenen Abweichungen des Atomgewichts des Tellurs von dem des Jods für zu gering, um mit Bestimmtheit aus den vorhandenen Daten die Stellung vor oder hinter dem Jod ableiten zu können, möchte aber nur darauf aufmerksam machen, daß das periodische System durchaus nicht ein kleineres Atomgewicht erfordert, sondern daß auch die von den drei älteren Forschern gefundene grössere Zahl mit diesem System nicht im Streite ist.“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 8, 73.)

2. „Ich will jedoch ausdrücklich betonen, daß ich nur die Möglichkeit der Zugehörigkeit des Tellurs zu den tetravalenten Metallen annehme, und dass diese mir nicht geringer erscheint, als die bis jetzt angenommene Stellung des Tellurs zu dem Schwefel und Selen. Der strenge Beweis (wenn dieser überhaupt zu geben ist) fehlt vorläufig noch. Jeder Leser kann also auf Grund des von mir oben Angeführten selbst entscheiden, welche Stellung den Vorzug verdient.“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 9, 404.)

3. „Herr MUTHMANN hat uns eine ausführliche krystallographische Untersuchung der Tellurate versprochen (*Ber. chem. Ges.* 26, 1012 [1893]). Ich hoffe sehr, daß hieraus neues Licht entstehen und die hängende Frage damit in dem einen oder dem anderen Sinne gelöst werden wird. Vorläufig kann ich jedoch nicht anders, als bei meiner ursprünglichen Meinung bleiben, welche ich glaube genügend begründet zu haben.“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 597 Anm.)

4. „Eine endgültige Äußerung (was die Zugehörigkeit des Te zu den S und Se betrifft) werde ich noch aufschieben bis zu der Publikation der vom genannten Forscher (Herrn MUTHMANN) in Aussicht gestellten ausführlichen Untersuchung der Tellurate.“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 17.)

5. „Zu der definitiven Aussprache, daß das Tellur eher in die Gruppe der Platinmetalle als in die des Schwefels gehört, erachte ich mich — wie ich auch früher hervorhob — noch nicht berechtigt. Nur ist es mein Zweck, die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf zu lenken, daß die alte Ansicht der Zugehörigkeit des Te zu Se und S wohl nicht so sicher ist als man bis jetzt geglaubt hat.“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 598.)

Möchte ich mich vielleicht am Anfange meiner Arbeit an einigen Stellen etwas zu bestimmt für die neue Ansicht erklärt haben, so glaube ich durch obige Sätze wohl genügend betont zu haben, daß ich diese neue Annahme nur als eine provisorische betrachtet haben möchte.

weist, und daß zweitens endlich einmal ein oder mehrere überzeugende Fälle von Isomorphie zwischen Te- und S- resp. Se-Verbindungen nachgewiesen würden, so daß die Stellung des Tellurs in die Vertikalreihe des Schwefels unabweisbar erscheint, so würde ich sofort die alte Ansicht, die, wie ich selbst gestehen muß, in mancher Hinsicht plausibler klingt als die neue, adoptieren.

Recht bald nach meiner ersten Publikation über diesen Gegenstand wurden meine Ansichten von MUTHMANN in München angegriffen.

Es hat bekanntlich dieser Forscher eine Arbeit über Schwefel und Selen publiziert<sup>1</sup>, in der er auch das Tellur in den Kreis seiner Untersuchungen zog.

In seinem ersten Angriff<sup>2</sup> zeigte Herr MUTHMANN, daß das sogen. „metallische Selen“ vermutlich mit dem Tellur isomorph ist, indem beide hexagonale Krystalle bilden und in ihrem Krystallwinkel ungefähr übereinstimmen, und daß außerdem manches in der Natur vorkommende Tellur (wie das ungarische und mexikanische) selenhaltig ist. — Ich wies nach,<sup>3</sup> daß ersteres wenig Beweiskraft hat, indem bekanntlich fast alle Elemente regulär oder hexagonal krystallisieren und daß außerdem das bei dem Tellur vorkommende, fast würfelförmige Rhomboëder (Polkantenwinkel ungefähr 90°) ein äußerst häufig vorkommendes ist, indem man leicht zahlreiche Beispiele von solchen in „Pseudowürfel“ krystallisierenden, hexagonalen Körpern finden kann<sup>4</sup>). Unter den Elementen z. B. trifft man es

<sup>1</sup> *Zeitschr. Krystallogr.* 17, 336, 1890.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 396, 1891.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 400.

<sup>4</sup> Ich gab damals (*Zeitschr. phys. Chem.* 9, 401) 18 Beispiele. Hierzu lassen sich noch folgende fügen: Pyrochroit ( $\text{MnH}_2\text{O}_2$ ) (85° 8'),  $\text{SbJ}_3$  (85° 31'),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (85° 55'), Zink (86° 14'), Willemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) (86° 16½'),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (87° 18'); Millerit (NiS) (87° 28'), Kupferindig (CuS) (92° 34'),  $\text{PJ}_3$  (94° 12½'), Dioptas ( $\text{CuH}_2\text{SiO}_4$ ) (95° 33'). Weiter gehören noch hinzu das von MUTHMANN gemessene metallische Selen (ca. 87°), der Tachhydrit ( $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{aq}$ ) (ca. 90°) (RAMMELSBURG, *Kryst. Chem.* 1, 284) und die Verbindung  $\text{Ti}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ , welche nach WUNDER würfelförmliche Rhomboëder bildet mit Polkantenwinkel = 88° 16' (*N. Jahrb. Mineral.* [1894] 2, 149. Diese dreizehn neuen Beispiele sind nur bei flüchtigem Suchen gefunden; bei fleißigem und gründlichem Suchen wird man wahrscheinlich noch viel mehr finden. Das würfelförmliche Rhomboëder oder das Axenverhältnis

bei Graphit, Iridosmium, Zink, Tellur, Selen, Arsen, Antimon, Wismut. — Auch wies ich nach,<sup>1</sup> daß der zweite Grund (die wenigen Procente Selen) im natürlichen Tellur, nichts besage, indem man sich wegen der Undurchsichtigkeit des Tellurs nicht überzeugen kann, ob dieses Se als mechanische Beimischung oder als innige isomorphe Mischung vorkommt und weil die Untersuchungen der letzten Jahre (mittels Anätzung geschliffener Flächen mit Säuren) uns gelehrt haben, daß undurchsichtige Mineralien gewöhnlich staunenswert inhomogen sind. Auf ähnliche Weise könnte man z. B. auch Antimonsilber als isomorphe Mischung von Sb und Ag auffassen<sup>2</sup> oder sogar behaupten, daß Wismut und Tellur isomorph sind, indem in gediegenem Wismut oft etwas Tellur vorkommt. Bei dem letzten Beispiel würde man sogar, weil Bi und Te zufälligerweise ähnliche Formen haben (nämlich beide den schon vorhin erwähnten rhomboëdrische Pseudowürfel) und, wie gesagt, zusammen vorkommen

$1: \sqrt[3]{\frac{3}{a}}$  bildet also eine der beliebtesten Formen der Materie überhaupt. Man braucht nur die Reihe der angeführten 31 Körper anzusehen, um überzeugt zu sein, daß hierbei durchaus keine Schlüsse über Isomorphie erlaubt sind, indem sie chemisch die bunteste Abwechslung darbieten. Die von Herrn MUTTMANN behauptete Isomorphie des metallischen Selens mit dem Tellur, weil die Polkantenwinkel bei beiden fast 90° betragen, hat also an und für sich keine Beweiskraft, weil es in dieser Beziehung nicht schwerer wiegt als die Isomorphie von Tellur (86° 57') und Antimon (87° 7'). — Anders wird die Sache, wenn später überzeugend nachgewiesen ist, daß Te mit S und Se in ihren Verbindungen echt isomorph ist, während dies natürlich zwischen Te und Sb unmöglich ist. — Es sei mir noch erlaubt hinzuzufügen, daß der pseudo-würflige Rhomboëder im hexagonalen System bei weitem die meisten Repräsentanten hat, kein anderer hexagonaler Krystalltypus ist so zahlreich vertreten. Die nächsthäufige Gruppe, die des Kalkspath mit Polkantenwinkel von ca. 105°, hat viel weniger Glieder (vielleicht etwa 12). Auch hierin hat man die bekannten unrichtigen Schlüsse auf Isomorphie gemacht, wie z. B. KNO<sub>3</sub> (labil) und NaNO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> und MgCO<sub>3</sub>, etc.

<sup>1</sup> l. c. 402.

<sup>2</sup> Wie dieses thatsächlich leider von einigen Forschern aufgefaßt wird, z. B. von GUSTAV ROSE (*Das krystallo-chemische Mineralsystem* [1852] S. 45) und von RAMMELSBERG (*Handbuch der Mineralchemie* [1875] 1, 92), ohne darauf zu achten, daß solche chemisch stark kontrastierende Elemente unmöglich isomorphe Mischungen bilden können, wie dies von KENNGOTT schon im Jahre 1862 sehr richtig betont und später auch von GROTH (*Tabell. Übers. d. Mineralien*) angenommen wurde. Ohne Zweifel liegt hier eine chemische Verbindung Ag<sub>3</sub>Sb vor, welche mechanisch verunreinigt ist mit Teilchen metallischen Silbers und metallischen Antimons.



in einem undurchsichtigen Erze, beide für isomorph erklären können.<sup>1</sup>

Wie ich a. a. O. betonte, können nur durchsichtige Körper hier die Entscheidung geben: Erst bei solchen kann man sehen, ob der beigemischte Körper innig isomorph gemischt oder nur als Einschluss vorkommt. Gelänge es, einen durchsichtigen, braunen, tellurhaltigen Schwefel zu bekommen, ebenso wie man mehrmals klaren, braunen, selenhaltigen Schwefel in der Natur angetroffen hat, so wäre ein überzeugender Beweis für die isomorphe Mischung von Te und S erbracht. Bis jetzt fehlt dieser noch.

Ein zweiter Angriff auf meine Ansicht seitens des Herrn MUTHMANN<sup>2</sup> fand im Jahre 1893 statt, indem es diesem Forscher zusammen mit Herrn SCHÄFER gelang, die Verbindung  $K_2SeBr_6$  in regulären Oktaedern darzustellen, also isomorph mit dem  $K_2TeCl_6$ . So interessant diese Entdeckung sein möge, so berechtigt sie, wie ich zeigte,<sup>3</sup> durchaus nicht zu dem von den beiden Herren gezogenen Schluss, daß dies eine Stütze sein soll für die alte Ansicht: „Te isomorph mit S und Se“, indem nicht bloß Elemente, wie Silicium, Zinn und Blei, welche durchaus nicht isomorph sind, dieselben regulären Doppelhalogenide bilden, sondern weil auch fast alle Platinmetalle dasselbe thun, so daß zur Entscheidung der Frage, ob Te mit S oder mit den Platinmetallen isomorph ist, die Auffindung des  $K_2SeBr_6$  durchaus keinen Wert besitzt.

Ich hob in der angeführten Arbeit<sup>4</sup> nochmals hervor, daß wir

<sup>1</sup> Recht auffallend ist es, daß die von vornherein auf chemischem Grunde unmögliche Ansicht einer Isomorphie, resp. isomorphen Mischung, von Tellur und Wismut noch bis jetzt von GRÖRN (*Tabell. Übers. d. Mineralien* [3. Aufl.], S. 14 [1889]) angenommen wird, während hier doch offenbar ein dem Antimonsilber vollkommen analoger Fall vorliegt, nämlich eine durch mechanische Einschlüsse der reinen Elemente verunreinigte chemische Verbindung beider Elemente, wie dies am besten durch GRÖRN'S eigene Worte (*l. c.* 23) über das Antimonsilber beschrieben wird: „In der That braucht man sich nur zu erinnern, daß eine mechanische Einmischung, selbst ziemlich grober Partikel, von Silber oder Antimon, welche beide in der Natur mit dem Antimonsilber zusammen vorkommen, wegen der Ähnlichkeit ihrer Farbe mit derjenigen des letzteren sich der Beobachtung stets entziehen würde, um wie viel mehr, wenn die Teilchen sehr fein beigemengt sind.“ Die Ansicht der Isomorphie von Tellur und Wismut wurde neuerdings von mir (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 611, 1895) bestritten.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1008 (1893).

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 595.

<sup>4</sup> *l. c.* 596—598.

noch immer in derselben Unsicherheit über die Isomorphie des Tellurs mit anderen Elementen, welche ich hervorgerufen hatte, blieben und die MUTHMANN'schen Untersuchungen und Argumente uns bis jetzt um keinen Schritt weiter gebracht haben.

Zwar hat Herr MUTHMANN in der citierten Arbeit (1893) eine ausführliche krystallographische Untersuchung der Tellurate oder überhaupt von Tellurverbindungen versprochen, welche vielleicht Licht verbreiten könnte in den Isomorphieverhältnissen dieses Elements; bis jetzt (1896) ist hiervon jedoch noch nichts erschienen.

Betrachten wir jetzt die jüngste Arbeit über diesen Gegenstand, die des Herrn STAUDENMAIER.

Obwohl man hierin eine entschiedene Vorliebe für die Ansichten seines Lehrers, Herrn MUTHMANN, findet, so muß ich gestehen, daß ich, wenigstens was die Hauptsachen betrifft, in dieser Arbeit eine Bestätigung meiner Ansichten antraf, wie ich sie mir besser nicht hätte wünschen können.

1. Das von mir vermutete<sup>1</sup> gröfsere Atomgewicht des Tellurs (127.6) hat sich bestätigt.

2. Die von BRAUNER angenommenen neuen Elemente im Tellur existieren — wie ich angab<sup>2</sup> — nicht, sondern durch wiederholte fraktionierte Krystallisation der Tellursäure erwies sich das Tellur bestimmt wie ein einheitliches Element.

3. Wurde der von mir auf indirektem Wege mittels farbiger Mischung mit  $K_2MnO_4$  und  $K_2FeO_4$  nachgewiesene Mangel an Mischfähigkeit zwischen Kaliumsulfat, Kaliumseleniat, Kaliumchromat, Kaliumwolframat und Kaliummolybdat einerseits und dem Kaliumtellurat andererseits von Herrn STAUDENMAIER auf direkte Weise bestimmt, indem er jedes der genannten Salze mit dem Tellurat zusammenkrystallisieren liefs und keine Spur von gegenseitiger Mischung nachweisen konnte.

Was die Hauptsachen betrifft, sind wir also noch ebensoweit wie früher: 1. Das Tellur paßt im periodischen System nicht in die Vertikalreihe des Schwefels und Selens (vor dem Jod), sondern soll hinter den Jod kommen; und 2. ein überzeugender Fall von

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 73; 12, 598, Anm. 1.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 399.

Isomorphie zwischen einer Tellur- und einer Schwefel-, resp. Selenverbindung ist bis jetzt noch nicht aufgefunden, während dagegen immerhin ein solcher zwischen einer Tellur- und einer Osmiumverbindung (das Kaliumtellurat und -osmiat) besteht. Hätte Herr STAUDENMAIER für das Tellur eine kleinere Zahl gefunden, und hätte Herr MUTHMANN endlich auch nur einen Fall von echter Isomorphie zwischen einer Tellur- und einer Schwefel- (resp. Selen-) Verbindung angetroffen, so könnte die alte Ansicht wiederum angenommen werden. Jetzt aber bleibt die Unsicherheit nach wie vor bestehen.

Auf S. 217 behauptet Herr STAUDENMAIER: „Da sich die Frage (d. h. der Nachweis des Mangels an Mischfähigkeit zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat, -seleniat, -chromat etc.) auf dem von RETGERS benutzten mikroskopischen Wege überhaupt nicht mit Sicherheit entscheiden läßt, stellte ich Versuche in größerem Maßstabe an. Lösungen von schwefel-, chrom-, molybdän- und wolframsaurem Kali wurden mit tellursaurem Kali versetzt und der langsamen Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen. In keinem Falle waren Mischkrystalle zu beobachten. Die Krystalle der ersteren enthielten kein Tellur und die Krystalle des tellursauren Kali waren frei von Schwefel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure.“

Obwohl hier also — wie schon früher hervorgehoben — eine vollkommene Bestätigung meiner auf indirektem Wege angestellten Versuche vorliegt, so muß ich doch gegen die im Anfang geäußerte Geringschätzung der mikroskopischen Methode entschieden Widerspruch erheben. Aus mehrjähriger Erfahrung kenne ich beide Methoden, die indirekte mikroskopische und die direkte makroskopische, ihre Vorzüge und Nachteile und erkläre, daß ich, sobald er sich nur auf die richtige Art und Weise anstellen läßt, bestimmt dem Nachweis der Isomorphie mittels farbiger Mischung unter dem Mikroskop den Vorzug gebe. Er ist nicht bloß leichter, sondern viel überzeugender als die direkte Methode im großen.

Weil größere Krystalle fast niemals frei sind von Mutterlaugeeinschlüssen, wird hierdurch das Analysenresultat sehr unzuverlässig, besonders wenn es sich um geringe Quantitäten gegenseitiger Beimischung (welche oft nur in Spuren auftritt) handelt.

Auch die gegenseitigen Einschlüsse von krystallinischen Substanzen, wodurch also inhomogene Krystalle gebildet werden, können

bei farblosen Körpern leicht für innige und isomorphe Mischungen angesehen werden.

Nur bei großen und reinen Krystallen ist die makroskopische Methode anwendbar, z. B. bei Mischungen von Kaliumsulfat und Kaliumchromat. Sobald die Krystalle jedoch zerfließlich oder faserig sind, so daß ihre Isolierung aus der Mutterlauge fast verwerflich ist, so ist die Untersuchung im großen offenbar ganz unmöglich und kann sie zu den größten Fehlern Veranlassung geben. In diesem Falle befinden sich z. B. die Krystalle von Kaliummolybdat und Kaliumwolframat, und ich muß gestehen, daß ich den sicheren Nachweis, daß aus einer kaliumtellurathaltigen Mutterlauge absolut reine Krystalle der ersteren Salze sich bilden, wie es Herrn STAUDENMAIER gelungen zu sein scheint, als fast unmöglich betrachte, während gerade hier die durch  $K_2MnO_4$  grün gefärbten und pleochroitischen Krystallnadeln von  $K_2WO_4$  und  $K_2MoO_4$  unter dem Mikroskop jeden von der innigen isomorphen Mischung überzeugen.

---

Was nun schließlich die Stellung des Tellurs im periodischen System betrifft, so können wir vorläufig, nach den jüngsten Atomgewichtsbestimmungen von BRAUNER(127.6) und STAUDENMAIER(127.6), doch wohl nichts anderes thun als das Tellur hinter das Jod im periodischen System zu stellen, eben weil wir in diesem System die Elemente nach steigenden Atomgewichten anordnen. Was nun diese Stelle hinter dem Jod betrifft, welche Herr STAUDENMAIER so verwerflich findet, so betrachte ich es sogar als einen glücklichen Zufall, daß das Te zu den tetravalenten Platinmetallen gestellt werden kann. Gesetzt, daß diese vollkommen fehlten, so daß auf die VII. Gruppe der Halogene unmittelbar die I. Gruppe der Alkalimetalle folgen würde, so würden wir in weit größerer Verlegenheit sein, denn eine Stelle im System muß das Te doch haben, und außerdem ist der Platz in der VIII. Gruppe, oder genauer in der Vertikalreihe des Osmiums (oberhalb des Os), für das Tellur nicht schlecht.<sup>1</sup> Abgesehen von der Übereinstimmung in der Bi- und

<sup>1</sup> Herr STAUDENMAIER greift zwar meine Stellung des Te hinter das J an, aber wohin er in dem periodischen System das Te haben will, darüber läßt er sich nicht aus.

Tetravalenz ( $\text{OsCl}_2$  und  $\text{TeCl}_2$ ,  $\text{OsCl}_4$  und  $\text{TeCl}_4$ ) ist außerdem ein Beispiel echter Isomorphie der beiden als hexavalent auftretenden Elemente (zwischen Kaliumosmiat und Kaliumtellurat) vorhanden. Außerdem ist das Osmium unter den Platinmetallen dasjenige, welches am meisten sich einem Metalloide nähert, so daß schon DUMAS auf die Ähnlichkeit zwischen Os und Te aufmerksam gemacht hat, wie dies noch neuerdings (1893) von JOLY und VÉZES in einer Arbeit über das metallische Osmium<sup>1</sup> hervorgehoben wurde:

„Par ses propriétés physiques et chimiques l'osmium était rapproché des métalloïdes; c'était pour DEVILLE et DEBRAY le métalloïde de la famille du platine. BERZELIUS l'assimilait à l'arsenic et DUMAS au tellure.“<sup>2</sup>

Den metalloiden Charakter des Tellurs und seine chemische Übereinstimmung mit S und Se, der sich besonders in der Bildung des Tellurwasserstoffs und der Telluralkalien ausspricht, habe ich immer gehörig betont;<sup>3</sup> aber dies genügt meiner Ansicht nach nicht zur Stellung im System.

Hiermit berühren wir eine prinzipielle Frage, nämlich: Soll man überhaupt im periodischen System die Elemente in Reihen ordnen nach der Übereinstimmung im chemischen Charakter oder nach dem Isomorphismus? — Soviel mir bekannt, ist diese Frage noch niemals entscheidend beantwortet und verfährt man hierbei bis jetzt ganz willkürlich, indem man bald das eine, bald das andere Prinzip befolgt, was allerdings sehr bequem ist, indem man jetzt

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 116, 577 (1893).

<sup>2</sup> Ob man so weit gehen dürfte, um das Osmium (welches vielleicht mehr ein Platinmetalloid als ein Platinmetall heißen sollte) mit den drei Metalloiden der Schwefelgruppe zu vereinigen, so daß man eine Gruppe S, Se, Te, Os bekäme, will ich nicht entscheiden. Man könnte vielleicht zu Gunsten dieser Ansicht anführen, daß diese viergliederige Gruppe insoweit mit der Gruppe P, As, Sb, Bi Übereinstimmung zeigte, daß, ebenso wie das Wismut schon ziemlich metallisch ist, dies auch mit dem Osmium der Fall sei. Weiter kann die Thatsache, daß S, Se und Te flüchtige, übelriechende Wasserstoffverbindungen  $\text{H}_2\text{M}$  bilden, das Osmium jedoch nicht, nicht als Grund gegen die Zusammengehörigkeit der vier Elemente betrachtet werden, indem auch P, As und Sb flüchtige Wasserstoffverbindungen  $\text{H}_2\text{X}$  bilden, das Bi jedoch keinen Wismutwasserstoff. Dagegen bildet nach meiner Ansicht die starke Neigung zu chemischer Verbindung zwischen Osmium und Schwefel allerdings einen Grund gegen die Stellung beider in eine Gruppe.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 72.

immer wegen der vielfachen Valenz der Elemente leicht seinen Zweck erreicht. Diese Dehnbarkeit ist jedoch nach meiner Ansicht im höchsten Grade unwissenschaftlich und sie sollte einer strengeren Methode weichen, wenn diese auch vorläufig neue Schwierigkeiten mit sich bringen möchte.

So wird z. B. das Mangan, welches Metall entschieden keine chemische Ähnlichkeit besitzt mit dem Chlor, Brom etc., mit diesen in eine Vertikalreihe gebracht nur auf Grund der Isomorphie von  $\text{KClO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$ . Bei anderen Elementen läßt man die ausgezeichnetste Isomorphie gar nicht mitreden, z. B. das Blei, welches mit Ca, Sr und Ba isomorph ist, stellt man in die Reihe des Kohlenstoff und Zinn, mit welchen es keine Isomorphie zeigt. Das Thallium, welches isomorph ist mit den Metallen der Kaliumgruppe, stellt man in die Vertikalreihe des Aluminiums und Bors. — In wie hohem Grade inkonsequent ist dies alles! Wenn also **LOTHAR MEYER**<sup>1</sup> fragt: „Wem würde es wohl eingefallen sein, Bor und Thallium, Sauerstoff und Chrom, oder Fluor und Mangan zu denselben Familien zu rechnen?“ so antworte ich, daß diese unnatürlichen Zusammenfügungen nur Folgen des mangelhaften Systems der Anordnung sind und daß sie bei einer logischeren Anordnung fast alle verschwinden.

Ich habe vor kurzem<sup>2</sup>, um diese Mängel zu beseitigen, eine Änderung des jetzigen Systems vorgeschlagen, welches auf der strengeren und konsequenteren Anwendung des Isomorphismus im periodischen System, als bis jetzt der Fall ist, beruht. Ich befolgte hierbei zwei Prinzipien: 1. Die Anordnung der Elemente in Vertikalreihen nach der Isomorphie der niedrigsten Oxydationsstufen. Wenn also von einer Verbindung ein Oxydul und ein Oxyd vorkommt, so soll immer das erstere entscheidend sein. Das Kupfer soll deshalb zu den einwertigen Metallen (Alkali-Silber-Gruppe) und nicht in die Vertikalreihe des Ni oder des Zn gestellt werden. Hat man, wie z. B. bei Mn, zahlreiche Oxydationsstufen, so soll wiederum die niedrigste, das  $\text{MnO}$ , entscheidend sein und nicht die höheren (also nicht, wie jetzt, das  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) als Grund für die Stellung des Mn in der

<sup>1</sup> **LOTHAR MEYER**, *Die modernen Theorien der Chemie* (5. Auflage) [1884], S. 192.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 16. 644.

Vertikalreihe der Halogene angenommen werden. — 2. Sobald im System hintereinander analoge und isomorphe Elemente vorkommen, soll man sie in ein einziges Fach des Systems vereinigen, und nicht, wie es jetzt geschieht, jedes in ein apartes Fach stellen. — Bis jetzt wird immer das letztere stillschweigend angenommen. Ich sehe jedoch nicht ein, warum dies nötig ist. Das periodische System ist nur eine Anordnung der Elemente nach steigenden Atomgewichten und eine Verteilung dieser langen Reihe in einige (10) Stücke, die man untereinander stellt, so daß jedesmal analoge Elemente untereinander kommen. Daß jedes Element hierbei ein apartes Fach bekommen soll, ist ein zweites, vom ersten vollkommen unabhängiges Prinzip, das durchaus nicht absolut nötig ist. Was jedoch wohl nötig ist, ist ein anderes Prinzip, dessen Wichtigkeit niemals deutlich betont wird: Die Anordnung soll so sein, daß in den Horizontalreihen starke chemische Kontraste herrschen, in den Vertikalreihen entweder chemische Übereinstimmung oder, noch strenger genommen, Isomorphie auftritt. Schon die erste Horizontalreihe des Systems Li, Be, Bo, C, N, O, Fl zeigt ausgezeichnet diese starken Kontraste. Sie dauern in der zweiten und dritten Horizontalreihe fort bis nach dem Vanadium: dann tritt zum ersten male eine ganz abnorme Erscheinung auf, nämlich hinter einander kommen fünf Metalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni, welche anstatt Kontraste die größte Übereinstimmung und sogar die strengste Isomorphie unter sich zeigen. Bis jetzt trennt man diese in verschiedene Fächer und kommt so zu der unschönen VIII. Vertikalgruppe, die schlechteste von allen, welche eigentlich das ganze periodische System verunstaltet. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich später noch zweimal bei den Platinmetallen und schließlic in höchst störender Weise bei den Ceriummetallen, wo die chemisch übereinstimmenden und wohl zweifellos echt isomorphen sechs Metalle La, Ce, Di, Sm, Er, Yb jetzt jede für sich getrennt werden und hierdurch zu der unschönen, fast ganz aus Hiaten bestehenden Horizontalreihe des Yb, Ta, W Veranlassung geben. Auch bei Au, Hg, Tl, drei einwertigen Metallen, wiederholt sich dasselbe. Ihre jetzige Trennung ist Ursache, daß Tl und Pb im periodischen System ihre richtige Stelle in der ersten und in der zweiten Vertikalreihe nicht haben finden können und das Tl in die Aluminiumreihe und das Blei in die Zinnreihe kommt, wo sie gar nicht hingehören. Alle diese Fehler verschwinden, wenn man die unmittelbar aufeinander folgenden analogen, resp. isomorphen Elemente jedes-

mal in einem einzigen Fach unterbringt,<sup>1</sup> wie ich dies in dem neuen Systeme<sup>2</sup> angedeutet habe.<sup>3</sup> Unter den vielen Vorteilen dieses Systems,<sup>4</sup> das nach meiner Ansicht logischer ist als das jetzige, ist wohl der Hauptvorteil, daß die zahlreichen (35) Hiaten verschwinden (wobei man nach meiner Ansicht doch immer vergeblich warten wird, bis sie durch neue Metalle angefüllt werden) und durch eine kleinere Zahl (6) solcher Hiaten ersetzt wird. Dagegen können nach meinem Dafürhalten noch zahlreiche neue Cerium-

<sup>1</sup> Dies war schon die ursprüngliche Idee von NEWLANDS in seiner 1864 publizierten Tabelle der Elemente:

1. H	15. Cl	29. Br	43. J
2. Li	16. K	30. Rb	44. Cs
3. Be	17. Cu	31. Sr	45. Ba
4. Bo	18. Cr	32. Ce	46. Ta
5. C	19. Ti	33. Zr	47. W
6. N	20. Mn	34. Di	48. Nb
7. O	21. Fe	35. Ro, Ru	49. Au
—	—	—	—
8. Fl	22. Co.Ni	36. Pd	50. Pt
9. Na	23. Cu	37. Ag	51. Os
10. Mg	24. Zn	38. Cd	52. Hg
11. Al	25. Y	39. Ur	53. Tl
12. Si	26. In	40. Sn	54. Pb
13. P	27. As	41. Sb	55. Bi
14. S	28. Se	42. Te	56. Th

Wie man sieht, hat auch schon NEWLANDS an zwei Stellen, No. 22 Co, Ni und No. 35 Ro, Ru, jedesmal mehr als ein Element an eine Gruppe gesetzt. Später ist man hiervon abgewichen und haben sowohl MENDELEJEFF als auch LOTHAR MEYER jedem Elemente ein apartes Fach gegeben. Nach meiner Ansicht entschieden mit Unrecht. Das in der NEWLANDS'schen Tabelle als Inkonssequenz erscheinende Auftreten von mehr als zwei isomorphen Elemente in einem Fache sollte nach meiner Meinung gerade mit der größten Konsequenz durchgeführt werden.

<sup>2</sup> l. c. S. 650.

<sup>3</sup> Daß bei dieser Anordnung das Tellur vor dem Jod kommt, ist bei dem jetzigen vollkommen unsicheren Zustande unserer Kenntnisse, ob das Atomgewicht des Te kleiner oder größer ist als das des J, wohl nicht als Fehler (resp. Inkonssequenz) anzusehen, wie es Herr STAUDENMAIER (l. c. S. 220, Anm. 1) will erscheinen lassen.

<sup>4</sup> Im Interesse der Leser erlaube ich mir hier die von mir vorgeschlagene Änderung des periodischen Systems wiederzugeben:



metalle entdeckt werden: hier ist keine Grenze, indem diese immer einem und demselben Fach zurecht kommen. Dasselbe gilt natürlich auch für neue Platinmetalle und neue Kobaltmetalle.

Es ist meine obige Ansicht über die Wertlosigkeit der vielen neuen im jetzigen periodischen System zugleich eine Antwort auf die Behauptung des Herrn STAUDENMAIER:<sup>1</sup> „Wenn darum trotzdem RETGERS es als etwas voreilig betrachtet, daß BRAUNER auf Grund des abnormen Atomgewichts zwei neue Elemente im System nur vermutet, so muß ich hervorheben, daß nach seiner Hypothese deren mindestens drei zu erwarten wären.“

Es scheint Herrn STAUDENMAIER hier offenbar der fundamentale Unterschied zwischen neuen Elementen, welche auf Grund von Experimenten als fest existierend angenommen werden können und also vollständig unabhängig sind von theoretischen Überlegungen, wie z. B. von ihrer Stellung im periodischen System, und neuen Elementen, welche höchstens nur auf Grund von Hiaten in diesem System angenommen werden, vollständig zu gehen. Dazu kommt noch, daß die VIII. Gruppe allgemein der schwächste Teil des periodischen Systems angesehen wird, so daß hier die Hiata nur einen sehr problematischen Charakter haben, indem die ganze Anordnung der Elemente in diesem

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Einwertig	Einwertig	Zweiwertig	Dreiwertig	Vierwertig	Dreiwertig	Zweiwertig
H	Li	Be	Bor	C	N	O
Fl	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr, Mn, Fe, Co, Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo, Ru, Rh, Pd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
J	Cs	Ba	Ca, Ce, Di, Sm, Cr, Yb		Ta	W, Os, Jr, Pt
	Au, Hg, Tl	Pb			Bi	Th, U

<sup>1</sup> l. c. S. 220.

Teil als sehr provisorisch anzusehen ist. Nicht blofs, dafs durch die von mir vorgeschlagene Stellung des Te hinter dem Jod nach Herrn STAUDENMAIER wenigstens drei neue Elemente zu erwarten sind, sondern eigentlich sollen durch diese Anordnung auch alle noch fehlenden Stellen in der VIII. Gruppe ausgefüllt werden, und hätte ich somit nicht blofs 3, sondern 21 Hiatsstellen, oder, was nach Herrn STAUDENMAIER dasselbe zu bedeuten scheint, 21 neue Elemente auf meine Rechnung,<sup>1</sup> was ich jedoch nicht zugeben kann. Ob man schliesslich in der VIII. Gruppe Striche setzt oder nicht setzt, ist einerlei, die Hiatsstellen haben hier fast gar keinen Wert.

Was die in dem STAUDENMAIER'schen Aufsatz<sup>2</sup> angeführte Behauptung des Herrn MUTHMANN betrifft, dafs sich Tellur nur in freies Jod haltigem Jodmethylen löst und nicht in der reinen Flüssigkeit, so kann ich direkt sagen, dafs das nicht richtig ist. Ich habe bei meinen früheren Versuchen über die Löslichkeit fremder Körper in Jodmethylen jedesmal das frische, als rein bezogene  $\text{CH}_2\text{J}_2$  angewendet: es war höchstens blässgelb gefärbt. Ich habe neuerdings die Versuche wiederholt und zwar teilweise mit frischen Jodmethylen, teilweise mit vorher absichtlich gereinigten Jodmethylen, indem ich dieses vorher sowohl nach BRAUNS<sup>3</sup> durch Schütteln mit Kalilauge, als nach FOUQUÉ<sup>4</sup> mit metallischem Quecksilber von jeder Spur freien Jods reinigte. Erwärmt man Tellur mit diesem jodfreien Jodmethylen, so tritt jedesmal Braunfärbung, also Lösung des Tellurs, auf. Ob das Tellur hierbei nur chemisch gelöst wird (als Jodtellur), indem es in der Wärme zersetzend auf das Jodmethylen wirkt, oder ganz oder teilweise physikalisch (als Tellur), hierüber bin ich bis jetzt noch nicht ganz im klaren, da meine Untersuchungen noch nicht

<sup>1</sup> Herr STAUDENMAIER schreibt nämlich (l. c. S. 220): „Offenbar, um die gleichmäfsige Gestaltung der Gruppe VIII des periodischen Systems zu wahren, hat RETZELS einfach unter Rh und Pd einen Strich gesetzt zum Zeichen, dafs hier noch Elemente fehlen. Ausserdem mufs dann natürlich auch noch das erste Homologe des Selens ausstehen. Nach meiner Ansicht sollte man dann schliesslich auch hinter Brom und überhaupt hinter allen grossen Perioden je drei solcher Platinmetalle erwarten, wie sie bis jetzt nur in der Mitte derselben bekannt sind.“

<sup>2</sup> l. c. S. 218.

<sup>3</sup> *Neues Jahrb. Min.* (1886) 2, 72.

<sup>4</sup> *Bull. Soc. min.* (1894) 17, 308. Anm.

abgeschlossen sind. Jedenfalls ist vorläufig so viel sicher, daß die Behauptung MUTHMANN's daß nur jodhaltiges und kein reines Jodmethylen das Tellur löst, bestimmt unrichtig ist.

Meine von STAUDENMAIER<sup>1</sup> bestrittene Behauptung, daß nach dem bis jetzt bekannten deutlich eine Neigung zur chemischen Bindung zwischen Schwefel und Tellur existiert, während diese bei Schwefel und Selen nicht vorkommt, kann ich vorläufig nicht aufgeben. Ob die Verbindungen von Schwefel und Tellur, resp. die Tellursulfosalze, leicht zersetzt werden, ändert nichts an der Tatsache, daß es chemische Verbindungen und keine Mischungen sind.

Wenn es vielleicht später Herrn MUTHMANN gelingen möchte, nachzuweisen, daß zwischen S und Te nur Mischungen vorkommen und keine chemischen Verbindungen, gerade wie er dies früher bei den S und Se gethan hat,<sup>2</sup> so will ich gern den angeführten Grund fallen lassen. Vorläufig will ich dies also abwarten.

Was nun schliesslich die Atomgewichtsbestimmung des Tellurs zu 127.6, wie Herr STAUDENMAIER gefunden hat, betrifft, so muß ich erklären, daß ich ungeachtet der äußerst genauen Übereinstimmung mit den jüngsten Bestimmungen BRAUNER's (127.6) noch nicht überzeugt bin, daß das Atomgewicht des Te größer ist als

<sup>1</sup> l. c. S. 219.

<sup>2</sup> Indem er zeigte, daß die von RATHKE angenommenen Verbindungen nach festen Verhältnissen wie  $S_2Se_2$ ,  $S_3Se$  etc. nicht existieren, sondern nur kontinuierliche Mischungsreihen vorkommen. Nur hat Herr MUTHMANN, wie ich früher angab (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 591, Anm. 2) sich wohl geirrt, als er die drei Mischungsreihen zwischen S und Se ohne Lücken aufeinander folgen ließ. Hier hat man wahrscheinlich den auch bei anderen Körpern auftretenden Mischungstypus: an jeder der beiden Extreme eine Mischungsreihe und eine von beiden durch Lücken getrennte abweichende Mischungsreihe in der Mitte. Es erinnert dieser Mischungstypus einigermaßen an die von mir untersuchten (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 571—578) Mischungen von Kupfersulfat mit Zinksulfat und Magnesiumsulfat oder von Kupfersulfat mit Mangansulfat (l. c. 16, 580—584), obwohl diese Beispiele durch den verschiedenen Krystallwassergehalt etwas abweichend sind. Rein (also drei Mischungsreihen zwischen den beiden Extremen X und Y mit gleichbleibender Zusammensetzung  $X_nY_m$ ) wird der Typus vielleicht beim (wasserfreien)  $Na_2SO_4$  und  $LiSO_4$  auftreten. Auch hier kommt in der Mitte eine abweichende (hexagonale) Mischungsreihe vor und nicht ein hexagonales „Doppelsalz“  $NaLiSO_4$ , wie es gewöhnlich irrthümlich angegeben wird (z. B. auch wiederum neuerdings von GROTH (*Phys. Krystallogr.* [3. Aufl. 1895] S. 460).

das des Jods, und halte ich wiederholte Atomgewichtsbestimmungen für unbedingt nötig. Nach meiner Ansicht werden die hierdurch erhaltenen Zahlen für das Tellur mit immer kleiner werdenden Amplituden um die Zahl des Jods oscillieren. Nimmt man z. B. für Te nur die beiden BRAUNER'schen Zahlen (abgerundet) 125 und 128, so stehen diese links und rechts fast genau ebensoviel (1.5) von der des Jods 126.5 ab. Auch unter den von STAUDENMAIER gefundenen Zahlen trifft man mehrere an (127.1, 127.05, 127.0 u. s. w.<sup>1</sup>) die sich der des Jods sehr nähern.<sup>2</sup> Höchstwahrscheinlich sind die wahren Atomgewichte des Te und J fast gleich, und wird vielleicht die erste Zahl nur sehr wenig (z. B. etwa 0.1) von der zweiten abweichen, so daß nur äußerst subtile Bestimmungen diese kleine entweder positive oder negative Differenz mit Sicherheit nachweisen können. Das haarscharfe Stimmen der von STAUDENMAIER gewählten Zahl 127.6 mit der jüngsten BRAUNER'schen Zahl 127.6 kann ich vorläufig nicht für so entscheidend ansehen. Die Erfahrung lehrt, daß das „Stimmen“ der Zahlen durchaus keine Bürgschaft bietet für die Richtigkeit des Atomgewichts, indem ein gemeinschaftlicher Fehler allen anhaften kann, der vielleicht erst später durch Bestimmungen anderer Forscher zum Vorschein kommt. Außerdem weisen sowohl die STAUDENMAIER'schen als die BRAUNER'schen Zahlen recht beträchtliche Differenzen auf. Die ersteren z. B. differieren von 127.0 bis 127.7. Unter den letzteren findet man die Zahlen 126.7, 127.7, 129.6. — Man kann zwar mittels Diskutierung der angewendeten Methoden sich für eine gemeinschaftliche mittlere Zahl (127.6) entscheiden, es ist aber die Frage, ob hierdurch das Problem: „Te größer oder kleiner als J“ endgültig gelöst wird.

Bedeutend schwerwiegend kann das gerade bei dem Tellur sein, weil alle Forscher darin übereinstimmen, daß hier die Atomgewichtsbestimmung eine sehr schwierige sein soll. Ich glaube deshalb wohl die Ansicht der meisten Chemiker auszusprechen, wenn ich behaupte, daß, wenn bei einer schwierigen Atomgewichtsbestimmung durch einen erfahrenen Chemiker, wie BRAUNER, große Schwankungen<sup>3</sup> von

<sup>1</sup> l. c. S. 203, 204 und 205.

<sup>2</sup> Besonders wenn man die Zahl von STAS (126.86) nimmt. STAUDENMAIER (l. c. S. 206) betrachtet allerdings die niedrigen Zahlen wie nicht vollkommen einwurfsfrei.

<sup>3</sup> Nach dem STAUDENMAIER'schen Nachweis der Einheitlichkeit des Tellur sind diese Schwankungen wohl sicher an Bestimmungsfehler und nicht an fremde Elemente zuzuschreiben.

125 bis 128 (also von 3 Einheiten) auftreten, kleinere Schwankungen, z. B. von 1 à 0.5 bei einem angehenden Chemiker in einer seiner ersten Arbeiten durchaus nicht ausgeschlossen sind. Ich sage das nicht, um den Wert der STAUDENMAIER'schen Arbeit zu schmälern, aber die schwierige Frage: „Tellur vor oder hinter dem Jod im periodischen System“ kann ich ohne weitere Atomgewichtsbestimmungen durch andere und erfahreneren Forscher nicht als gelöst betrachten. Ich will noch bemerken, daß man diese Frage höchstwahrscheinlich nicht ohne gleichzeitige Neubestimmung der beiden Elemente lösen kann. Man kann entweder die STAS'sche Zahl für das Jod (126.86) als absolut genau annehmen (und hierzu werden vorläufig wohl die meisten Chemiker geneigt sein) und kann somit der Forscher bei einer Neubestimmung der Jod-Zahl an der Zahl von STAS seine eigene Genauigkeit prüfen und somit auch zugleich ein Urteil haben über den Wert seiner Tellur-Zahl oder, wie es in der letzten Zeit mehrmals vorgekommen ist, man zweifelt an der äußersten Genauigkeit der Zahlen von STAS und hält hier kleine Verbesserungen (entweder in der Rechnung oder in der Bestimmung) für nicht ganz unmöglich.

Würde durch derartige Neubestimmungen das Atomgewicht des Te wieder etwas kleiner als das des Jods ausfallen und durch weitere Untersuchung (z. B. des Herrn MUTHMANN) die Isomorphie des Tellurs mit dem Schwefel und Selen bewiesen werden, so erhielten wir die alte Ansicht: „Te in periodischem System in der Vertikalreihe des Schwefels“ zurück, und niemand würde sich hierüber mehr freuen als ich, indem diese Ansicht allerdings viel für sich hat. — Bis jetzt müssen wir jedoch den unsicheren Zustand bestehen lassen und es ist auf Grund der jüngsten Atomgewichtsbestimmungen die Stellung des Tellurs hinter dem Jod vorläufig unbedingt nötig und auf Grund des Isomorphie von Kaliumtellurat und Kaliumosmiat seine Stellung in der Vertikalreihe des Osmiums entschieden vorläufig die beste.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. (1898) 3, 449—450 und (1895) 5, 293—298.

## Über eine Methode zur Trennung des Selen<sup>s</sup> vom Tellur, beruhend auf der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Bromide.

Von

F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

In früheren Abhandlungen<sup>2</sup> aus unserem Laboratorium über die Reduktion der Selensäure durch Halogensäuren wurde gezeigt, daß beim Kochen kleiner Mengen Selensäure mit Jodkalium und Salzsäure Selen und Jod frei werden. Man kann das letztere dann im Destillat auffangen, bestimmen und daraus die Selensäure berechnen. Ferner zeigten wir, daß bei Anwendung von Salzsäure allein als Reduktionsmittel die Reduktion nur bis zur Bildung von seleniger Säure geht, vorausgesetzt, daß das Kochen unterbrochen wird, wenn die Konzentration der Salzsäure bis zur Stärke (20 %) der bei normalem Atmosphärendruck siedenden Salzsäure herabgegangen ist. Weiter ergab sich, daß durch Bromkalium und Schwefelsäure in Lösung von bestimmter Konzentration unter bestimmten Bedingungen die Selensäure zu seleniger Säure reduziert wird. Läßt man die Lösung der Selensäure mit Salzsäure länger kochen als wie oben angegeben, so traten Spuren von Selen in die Vorlage und die diese verbindende Röhre auf und das Destillat macht aus Jodkalium Jod frei. Es wird also jedenfalls die selenige Säure in Spuren weiter reduziert. Ebenso wird bei der Reduktion der Selensäure mit Schwefelsäure und Bromkalium durch weiteres Kochen, wenn die Lösung sich zu färben anfängt, die gebildete selenige Säure reduziert. Wahrscheinlich ist die Konzentration der Lösungen in diesem Augenblick derart, daß die Bedingungen zur Bildung von Selen-tetrachlorid und Selen-tetrabromid aus der selenigen Säure erfüllt sind. Das Auftreten von Selen beruht dann auf einer teilweisen Zersetzung dieser Verbindungen. Wir haben unlängst ähnliche Beobachtungen gemacht, als wir ein Gemisch von seleniger Säure,

<sup>1</sup> Deutsch von EDMUND THIELE.

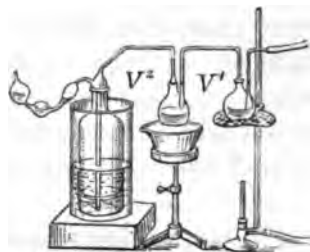
<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 10, 248, 253, 256.

Phosphorsäure und Chlornatrium oder Bromkalium der Destillation unterworfen. Auch hier ist ein Zeitpunkt zu beobachten, wo freies Selen in Spuren auftritt, und das Destillat aus Jodkaliumlösung Jod frei macht, also die gebildeten Selenhalogenverbindungen teilweise zersetzt werden. Läßt man die Erhitzung weiter gehen, so kann man die Selenverbindungen mehr oder weniger vollständig in das Destillat überführen. Bei Anwendung von Phosphorsäure und Chlornatrium gelang die Überführung des Selenchlorids nur teilweise. Doch geht die Überführung des Selenbromids vollkommen glatt von statten, wenn man Bromkalium statt Chlornatrium anwendet und es läßt sich hierauf eine Methode begründen für die Trennung des Selen von Substanzen, welche keine flüchtigen Produkte unter ähnlichen Bedingungen bilden. Ein solcher Körper ist Tellur, und vorliegende Arbeit bezweckt eine Methode zur Trennung des Selen von Tellur auszuarbeiten, welche auf der Flüchtigkeit des Selentetrabromids beruht.

Die selenige Säure erhielten wir durch Lösen einer bestimmten Menge des weißen krystallinischen wasserfreien Selendioxyd, welches aus reinem Selen durch Oxydation mit Salpetersäure und Behandeln der Lösung mit Baryumhydroxyd zur Entfernung der Selensäure, Eindampfen und wiederholte Sublimation im Sauerstoffstrom dargestellt war. Tellurdioxyd (erhalten durch Oxydation von reinem Tellur mit Salpetersäure und Erhitzen des Produktes bis zur schwachen Rotglut) wurde in Kalilauge gelöst, die Lösung mit Phosphorsäure neutralisiert und soviel Phosphorsäure im Überschufs zugesetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder gelöst war.

Bei unseren Vorversuchen bedienten wir uns einer Apparatanordnung, wie sie schon früher für ähnliche Zwecke angewandt und in früheren Abhandlungen beschrieben wurde. Eine Vorr'sche Flasche, die als Retorte diente, wurde mit der inneren Röhre einer DREXEL'schen Waschflasche, die als Vorlage diente, verbunden und die äußere Röhre der letzteren mit einem WILL- und VARRENTRAPPSchen Absorptionsapparat verbunden.

Später wurde die Anordnung verändert und erhielt die in der nebenstehenden Zeichnung dargestellte Form. Eine zweite Vorr'sche Flasche wurde eingeschoben, um das Selen im Destillat bequemer bestimmen zu können.



In die erste Vorr'sche Flasche (V 1) wurde eine abgewogene Menge der selenigen Säure eingefüllt, mit 20 ccm konzentrierter Phosphorsäure (spez. Gewicht 1.7), 1 g Kaliumbromid und soviel Wasser versetzt, daß das ganze ein Volum von 50 ccm einnahm. Die zweite Flasche (V 2) enthielt ungefähr 15 ccm Wasser und wurde in Wasser kühl gehalten. Die DREXEL'sche Flasche und die Absorptionskugeln enthielten eine Lösung von Jodkalium. Ein Strom von Kohlensäure strich langsam durch den Apparat, um ein ruhiges Kochen zu bewirken und das Destillat leicht in die Vorlage überzuführen. Die Lösung in der ersten Flasche (V 1) kochte so ruhig und unveränderlich, bis das Volum der Flüssigkeit auf 30 ccm abgenommen hatte. Jetzt begann eine Spur von rotem Selen sich in der Röhre, welche die erste und zweite Flasche verband, abzusetzen. Nachdem das Volum weiter auf 25 ccm abgenommen hatte, wurde die Flüssigkeit beträchtlich dunkler und es entwickelte sich Brom, welches zugleich das vorher abgeschiedene Selen weglöste. Der Hauptteil des Broms wurde in der zweiten Flasche (V 2) absorbiert, doch ging eine Spur in die DREXEL'sche Flasche über und schied hier eine geringe Menge von Jod aus. Beim Fortschreiten der Reaktion setzte sich ein orangegelber kristallinischer Niederschlag, wahrscheinlich in der Hauptsache Selen-tetrabromid, in der Röhre, in der das Selen gewesen war, ab, während eine dicke ölige Flüssigkeit, wohl aus dem Monobromid bestehend, in Tropfen an den Wänden der Flaschen herab in die heiße Flüssigkeit zurückfloß, auf der es in öligen Tropfen schwamm. Schliesslich, nachdem das Volum auf 15 ccm abgenommen hatte, war die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos und weiße Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickelten sich. Die Operation wurde jetzt unterbrochen und man ließ den Apparat kalt werden. Auf Zusatz von Jodkalium zeigte sich in der ersten Flasche keine Abscheidung von Jod oder Selen, es war also keine reduzierbare Verbindung des Selens in dieser Flasche enthalten. Den Gehalt an überdestilliertem Selen in der zweiten Vorlage bestimmten wir direkt nach einer Methode, welche in unserem Laboratorium ausgearbeitet wurde und auf welche wir schon hingewiesen haben.<sup>1</sup> Außer einer geringen Spur von Selen, welches zu dem in der DREXEL'schen Flasche aufgefangenen Brom entsprach, enthielt die zweite Flasche alles Selen in Form von seleniger Säure, welche

<sup>1</sup> GOOCH und REYNOLDS, *Diese Zeitschr.* 10, 248.



durch die Einwirkung des Wassers und des freien Broms auf die überdestillierten gemischten Bromide entstanden war. Nach Entfernung der ersten Flasche (V 1) werden 1 g Kaliumjodid und 5 ccm Salzsäure zu der Lösung in die zweite Flasche (V 2) gefügt und die Lösung 10 Minuten unter Durchgang eines Kohlensäurestromes gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit war fast alles Jod in die DREXEL'sche Flasche übergegangen und es blieb eine fast klare Lösung, die das Selen in dichtem krystallinischen Zustande enthielt, zurück. Das Jod in der Vorlage mit Einschluss der geringen Menge des durch das Brom bei dem ersten Stadium des Prozesses ausgeschiedenen Jods und der kleinen bleibenden Menge in der Flasche wurde mit Thiosulfat titriert und daraus das ursprünglich vorhandene Selendioxyd berechnet. So erhielten wir die folgenden Resultate:

Angewandt SeO <sub>2</sub> g	Gefunden SeO <sub>2</sub> g	Fehler g
0.0366	0.0373	+0.0006
0.0366	0.0377	+0.0011
0.1098	0.1090	-0.0008
0.1098	0.1101	+0.0003

Hiernach ist es klar, dass die auf diese Weise gefundene Menge des Jods als ein Maß innerhalb annehmbarer Grenzen des anfangs vorhandenen Selendioxyds angenommen werden kann.

Tellurdioxyd verhält sich unter gleichen Bedingungen anders. Eine Lösung, welche tellurige Säure, Bromkalium und Phosphorsäure in den oben angeführten Verhältnissen enthält, beginnt bei ungefähr derselben Konzentration die Farbe zu verändern. Mit zunehmender Konzentration wird die Farbe dunkler, rubinrote Krystalle (wahrscheinlich wasserhaltiges Tellurtetrabromid) bilden sich und setzen sich an den Wänden der Flasche ab, werden dann schliesslich gelb und destillieren, wenn das Volum der Lösung bis auf 15 ccm vermindert ist, in grünen Dämpfen über. In der DREXEL'schen Flasche scheidet sich jetzt kein Jod ab, auch giebt die Lösung der zweiten Flasche mit Jodkalium keine Jodausscheidung, selbst wenn das Kochen so stark gewesen ist, dass eine Spur der grünen Dämpfe auch in diese Flasche übergegangen war. Danach lässt sich also diese Reaktion, wie wir sie oben beschrieben haben, verwenden, um Selen neben Tellur zu bestimmen. Für die

Bestimmung wurde eine Lösung von Tellurdioxyd dargestellt, indem abgewogene Mengen in starker Kalilauge gelöst, das Alkali neutralisiert, der so erhaltene Niederschlag durch Phosphorsäure wieder zur Lösung gebracht und 20 ccm derselben Phosphorsäurelösung vom spez. Gew. 1.7 noch hinzugefügt wurden. Bestimmte Mengen von seleniger Säure und dieser Lösung des Tellurdioxyds wurden gemischt, 1 g Bromkalium hinzugefügt und die Lösung mit soviel Wasser, daß das ganze ein Volum von 50 ccm einnahm, in die erste Flasche übergeführt. Die zweite Flasche enthielt 10 ccm Wasser, die DRECHSEL'sche Flasche und der Absorptionsapparat wurden mit einer Jodkaliumlösung beschickt und, unter Durchstreichen eines Kohlensäurestromes, die Lösung in dem ersten Kolben zum Sieden erhitzt. Die oben beschriebenen Erscheinungen traten nun zusammen auf: Das Dunkelwerden der Lösung, das Freiwerden von Brom, das Überdestillieren von Selenbromid, das Krystallisieren des Tellurtetra-bromids u. s. w. Schliesslich wurde mit Kochen aufgehört, wenn das Volum bis auf 15 ccm verringert war. Nach dem Abkühlen wurde die erste Flasche entfernt, in die zweite Flasche 1 g Jodkalium und 5 ccm Salzsäure eingebracht und der Kohlensäurestrom von neuem durchgeleitet. Nach 10 Minuten Kochen wurde das Jod in der Flasche und Vorlage durch die Titration mit Thiosulfat bestimmt und daraus das Selendioxyd berechnet. Bei den ersten Versuchen lag eine Ungenauigkeit vor, da es schwer war, die letzte Spur des Selenbromids, die mechanisch von der öligen Tellurver-

Angew. TeO <sub>2</sub> g	Angew. KBr g	Angew. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Spez. Gew. 1.7) ccm	Volum bei Schluß der Reaktion ccm	Angew. SeO <sub>2</sub> g	Gefunden SeO <sub>2</sub> g	Fehler g
0.1	1	20	15	0.0733	0.0735	+0.0002
0.1	1	20	15	0.0997	0.0995	-0.0002
0.1	1	20	15	0.1004	0.1003	-0.0001
0.1	1	20	15	0.0916	0.0914	-0.0002
0.1	1	20	15	0.0997	0.0995	-0.0002
0.1	1	20	15	0.1010	0.1014	+0.0004
0.1	1	20	15	0.1015	0.1008	-0.0007
0.1	1	20	15	0.1019	0.1022	+0.0003
0.1	1	20	15	0.1010	0.1012	+0.0002
0.1	1	20	15	0.1002	0.1000	-0.0002
0.1	1	20	15	0.1006	0.1004	-0.0002
0.1	1	20	15	0.1006	0.1001	-0.0005

bindung an den Wänden des Destillationskolbens zurückgehalten wurde, vollständig überzuführen, doch gelang es, diese Ungenauigkeit zu umgehen, indem man die Flasche mit einem Mantel von Asbeststoff umgab und die Verbindungsrohren gegen Ende der Destillation erwärmte. Die Resultate sind in der vorstehenden Tabelle wiedergegeben.

Also ist der Fehler bei dieser Methode, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird, und wenn man die vorherbeschriebenen Substanzmengen anwendet, sehr gering.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New-Haven. Conn.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1896.

# Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd.

Von

P. JANNASCH und H. LEHNERT.

XV. Mitteilung.<sup>1</sup>

## I. Trennungen in natronalkalischer Lösung.

### 1. Arsen von Kobalt.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir Kobalt-Ammonsulfat und arsenige Säure. Die abgewogenen Mengen derselben wurden durch 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salpetersäure in einem bedeckten Bechergläschen unter Erwärmung auf der Asbestplatte in Lösung gebracht. Andererseits lösten wir in einer geräumigen Porzellanschale 10 g reines Natron aus Natrium mit 20—25 ccm Wasser, gaben zu der erkalteten Flüssigkeit 30 ccm 3%iges Wasserstoffsperoxyd und darnach tropfenweise unter Umrühren die obige Salzlösung. Hierauf erwärmt man die erhaltene Fällung bedeckt 30 Min. auf dem Wasserbade, verdünnt alsdann stark mit heißem Wasser (bis zu 250 ccm) und filtriert das gefällte schwarzbraune Kobalthyperoxydhydrat ab. Man wäscht den Niederschlag mit viel heißem Wasser gründlich aus, trocknet ihn bei 90—100°, verascht (das Filter zuerst für sich) und glüht im gewogenen Rose'schen Tiegel. Man wäge das Kobalt zunächst als Kobaltoxydoxydul, in welches alle Sauerstoffverbindungen des Kobalts beim anhaltenden kräftigen Glühen unter Luftzutritt übergehen und reduziert darnach erst zu metallischem Kobalt.<sup>2</sup>

Zur Bestimmung des Arsens verfahren wir in folgenderweise: Das durch das Abfiltrieren vom Kobaltniederschlag erhaltene Filtrat

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 302; 10, 398 und 408.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 9, 198.

wurde zunächst mit konz. Salpetersäure angesäuert, darauf auf ein kleines Volumen (50—60 ccm) eingedampft, mit 2 g Citronensäure versetzt und nun mit konz. Ammoniak stark alkalisch gemacht, wodurch weder sofort, noch beim Stehenlassen die geringste Trübung erzeugt werden darf. Jetzt kann die Ausfällung des Arsens mit  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (wenigstens 3 ccm einer 25%igen Lösung auf 0.3 g angewandte arsenige Säure) erfolgen. Nach 24stündigem Stehenlassen bringt man den unter diesen Verhältnissen sich grofs krystallinisch ausscheidenden Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia auf ein nicht zu kleines Filter und wäscht mit verdünntem Ammoniak. Die recht vollständig bei  $90^\circ$  getrocknete Verbindung schüttet man der Hauptmasse nach (ohne das Filter auseinander zu falten) in ein flaches Porzellanschälchen und stellt sie bei Seite. Der auf dem Filter restierende Teil wird im Trichter durch Aufspritzen von warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter mit heifsem Wasser nachgewaschen. Diese Lösung dampft man in einem größeren gewogenen Porzellantiegel zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt hierauf einige Zeit im Luftbade, fügt nun die Hauptmenge Niederschlag hinzu und glüht schliesslich über dem Gasbrenner. Man kann auch den gesamten Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia noch feucht in heifser Salpetersäure unmittelbar auf dem Filter lösen und diese Flüssigkeit im gewogenen Tiegel eintrocknen. Alsdann mufs aber sehr lange und am Ende auch hoch im Luftbade erhitzt werden (mit Deckel), um später Verluste durch Abspringen von Substanz (beim Glühen) sicher zu vermeiden.<sup>1</sup>

I. Analyse: 0.3650 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.2386 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 0.6036$  g angewandte Substanz gaben 0.0776 g  $\text{Co}_3\text{O}_4 = 0.0550$  g Co (berechnet = 0.0543 g) = gef. 9.11 % (Theorie 8.99 %) und 0.3700 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.2365$  g  $\text{As}_2\text{O}_3$  = gef. 39.18 % (Theorie = 39.53 %).

II. Analyse: 0.5154 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.500 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 1.0154$  g angewandte Substanz gaben 0.1094 g  $\text{Co}_3\text{O}_4 = 0.0770$  g Co (berechnet = 0.0766 g) = gef. 7.58 % (Theorie 7.54 %) und 0.7848 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.5001$  g  $\text{As}_2\text{O}_3$  = gef. 49.25 % (Theorie = 49.24 %).

---

<sup>1</sup> Wir haben neuerdings einige Erfolg versprechende Versuche unternommen, mit Schwefelwasserstoff oder mit Thioessigsäure ausgefällte Arsensulfide durch Chlorsäure zu oxydieren und schliesslich als Arsensäureanhydrid zu wägen. Da es aber sehr schwer ist, ohne Rückstand verdampfbare Chlorsäure zu erhalten, so werden wir über diese Resultate später berichten.

## 2. Arsen von Nickel.

Dieselbe verläuft in allen ihren Einzelheiten vollkommen analog der obigen Trennung des Arsens von Kobalt; nur fällt das Nickel nicht wie das Kobalt in der Form von dunklem Hyperoxydhydrat, sondern als lebhaft grün gefärbtes Oxydulhydrat(?) aus.

I. Analyse: 0.4702 g  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.1977 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 5679$  g angewandte Substanz gaben 0.0716 g Ni (ber. 0.0701 g) = gef. 12.62 % (Theorie 12.34 %) und 0.3109 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1987$  g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 34.99$  % (Theorie 34.81 %).

II. Analyse: 0.5028 g  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.5004 g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 1.0082$  g angewandte Substanz gaben 0.0773 g Ni (ber. 0.0760 g) = gef. 7.75 % (Theorie 7.57 %) und 0.7797 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.4981$  g  $\text{As}_2\text{O}_3 = 49.66$  % (Theorie 49.88 %).

## II. Trennungen in natronalkalischer Kaliumcyanidlösung.

### 1. Mangan von Kobalt.

0.4—0.5 g Mangan- und Kobaltammonsulfat wurden in 10—15 g Wasser gelöst und mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, um die Bildung von basischem Salz zu verhüten. Andererseits wurden in einer Porzellanschale (vorteilhafter einer Platinschale) 6 g Natron aus Natrium und 3.5 g völlig reines Cyankalium in 50 ccm Wasser gelöst. In die letzte erkaltete Lösung tröpfelt man langsam die Kobaltmanganlösung unter fortwährendem Umrühren ein, wobei anfänglich ein grünbräunlicher Niederschlag von Metallcyanür ausfällt, der aber schnell wieder verschwindet, nur eine Spur Mangan wird hierbei zu braunem Manganoxyd oxydiert und bleibt als solches ungelöst zurück. Der erhaltenen Mangan-Kobalt-Cyankaliumlösung fügt man nun 20—25 ccm 3—5%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, worauf die Manganhyperoxydfällung bedeckt eine gute halbe Stunde auf kochendem Wasserbade erwärmt wird. Nach nunmehriger starker Verdünnung der Flüssigkeit auf 250—300 ccm und Wiederabsetzenlassen filtriert man den Niederschlag und wäscht ihn sorgfältig mit kochendem Wasser aus, bis eine auf Platin verdampfte Probe keinen wesentlichen Rückstand mehr giebt. Hat man dieses erreicht, so löst man das Manganhyperoxydhydrat auf dem Filter wieder auf, indem man es zwei- bis dreimal mit einem erwärmten Gemisch von verdünnter Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd überschüttet, dabei den Trichter bedeckt haltend und die Masse mit einem Glasstäbchen zerteilend. Schliesslich wäscht man mit warmem Wasser nach und fällt das Filtrat mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, erwärmt, filtriert, glüht und wägt als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Zur Bestimmung des Kobalts wurde das natronalkalische Filtrat mit

10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und zunächst auf dem Wasserbade, zuletzt auf offenem Lüftbade event. Asbestplatte bis fast zur Trockne verdampft, denn erst durch das Abrauchen des größten Teiles der überschüssigen Schwefelsäure wird das als farbloses Kobaltkaliumcyanid vorhandene Kobalt zersetzt und wieder vollkommen in rotes Sulfat verwandelt. Das zurückbleibende Salzgemisch wird jetzt nur in heissem Wasser gelöst, etwa vorhandene Kieselsäure abfiltriert und am Ende das Kobalt als schwarzes Hyperoxydhydrat mit einem Gemisch von 10 g Natron, 10 ccm Wasser und 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Nach dem Erwärmen filtriert man die Fällung ab, wäscht sie mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht (das sauber vom Niederschlag befreite Filter zunächst für sich versachend) und wägt als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und Co.

Die Fällung des Kobalts als Hyperoxyhydrat ist derjenigen als Oxydhydrat vorzuziehen, da dieser Niederschlag leichter filtriert und rascher auswaschbar ist. Auch erwies sich hierbei die Wägung desselben in der Form von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als zuverlässiger.

Das gewogene  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  muß ein hellbräunliches Aussehen besitzen. Man prüfe es besonders auf einen möglichen Eisengehalt, welcher von einem ungenügend reinen Cyankalium herrührt. Im letzteren Falle muß auch das erhaltene Co darauf untersucht werden. Außerdem ist bei den Arbeiten in natronalkalischen Lösungen eine Verunreinigung der Präparate durch kleine Mengen Kieselsäure nicht immer ausgeschlossen; mindestens möchten wir raten, sich das für die jedesmalige Bestimmung erforderliche Natron, desgleichen Cyankalium für sich abzuwägen, aber nicht die Lauge den Standgefäßen zu entnehmen.

I. Analyse: 0.5148 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.5000 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.0048$  g angewandte Substanz gaben 0.1046 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.0972$  g  $\text{MnO} = 0.0729$  g Mn (ber. 0.0724 g Mn) = gef. 7.17 % (Theorie = 7.13 %) und 0.0758 g Co (ber. = 0.0743 g Co) = gef. 7.46 % (Theorie = 7.32 %).

II. Analyse: 0.5022 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.5000 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.0022$  g angewandte Substanz gaben 0.0980 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.0911$  g  $\text{MnO} = 0.0705$  g Mn (ber. 0.0735 g Mn) = gef. 7.34 % (Theorie = 7.64 %) und 0.0748 g Co (ber. 0.0743 g Co) = gef. 7.46 % (Theorie = 7.44 %).

## 2. Mangan von Nickel.

Diese Bestimmung erfolgt im allgemeinen gleichartig der des Mangans vom Kobalt, jedoch hat man hier nicht nötig, das das Nickel enthaltende Manganfiltrat mit Schwefelsäure zu zersetzen, da das Nickel nur Nickelnatriumcyanür bildet. Man säuert daher die

Nickellösung blofs mit reichlich viel konz. Salzsäure an und dampft sodann auf dem Wasserbade bis auf ein äufserst kleines Volumen ein. In dem Filtrate dieses mit Wasser aufgenommenen Rückstandes fällt man endlich das Nickel, wie solches weiter oben bei der Trennung desselben von Arsen näher angegeben wurde.

I. Analyse: 0.5000 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.5004 g  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 1.0014 g angewandte Substanz gaben 0.1010 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  = 0.0941 g  $\text{MnO}$  = 0.0729 g Mn (ber. 0.0705 g) Mn = gef. 7.27 % (Theorie = 7.03 %) und 0.0706 g Ni (ber. 0.0699 g Ni) = gef. 7.06 % (Theorie = 6.98 %).

II. Analyse: 0.5000 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.5000 g  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 1.000 g angewandte Substanz gaben 0.0966 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  = 0.0899 g  $\text{MnO}$  = 0.0696 g Mn (ber. 0.0707 g Mn) = gef. 6.9 % (Theorie 7.07 %) und 0.0759 g Ni (ber. 0.0745 g) = gef. 7.59 % (Theorie = 7.45 %).

### III. Bestimmung des Zinns in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd.

Die Fällung des Zinns mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd gelingt, wie wir nach zahlreichen Versuchen fanden, nur bei Gegenwart von viel Ammonnitrat. Als Ausgangsmaterial benutzen wir Pinksalz =  $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ .

0.4—0.5 g desselben wurden in 10 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure (zur Verhütung eines Niederschlages von basischem Salz) gelöst. Diese Flüssigkeit giebt man unter Umrühren zu einer Mischung von 20 ccm Wasser, 10 ccm konz. Salpetersäure, 40 ccm konz. Ammoniak und 25—30 ccm Wasserstoffsperoxyd.

Die erhaltene weifse flockige Fällung wird so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollkommen klar ist, worauf man erst abfiltriert und mit einer 10 %igen, schwach ammoniakalischen Ammonnitratlösung vollständig auswäscht. Nach dem völligen Trocknen der gesammelten Zinnverbindung bei 95° verascht man zunächst nur das Filter in einem Porzellantiegel, fügt die inzwischen aufbewahrte Hauptmenge hinzu, glüht und wägt als  $\text{SnO}_2$ . Das mit Schwefelammon und darnach mit überschüssiger Salzsäure versetzte Filtrat darf keine Spur gelber Zinnsulfidflocken, sondern nur milchige Schwefeltrübung zeigen.

I. Analyse: 0.5000 g Pinksalz ( $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ ) gaben = 0.2030 g  $\text{SnO}_2$  = 0.1597 g Sn = 31.94 % (ber. = 32.17 %).

II. Analyse: 0.4500 g Pinksalz gaben = 0.1832 g  $\text{SnO}_2$  = 0.1440 g Sn = 32 % (ber. 32.17 %).

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1896.



# Über die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Glühen derselben in einem Sauerstoffstrome und Auffangen der flüchtigen Oxyde in Wasserstoffsuroxyd.

Von

P. JANNASCH und H. LEHNERT.

V. Abhandlung.

Die genauen und rasch zu erzielenden Resultate, welche schon früher nach dieser Methode erhalten wurden,<sup>1</sup> veranlaßten uns zur weiteren Ausdehnung derselben auf das Quecksilbersulfid und das Zinnsulfür. Die von uns neuerdings benutzte Vorrichtung<sup>2</sup> besteht aus einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer nebst Trockenflasche und Natronkalkrohr, dem sich der Verbrennungsapparat anschließt in Verbindung mit den Absorptionsgefäßen, bestehend aus einer zweifach tubulierten Kugelvorange, zwei Péligotröhren und am Schluß einem großen Erlenmeyerkolben. Die Füllung der letzteren besteht aus 3—4%igem Wasserstoffsuroxyd. Muß man in Ermangelung desselben Bromwasser benutzen, so vergesse man nicht, den betreffenden Vorlagen eine kleine Extra-Brommenge hinzuzutropfen, den Endbecherglaskolben aber mit Natronlauge oder Alkohol zur Verschluckung der Brom- und Bromwasserstoffsäure-Dämpfe zu beschicken.

## 1. Natürlicher Zinnober.

Man nehme zur Analyse 0.5—0.75 g zerriebenes Material und bediene sich zur Erhitzung der Substanz eines Flachbrenners (als Aufsatz für die gewöhnlichen Gasbrenner). Der Zinnober verbrennt und destilliert unter blauer Flammerscheinung und Erglühen

<sup>1</sup> Vergl. die Analysen von Pyrit, Zinkblende, Kupferkies, Antimonit, Realgar, Auripigment und Molybdänglanz *Journ. pr. Chem.* **40**, 237; **41**, 566; **45**, 94.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* **6**, 303 und **9**, 194.

äußerst leicht über, demgemäß man die anzuwendende Hitze zu regulieren hat. Zum Weitertreiben der Zersetzungsprodukte verwendet man gleichzeitig eine 2—3 cm hohe Gasflamme. Geht nach Verlauf von 20—30 Minuten Glühdauer nichts mehr über und hat man mit beweglicher Flamme alles im Knierohre und der Einschliffpartie des Apparates haften gebliebene Quecksilber verjagt, so läßt man allmählich im verlangsamtten Gasstrome erkalten und sammelt die Vorlageflüssigkeiten in einer großen flachen Porzellanschale. Das das sublimierte metallische Quecksilber enthaltende Kugelrohr muß besonders mit heißer Salpetersäure ausgespritzt werden, wodurch sich das Metall leicht und vollständig vom Glase löst. Man verdampft jetzt die gesamte Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen, setzt Königswasser und rote rauchende Salpetersäure hinzu, um etwa noch nicht gelöstes Quecksilber dadurch rasch in Lösung zu bringen und trocknet nun vollständig ein zur gründlichen Beseitigung der die spätere Reinfällung des Quecksilbers störenden Salpetersäure, worauf die Wiederaufnahme in Wasser (75—90 ccm) und verdünnter Salzsäure (10 ccm), die Fällung der vorhandenen Schwefelsäure, womöglich mit einer berechneten Menge von Chlorbaryum, die spätere Entfernung des zugesetzten Überschusses an letzterem und die schließliche Ausfällung und Wägung des Quecksilbers als Sulfid unter den bekannten Bedingungen erfolgt. Es empfiehlt sich, das Verbindungsrohr vor der Einfüllung des Zinnoberpulvers leer zu wägen, um nachträglich kleine Mengen von beigemischtem Quarz durch direkte Wägung des Rückstandes bestimmen zu können. War gleichzeitig Eisen vorhanden, so wird der restierende, nichtflüchtige Teil des Minerals nach vorherigem Erwärmen mit starker Salzsäure in eine Porzellanschale gebracht und wie üblich weiter behandelt.

Ist ein natürlicher oder künstlicher Zinnober reichlich mit Kieselsäure, Eisen, Kohle etc. verunreinigt, so bietet die Verbrennungsmethode entschiedene Vorteile gegenüber jedem Lösungsverfahren. Wir erhielten mitunter kohlehaltige Zinnobersorten, deren Lösungen in Königswasser, Brom u. s. f. niemals klar filtrierten, resp. die Filter hierbei vollständig verstopften, so daß ihre Analyse lästige Schwierigkeiten verursachte, welche bei Anwendung der Sauerstoffmethode vollkommen in Wegfall kamen. Der vorhandene Kohlenstoff kann in einer besonderen Portion durch Glühen im Sauerstoffstrom und Absorption der gebildeten Kohlensäure in Kalilauge gewichtsanalytisch bestimmt werden. Man benutzt hierzu

das gleiche Verbrennungsrohr und schaltet jetzt an Stelle der Vorlagen zwei besondere Röhren ein, die eine (U-förmig) mit Glaswolle gefüllt zur Aufnahme des überdestillierten Quecksilbers und die andere (horizontal) mit Bleisuperoxyd-Bleioxyd-Glaswolle beschickt zum Zurückhalten der gleichzeitig gebildeten schwefligen und Schwefelsäure.

**Zinnober-Analyse:**

0.5070 g Zinnober gaben = 0.5500 BaSO<sub>4</sub> = 0.0759 S = 14.97 % Schwefel  
 und 0.4998 HgS = 0.4308 Hg = 84.87 % Quecksilber.  
99.84 %

**2. Analyse von käuflichem, krystallisiertem Zinnsulfür.<sup>1</sup>**

Die in den Apparat entweder direkt eingewogene oder sauber aus einem Wägeröhrchen eingefüllte, gut verriebene Substanz verbrennt ebenfalls leicht unter lebhaften Erglühungserscheinungen. Man erhitzt so lange, bis das zurückbleibende Zinndioxyd keinerlei Veränderung mehr zeigt. Zum Schluss wird etwas kräftiger geglüht, aber nicht etwa bis zur Erweichung des Glases. Die gebildete Zinnsäure kann direkt im Apparat gewogen werden. Eine Probe davon im Platinschälchen oder -Löffel mit Soda und Salpeter geschmolzen u. s. f. darf keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr liefern.

**In Blättern krystallisiertes Zinnsulfür:**

I. Analyse: 0.5023 g Zinnsulfür gaben:

0.5012 SnO<sub>2</sub> = 0.3942 Sn = 78.50 % Sn und  
 0.7842 BaSO<sub>4</sub> = 0.1008 S = 20.07 % S.  
98.57 %

II. Analyse: 0.6374 g Zinnsulfür gaben:

0.6374 SnO<sub>2</sub> = 0.5015 Sn = 78.52 % Sn und  
 0.8884 BaSO<sub>4</sub> = 0.1279 S = 20.06 % S.  
98.58 %<sup>2</sup>

Wir beschäftigen uns gegenwärtig mit der Analyse des Goldschwefels, des Zinnkieses, des Proustits und Kobaltglanzes in Verbindung mit der Salzsäurestrommethode<sup>3</sup> und anderer wichtiger Sulfide.

<sup>1</sup> Dasselbe stellte braunschwarze metallisch glänzende Blätter dar.

<sup>2</sup> Der Rest bestand aus zufälligen Beimengungen von H<sub>2</sub>O, Cl, O (Oxyd) und Alkali.

<sup>3</sup> A. a. O.

## Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen durch Glühen ihrer Sulfide in einem Sauerstoffstrome.

Von

P. JANNASCH und H. LEHNERT.

### 1. Die Trennung des Quecksilbers von Zinn.

Man benutzt zur Ausführung dieser Methode denselben Apparat wie bei der Analyse der Sulfide unter den gleichen Verhältnissen. Die betreffenden hierzu ausreichenden drei Vorlagen (zweifach tubulierte Kugel, eine Péligotröhre und der abschließende Becherglaskolben) werden aber nur mit sehr verdünnter Salpetersäure gefüllt. Der Verlauf der obigen Trennung ist der folgende: Zunächst wird das vorliegende<sup>1</sup> Salzgemisch in Wasser unter Zusatz starker Säure gelöst, überschüssige Salpetersäure möglichst verdampft, das ganze in viel Wasser (200—300 ccm) aufgenommen und dann nach vorherigem Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure heiß (Asbestteller und kleine Flamme) mit Schwefelwasserstoff gefällt, worauf man abfiltriert, mit warmem Wasser wäscht, das Filtrat auf Ausgefälltsein prüft und den Niederschlag bei 90° vollkommen trocknet. Man löst jetzt recht sorgfältig den Niederschlag von dem auseinandergefalteten Filter ab (flaches Meissnerschälchen), zerschneidet das leere Papier in kleine Stückchen und wirft dieselben in das Verbrennungsgefäß und zwar so (nachträgliches Neigen etc.), daß sie nur die dem Gasometer zunächst liegende Hälfte des Apparates ausfüllen. Sodann erhitzt man den gerade aufsteigenden Teil der schiefwinkeligen Knieröhre mit einer 10—15 cm hohen Flamme, während man den Flachbrenner allmählich den Filterschnitzeln nach rückwärts zu nähert. Hierbei tritt plötzliche Entflammung und lebhafte Verbrennung ohne Teerdestillation ein. Die sich im Hauptrohr seitlich und oben absetzenden kohlehaltigen Produkte verbrennen durch Flammenfächelung rasch und glatt, bis schliesslich nur geringe Häufchen weißer Zinnsäure zurückbleiben. Nun unterbricht man das Erhitzen, läßt erkalten und schüttet die Hauptmenge des bei

<sup>1</sup> Pinksalz und Sublimat.

Seite gestellten Niederschlages in das Rohr, schließt von neuem und destilliert alles Quecksilber über, wobei weisse Zinnsäure zurückbleibt, welche man direkt im Apparate wägen kann. Das Quecksilber der Vorlagen wird genau in der weiter oben ausführlich beschriebenen Weise gesammelt. Durch Zusatz von etwas Schwefelsäure zu der verdampfenden Vorlagenflüssigkeit tritt eine baldige Lösung des noch vorhandenen metallischen Quecksilbers ein, aber man engt doch besser stark ein zur Entfernung der Salpetersäure, worauf man von neuem mit Wasser reichlich verdünnt und das Quecksilber als Sulfid fällt und wägt.

Analyse: 0.8110 g Pinksalz ( $\text{SnCl}_4 \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]_2$ ) und 0.8020 g  $\text{HgCl}_2 = 0.8130$  g angewandte Substanz gaben = 0.1289 g  $\text{SnO}_2$  (ber. = 0.1271 g) = gef. 21.08 % (Theorie = 20.73 %) und 0.2571 g  $\text{HgS}$  (ber. = 0.2587 g) = gef. 41.94 % (Theorie = 42.20 %).

Die hier beschriebene Trennung von Quecksilber und Zinn geht nicht bloß leicht und bequem, sondern auch sicher und absolut vollständig von statten, was sich von den wenigen für beide Metalle vorhandenen Methoden auf flüssigem Wege keineswegs behaupten läßt.<sup>1</sup> Außerdem ist auch dieses Glühverfahren von allgemeinsten Anwendung auf alle möglichen unorganischen resp. auch organischen Quecksilbergemische, und beabsichtigen wir noch eine ganze Reihe quantitativer Quecksilbertrennungen auf diesem Wege zu bewerkstelligen.

---

<sup>1</sup> Versuche, das Quecksilber vom Zinn in oxalsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu trennen (Zinn-Antimontrennung von CLARKE und LESSER in FRESSENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* 27, 218) verliefen resultatlos, da selbst eine zweimalige Fällung des Quecksilbers noch 0.75—1 % Zinn enthielt.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, Februar 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1896.

# Über Trennungen des Mangans von Kupfer und Zink (Wasserstoffhyperoxydmethode), sowie des Kupfers von Zink und Nickel (Schwefelwasserstoff- und Rhodanmethode) nebst ergänzenden Bemerkungen.

Von

P. JANNASCH.

Die in der voranstehenden Abhandlung zunächst beschriebenen Trennungen des Arsens von Kobalt und Nickel sind als Fortsetzung früherer Bestimmungen<sup>1</sup> des erstgenannten Metalles von Mangan und Eisen zu betrachten. Dort bietet die Fällung des Mangans als Manganhyperoxydhydrat etwas neues, hier diejenige des Kobalts in der gleichen, nicht minder vorteilhaften Oxydationsstufe,<sup>2</sup> während sich Eisen und Nickel auch ohne Zusatz von Wasserstoffsperoxyd, obgleich lange nicht so günstig, nach der von uns gewählten Methode trennen lassen, was noch durch besondere Analysen bestätigt wurde. Kobalt und Arsen bloß durch Natronlauge nach dem Prinzip der umgekehrten Fällung zu scheiden, haben wir nicht erst unternommen im Hinblick auf den immer klarer zu Tage tretenden Vorzug der Hyperoxydhydratfällung.

Bei der Trennung des Mangans von Kobalt fällt vor allem der Umstand ins Gewicht, daß hierfür fast gar keine Auswahl von wirklich genauen Methoden zur Verfügung steht.<sup>3</sup> Bereits frühere Versuche zeigten mir,<sup>4</sup> daß die bei Nickel und Zink so leicht durchführbare Ausfällung des Mangans im ammoniakalischen Wasserstoffsperoxydlösung leider für das Kobalt nicht anwendbar sei, da selbst eine dreimalige Fällung kein kobaltfreies Mangan lieferte.

---

<sup>1</sup> A. a. O.

<sup>2</sup> Eine ganz allgemein empfehlenswerte Fällungsform für das Kobalt.

<sup>3</sup> Cf. hierüber STORTENBEKER in der *Zeitschr. phys. Chem.* [2] 16, 255.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 3204.

Dieses veranlafte mich damals, besagte Trennung in einer kalialkalischen Kaliumcyanidlösung zu bewerkstelligen.<sup>1</sup> Sie gelang bald zur völligen Zufriedenheit nach den etwas später für die analoge Scheidung des Mangans von Zink speziell beschriebenen Verhältnissen.<sup>2</sup> Bei der weiteren Verfolgung des Gegenstandes stellte sich das Arbeiten in einer natronalkalischen Lösung als am rationellsten heraus und zwar unter Benutzung der in der vorausgehenden I. Abhandlung ausführlich mitgetheilten Bedingungen. Diese Trennung ist eine so vollkommene, dafs gleich die erste Manganfällung durch Wasserstoffsperoxyd kobalt- resp. nickelfrei erhalten wird. Das auf dem Filter gesammelte Manganhyperoxydhydrat löst sich absolut farblos in wasserstoffsperoxydhaltiger Salzsäure auf und das jetzt durch Eingiefsen in ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd nochmals ausgeschiedene Mangan liefert ein Filtrat, welches nach Entfernung des überschüssigen Wasserstoffsperoxyds (Eindampfung) mit Ammoniumsulfid nicht die leiseste Spur einer Kobalt- oder Nickelsulfidfärbung zeigt. Ebenso wenig enthält das gewogene Kobalt oder Nickel die geringsten Spuren von Mangan. Die Wiederfällung des ersten, etwas Natron einschliessenden Manganniederschlags in ammoniakalischer Flüssigkeit kann für das Verfahren selbst durchaus nicht als ein erschwerender Umstand betrachtet werden, denn sie gehört, bedingt durch das charakteristische Verhältnis der Hyperoxydhydrate gegen wasserstoffsperoxydhaltige Salzsäure, zu den rasch und mühelos ausführbaren analytischen Manipulationen.<sup>3</sup> Es existieren ja nur wenige genaue quantitative Trennungen, die keine doppelte Fällung erfordern, und hiervon machen sogar unsere besten Methoden keinerlei Ausnahmen: Oxalsaurer Kalk mufs zweimal gefällt werden, um ihn magnesia- oder alkalifrei zu erhalten, Eisen- und Aluminium zwei- oft dreimal mit Ammoniak zur Entfernung von Magnesia, Kalk und Alkali; phosphorsaure und arsensaure Ammon-Magnesia bedarf sehr häufig einer nochmaligen Lösung und Fällung unter Vermeidung des vorher vorhandenen Überschusses von Magnesiumchlorid und anderer Salze, basisches Eisenacetat reifst Kobalt, Nickel und Zink mit, chromsaurer Baryt den chromsauren Strontian (Trennung von Baryum und Strontium nach dem Verfahren von FRESENIUS durch Ammon-

---

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 3204.

<sup>2</sup> *Dasselbst* 24, 3945.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 8, 306 und 308.

chromat), Baryumsulfat giebt ganze Reihen merkwürdiger, durch die üblichen Auswaschungen nicht entfernbaren chemischer Gemische (selbst mit scheinbar ganz harmlosen Salzen wie Baryumchlorid<sup>1</sup>) etc. Ganz abgesehen von weniger vollkommenen Methoden wie den eben citierten, verdienen auch die Schwefelwasserstofftrennungen das gerechtfertigte Mißtrauen der Analytiker. Bestimmte Angaben über die zu einer sicheren quantitativen Reinausfällung notwendige freie Säuremenge fehlen so gut wie vollständig und doch werden in nicht ausreichend saurer Lösung unter mannichfaltigen Bedingungen mitunter nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelammonmetallen mitgerissen, während bei zu reichlichen Säurequanten die Schwefelwasserstoffgruppe nicht absolut vollständig fällt. Ich habe schon vor einigen Jahren derartige Verhältnisse für das Baryumsulfat und das Eisen<sup>2</sup> und ferner für das Kupfer und das Zink näher zu studieren Gelegenheit gehabt. Das Kupfer fällt bekanntlich aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff stark zinkhaltig. Da die hier in Vorschlag gebrachte Auswaschung des gesammelten Niederschlages mit verdünnter warmer Salzsäure nur zufällig glückt, verfare ich jetzt zur Abscheidung des Kupfers als Sulfid (bei Messing-, Argentananalysen etc.) in der folgenden Weise: ca. 1 g der Legierung wird zunächst nur in Salpetersäure gelöst, diese Lösung eingetrocknet, der Rückstand wieder in etwas verdünnter Salpetersäure und Wasser aufgenommen und eine etwaige Spur Zinnsäure abfiltriert, worauf man nochmals, jedoch bei Gegenwart von Salzsäure, eintrocknet. Alsdann löst man unter Zusatz von Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure und verdünnt bis auf 350 ccm, um nunmehr die Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur von 85—95° (Asbestplatte und zollhohe Flamme) zu bewerkstelligen. Leitet man so lange ein, bis sich das entstandene Kupfersulfid rein schwarz gefärbt völlig abgelagert hat, so läuft dasselbe in diesem Zustande niemals trübe durch das Filter. Nach dem Trocknen verasche ich das vollkommen zinkfreie Kupfersulfid im ROSE'schen Tiegel und glühe erst wie gewöhnlich, zum Schluß jedoch im Sauerstoffstrom vor dem Gebläse, um es als Kupferoxyd zu wägen.<sup>3</sup> Neuerdings empfehlen NISSENSON und NEUMANN,<sup>4</sup> das

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 422.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. (N. F.) 39, 321.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2908.

<sup>4</sup> Chemiker-Zeitung 19, 1591.



Kupfer als Kupfersulfür durch Natriumhyposulfit zu fällen und oxydieren diesen Niederschlag ebenfalls durch Glühen im Sauerstoffstrom zu Kupferoxyd. Das entsprechend auf 100—150 ccm eingegte absolut klare Zinkfiltrat wird in einem hohen Becherglase (bedeckt) durch Zusatz reiner Sodakristalle (etwa 65 g) neutralisiert und jetzt das Zink mit einem geringen Überschufs an Natriumkarbonat wie üblich ausgefällt. Bei der Argentananalyse<sup>1</sup> trenne ich Nickel und Zink durch Natron unter Anwendung der umgekehrten Fällungsmethode. Hierzu fälle ich zunächst beide Metalle als Karbonate wie oben, wasche den Niederschlag drei- bis viermal aus, löse wieder in warmer Salzsäure (Spritzflasche) direkt auf dem Filter, bringe die Lösung in einer Porzellanschale eben zur Trockne, nehme mit höchstens 10 Tropfen verdünnter Säure auf und tröpfele schließlich letztere Flüssigkeit in reine erwärmte Natronlauge (10—15 g NaOH in 40—60 ccm H<sub>2</sub>O).<sup>2</sup> Nach einmaliger Aufkochung in der hierzu genommenen Platin- oder Berliner Schale verdünnt man stark mit Wasser (bis auf wenigstens 300 ccm) und kann nun von dem gefällten Nickel rasch abfiltrieren. Bei zu starker Konzentration der Flüssigkeit wird die Cellulose angegriffen und dadurch das Filtrieren ganz bedeutend verlangsamt, resp. unmöglich gemacht.

### **Trennung von Mangan und Zink, desgl. von Mangan und Kupfer.**

Fortgesetzt bemüht, die doppelte Fällung mit Wasserstoffsperoxyd auf eine zu reduzieren, ist mir dieses jetzt auch in einfachster Form für das Mangan und Zink, sowie Mangan und Kupfer geglückt.

#### **1. Mangan und Zink.**

Man verfährt hier wie folgt: Je 0.4 g der betreffenden wasserlöslichen Salze werden in 10—15 ccm Wasser (unter event. Zusatz von 3—5 Tropfen verdünnter Salzsäure) gelöst und darauf mit

<sup>1</sup> Ebenso schnell zum Ziele führend als die Schwefelwasserstofftrennung ist auch für obige Legierungen die Rhodanmethode unter Vermeidung unnötiger Überschüsse von Kaliumrhodanid. Ein Mittelwert von 65 % Kupfer erfordert pro 1 g Substanz fast 2 g K.CNS, wonach hier 2.5 g, höchstens 3 g davon zu nehmen sind. Bei der Ausfällung des Zinks als Karbonat müssen etwa entstandene Ammonsalze (Zersetzungsprodukte des Rhodankaliums mit starken Säuren) völlig mit vertrieben werden.

<sup>2</sup> Bei Anwendung der gewöhnlichen, verdünnten Natronlauge schließt das Nickel Zink ein, desgleichen wenn man solche im Überschufs zu der Nickel-Zinklösung gießt. Sehr vorteilhaft für die Trennung ist auch hier ein geringer Zusatz von Wasserstoffsperoxyd (10—15 ccm).

15 ccm Eisessig versetzt. Diese Flüssigkeit tröpfelt man unter fortwährendem Rühren in eine bereit gestellte Mischung von 40 bis 50 konz. Ammoniak und 30—40 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd, worauf man bedeckt 10—15 Minuten auf kochendem Wasser erwärmt. Der auf einem mittelgroßen Filter gesammelte Niederschlag wird zuerst einige Male mit starkem, dann mit verdünntem Ammoniak und schliesslich nur mit warmem Wasser ausgewaschen. Er ist vollkommen zinkfrei. Das Zink wird in dem Manganfiltrat, wie bereits veröffentlicht wurde, bestimmt.<sup>1</sup> Mit den gefundenen Mangan-Werten wurden wiederholt die durch Fällung des bloßen Mangansalzes mit Natriumkarbonat erzielten Zahlen verglichen, wobei recht augenscheinlich die großen Vorzüge der Wasserstoffsperoxyd-Niederschläge zu Tage traten. Der Wasserstoffsperoxyd-Niederschlag läuft niemals trübe durchs Filter, auch nicht am Ende der Auswaschungen, während die Karbonatmanganfiltrate doch ab und zu geringe Trübungen von Mangankarbonat aufweisen. Der Wasserstoffsperoxyd-Niederschlag filtriert rasch und wird bald wägbare, während ein nicht äusserst gewissenhaft gewaschenes Mangankarbonat Alkalispuren einschleusen kann. Der Manganhyperoxyd-Niederschlag ist absolut unlöslich in Ammoniak und Ammonsalzen, während man das von dem Mangankarbonat dem Natriumkarbonat gegenüber nicht so sicher behaupten darf, denn in den eingedampften Manganfiltraten treten gar nicht selten kleine Nachfällungen an Mangancarbonat auf (Bildung von Manganbikarbonat).

## 2. Mangan und Kupfer.<sup>2</sup>

Je 0.4 g wasserlösliches Mangan und Kupfersalz werden wie oben in 10—15 ccm Wasser und 15 ccm Eisessig gelöst und unter stetem Umrühren in ein Gemisch von 60 ccm Ammoniak und 50 bis 60 ccm 3prozentigen Wasserstoffsperoxyd eingetröpfelt.<sup>3</sup> Auf kochendem Wasserbade erhitzt man sodann bedeckt eine halbe Stunde und filtriert nun erst ab, worauf man den gesammelten Niederschlag wiederholt mit einer im Reagiercylinder momentan aufgekochten 30prozentigen Ammonacetatlösung in konz. Ammoniak übergießt, hierbei den Trichter drehend und jedesmal auch die Ränder des Filters mit der Flüssigkeit übergießend. Zum Schluss

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 407 und 413.

<sup>2</sup> Nach der folgenden Modifikation gelingt auch durch einmalige Fällung die Trennung des Eisens von Kupfer, Nickel und Zink (Diese Zeitschr. 10, 410).

<sup>3</sup> Unter Benutzung eines Glashahntrichters.

folgt das übliche Auswaschen nur mit Ammoniak und heißem Wasser. In der auf diese Weise erzielten Manganfällung konnte ich nach ihrer nochmaligen Auflösung weder mit Ammoniak, noch mit Ferrocyankalium irgend welche Reaktionen auf Kupfer erhalten, auch besafs der von neuem gewogene Niederschlag genau dasselbe Gewicht wie zuvor. Man achte bei diesen Prüfungen des Manganoxyduloxys darauf, daß ein Gemisch von Salzsäure und Wasserstoffsperoxyd mit Metallhyperoxyden Chlor entwickelt und das Platin angreift, daher man den Lösungsprozess zweckmäfsig in Porzellangefäfsen vornehmen mufs. Auch geglühtes Manganoxyduloxyd löst sich lebhaft in wasserstoffhyperoxydhaltiger Salzsäure und zwar bereits in der Kälte. Derartige platinhaltige Manganlösungen haben eine deutlich gelbe Färbung und bei einer Neufällung des Mangans kann sich dem Niederschlag Platin beimischen.

Eine Trennung des Kupfers und Mangans in ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung durch einmalige Fällung des Mangans ziehe ich bedingungslos der Schwefelwasserstofftrennung in saurer Lösung vor. Das Lästige der letzteren Operation, das längere Einleiten des Gases, die schlechten Filtriereigenschaften des aus sauren Lösungen unter den gewöhnlichen Bedingungen erhaltenen Kupfersulfids (langsames und am Schlufs trübes Durchlaufen, was nicht immer durch Auswaschung mit kaltem, frisch gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser verhütet werden kann), die bei einer beliebig gewählten Menge freier Säure zweifelhafte Reinheit des Niederschlags und anderes sagen dem Analytiker wohl deutlich genug, zu gunsten welcher Methode die Wagschale der Unparteilichkeit ausschlagen wird. Ja selbst eine zweimalige Fällung des Mangans führt schneller zum Ziele als die alte Methode. Jedenfalls ist bei der Benutzung der Schwefelwasserstoffmethode die Fällung des Mangans in dem Filtrate vom Kupfersulfid (nach der vollständigen Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs) durch Wasserstoffsperoxyd entschieden rationeller als mit Natriumkarbonat.

Zur Verbesserung der Schwefelwasserstofftrennung für das Kupfer und Mangan rate ich auch hier, wie es weiter oben bei der Argentananalyse näher besprochen wurde, den Zusatz einer reichlichen Menge von Schwefelsäure anstatt der Salzsäure. Da das Mangan weniger leicht mitgerissen wird als das Zink, Kobalt oder Nickel, so dürften für die vorliegenden Verhältnisse 5 ccm der konz. Säure genügen. Bei der nachträglichen Ausfällung des Mangans wird man jetzt die entsprechend eingedampfte Flüssigkeit in ein Gemisch von 30 ccm

Ammoniak und 30 ccm Wasserstoffsperoxyd eintragen und diese Fällung, wie bekannt, weiter behandeln.

Anwendbar für die Trennung von Kupfer und Mangan ist auch die Ausfällung des Kupfers als Rhodanür und zwar durch Kalium- oder Ammonrhodanid. Allein man vermeide wiederum jeden unnötigen Überschufs (siehe weiter oben bei Kupfer und Zink) und achte im Filtrate auf kleine Nachfällungen von Kupferrhodanür. Nach der üblichen Zersetzung des überschüssigen Rhodansalzes durch Salzsäure und Salpetersäure kann man das Mangan direkt mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd fällen.

Die Ausscheidung des Kupfers in dem durch einmalige Fällung des Mangans vermittelt Wasserstoffperoxyds erhaltenem Filtrat kann nach dem Verdampfen der ammoniakalischen Acetatlösung, Erhitzen auf dem offenen Luftbade u. s. f. direkt mit Natronlauge geschehen, oder man fällt es nach entsprechender Konzentration und Zusatz von schwefliger Säure mit Rhodanammon. Die letztere Fällung muß auf dem Wasserbade wenigstens 2—3 Stunden erwärmt werden, damit sie sich gut absetzt, sonst geht sie gern etwas durch das Filter; aber der Niederschlag besitzt infolge seiner Feinkörnigkeit die vortreffliche Eigenschaft, beim Glühen im Sauerstoffstrom rascher in reines Kupferoxyd überzugehen, als das mit Schwefelwasserstoff gefällte Kupfersulfid. Zeitweilig lasse ich auch an dieser Stelle das Kupfer nach Verdunstung des Ammoniaks, Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure (welche Menge für die alleinige Fällung des Kupfers ausreicht u. s. f.) mit Schwefelwasserstoff fällen, filtriere ab, was nun glatt von statten geht, löse den Niederschlag wieder in heifser Salpetersäure und fälle die von dem rein gelben Schwefel abfiltrierte Flüssigkeit nach Fortreibung der überschüssigen Säure mit reinem Natron. Die unter Umständen nicht einwandfreie und chemisch reines Wasserstoffgas beanspruchende Reduktion des Kupfersulfids zu Sulfür pflege ich aus genanntem Grunde seltener anzuwenden.<sup>1</sup>

Die oben beschriebene höchst einfache Art der Trennung von Mangan, Kupfer und Zink habe ich gemeinschaftlich mit H. W. WENG bewerkstelligt und beabsichtigen wir das Verfahren weiter auszudehnen, in erster Linie auf die früher vergeblich unternommenen Bestimmungen von Eisen, Mangan und Kobalt. Mehr aus rein wissenschaftlichen Gründen werden wir gleichzeitig hierbei die

---

<sup>1</sup> *Monatsh. Chem.* 14, 315. *Diese Zeitschr.* 9, 198.

von Dr. von CLOEDT und mir begonnenen Ausfällungen unter Druck näher studieren, im Interesse aber der praktischen Verwertung unserer Methoden vor allem neben speziellen Fällungsmodifikationen energisch wirksame Auswaschungsarten für weitere noch kleine Unbequemlichkeiten verursachenden Wasserstoffhyperoxydtrennungen zu finden suchen.

Noch möchte ich am Schlufs zu den von mir für die Ausführung der Wasserstoffsuperoxyd-Trennungen meist benutzten Quantitäten bemerken, dafs je 0.35—0.5 g im Gemenge angewandte Substanz nicht blofs naheliegende, sondern auch zweckentsprechend gewählte Teile repräsentieren, denn eine damit unter den ausprobierten Bedingungen normal verlaufende Analyse dürfte wohl kaum für ein beliebig anderes innerhalb eines Grammes Gesamtmaterial liegendes Verhältnis plötzlich ungünstige Resultate liefern. Die Richtigkeit dieser Annahme haben zahlreiche Analysen meiner Schüler zur Genüge praktisch bestätigt, indem dieselben meine neuen Trennungen stets mit allen möglichen Salzgemischen vornahmen, aber niemals irgend welche Abweichungen beobachten konnten. Desgleichen gelangten auch wiederholt Legierungen und technische Präparate zur Untersuchung, aber selbst hier bin ich auf keinerlei Schwierigkeit gestofsen. Mehr als zwei gut stimmende Analysen zunächst mitzuteilen, halte ich, falls nicht zwingende Gründe dafür vorliegen, für nicht notwendig, aber meine Mitarbeiter verfügen stets über eine viel gröfsere Anzahl. Sind die Spezialbedingungen für eine Trennung richtig und gründlich ermittelt, dann braucht man um das Stimmen der Analysen (die erforderliche Geübtheit in der Sache selbstverständlich vorausgesetzt) überhaupt nicht besorgt zu sein, und zwei gewissenhaft ausgeführte Trennungen sagen alsdann ebensoviel, wie ein Dutzend. Der Schwerpunkt der Sache liegt stets in den unter möglichst verschiedenen Versuchsverhältnissen durchgeführten Voranalysen; diese habe ich niemals unterlassen, wenn es auch — um Überflüssigkeiten zu vermeiden — in meinen Abhandlungen nicht immer ausdrücklich erwähnt ist. Ich möchte aber bei dieser Gelegenheit doch nicht unerwähnt lassen, dafs im Interesse einzelner Wasserstoffsuperoxydtrennungen wie derjenigen des Mangans von Chrom etc. je 30—60 quantitative Bestimmungen ausgeführt worden sind, ehe dieselben zur Publikation gelangten. Ich habe schon in einer früheren Arbeit ausführlich auf die analytisch so wertvollen Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxyd-Niederschläge hingewiesen und finde das dort Ausge-

sprochene bei der ausgedehnten Anwendung dieser Fällungen immer mehr bestätigt. Die Trennungen in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zähle ich jetzt unbestritten zu unseren genauesten und angenehmsten Methoden, denn ein Reagens, durch welches in die Analysen weder fixe, mitreißbare, noch im Überschufs irgendwie nachteilig wirkende Verbindungen hineingelangen, und welches auferdem das Arbeiten mit leicht wieder entfernbaren Ammonsalzen gestattet, in Summa unschädlicher ist als destilliertes Wasser, wird wohl jeder quantitative Chemiker als ein ideal vollkommenes bezeichnen müssen. Dafs aber auch die Wasserstoffsuperoxydmethode in natron- resp. kalialkalischer Lösung gleich bei der erstmaligen Fällung scharfe Trennungen gewährt, das sollen die in der vorausgehenden ersten Abhandlung beschriebenen Trennungen des Mangans von Kobalt und Nickel beweisen.

*Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Februar 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1896.

---

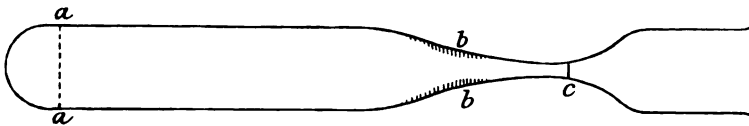
# Über eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaktion.

Von

P. JANNASCH.

Mit 1 Figur im Text.

Im Interesse des forensischen Nachweises geringer Quecksilbermengen in Leichenteilen unternahm ich mit Herrn H. LEHNERT zusammen eine Reihe von Versuchen für die Feststellung der Empfindlichkeitsgrenzen der bekanntesten Quecksilberreaktionen. Abgesehen von einer möglichen Gewinnung, wenigstens mit der Lupe sicher erkennbarer Quecksilberkügelchen, erwies sich uns der Quecksilberjodidbeschlag als am eigenartigsten und zuverlässigsten. Zur Verwendung als Corpus delicti stellt man diese Reaktion am vorteilhaftesten wie folgt an: Die aus den vorliegenden Objekten in der üblichen Art erzielte, nicht zu saure Quecksilberlösung wird genügend lange mit völlig blanken, dünnen Kupferschnitzeln in Berührung gelassen, das hierzu verwandte Erlenmeyerkölbchen ab und zu in lauwarmes Wasser stellend. Alsdann gießt man die Flüssigkeit ab, spült erschöpfend mit kaltem Wasser nach, schüttet den Inhalt auf Fließpapier und entfernt mit solchem, nur zart tupfend, alles anhaftende Wasser, ohne das Metall selbst mit den Fingern zu berühren, worauf man dasselbe in ein 14—16 cm langes und 18 bis 22 mm weites Probeglas giebt und einige Sekunden die Luft darüber absaugt, um so die letzten Spuren etwa noch vorhandener Kondensationsfeuchtigkeit zu beseitigen. Dieses Rohr wird jetzt, wie nachstehende Figur zeigt, über dem gewöhnlichen Gasbrenner ausgezogen und kapillar verjüngt.



Man erhitzt alsdann vorsichtig über einer zollhohen Flamme, bis die Hauptmenge des sich bildenden Sublimats bei *b* auftritt. Nach

dem Erkalten des Rohres ritzt man das Glas bei *a* mit einer neuen, dreikantigen Glasfeile geschickt an, sprengt den ganzen Boden ab (am sichersten mit Sprengkohle) und schiebt nun diesen geöffneten Teil, lose von einem Korkring gehalten, in ein Stehcylinderchen, welches ein erbsengroßes Stück Jod enthält. Sobald sich nach Einwirkung der Joddämpfe ein deutlicher Beschlag von scharlachrotem (in dünnen Schichten gelbem) Quecksilberjodid gebildet hat, schmilzt man die Röhre bei *a* und bei *c* zur event. Verwendung als Beweisobjekt ab.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion, angestellt durch je 1 ccm von Sublimatlösungen mit 1, 0.1 und 0.01 g pro 100 ccm Wasser, war die folgende:

1. 0.01 g Quecksilberchlorid gaben einen deutlichen Beschlag von metallischem Quecksilber und später desgleichen von Quecksilberjodid.

2. 0.001 g Quecksilberchlorid gaben einen schwer erkennbaren Beschlag von metallischem Quecksilber, aber mit Jod deutlichen Beschlag von Quecksilberjodid.

3. 0.0005 g Quecksilberchlorid lieferten keinen ersichtlichen Hauch von metallischem Quecksilber mehr, dagegen mit Jod noch schwachen Jodidanflug.

4. 0.0001 g Quecksilberchlorid gaben keine sicher erkennbare Reaktion mehr, auch nicht bei Anwendung weit engerer Röhren als der oben erwähnten.

Durch ein weiteres Studium der chemischen Reaktionsbedingungen gelang es uns, einen noch höheren Empfindlichkeitsgrad für die Jodidbildung zu erzielen. Zu diesem Zweck verquickten wir ein Stückchen Kupferblech von 5—7 mm Kantenlänge mit 0.0001 g Quecksilberchlorid (1 ccm wässrige und schwachsaure Lösung in einem höchstens 8—10 ccm fassenden Bechergläschen). Das Kupfer<sup>1</sup> wurde nach dem Abgießen der Quecksilberlösung u. s. f. mit Filtrierpapier vorsichtig getrocknet, hierauf auf ein Objekt- oder Uhrglas gebracht und getrennt davon, aber unmittelbar nahe ein halblinsengroßes Scheibchen Jod gelegt. Das ganze wurde nun mit einem Uhr- oder Krystallisierschälchen bedeckt kurze Zeit (5—10 Minuten) sich selbst überlassen. Hierbei bildete sich rings um das Metall herum (entweder außen oder darunter), genau in der Form des Bleches, ein ganz deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint derselbe in

<sup>1</sup> Bei  $\frac{1}{10}$  mg Sublimat ist die Verquickung des metallischen Kupfers noch vollkommen ersichtlich, aber nicht mehr bei  $\frac{1}{100}$  mg desselben.



Form quadratischer Tafeln und viereckiger Oktaëder. Die kleinsten Krystalle sehen dunkel aus, die größeren (bei stärkerer Anhäufung) im durchscheinenden Lichte dunkelrot, isoliert = gelb, und außerdem beobachtet man einzelne längliche Krystallisationen.<sup>1</sup>

In dieser Form erwies sich die Quecksilberjodidreaktion als überaus empfindlich, so daß 0.00001 g Quecksilberchlorid = sieben millionstel Gramm metallisches Quecksilber, noch einen deutlichen Beschlag gaben.

---

<sup>1</sup> H. BEHRENS, *Anleitung zur mikrochem. Analyse*, S. 79 (L. Voss, Hamburg 1895).

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, März 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1896.

## Über das Nitroprussidnatrium.

Von

K. A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

### Vierte Abhandlung.

In meiner letzten Mitteilung<sup>1</sup> über das Nitroprussidnatrium habe ich esterartige Verbindungen des Nitroprussidwasserstoffes mit verschiedenen Alkoholen, sowie ein durch überschüssige Natronlauge gebildetes quaternäres Salz dieser Säure beschrieben. Es handelte sich hierbei in erster Linie darum, festzustellen, ob man in dem sekundären Salz, also dem Nitroprussidnatrium, ein in der GERHARDT'schen Formel nicht vorhandenes Wasserstoffatom anzu-nehmen habe oder nicht, ob also die Formel  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder die um ein Wasserstoffatom reichere  $\text{FeCy}_5\text{NOHNa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit den Thatsachen besser übereinstimme.

Das bis jetzt mitgeteilte experimentelle Material läßt zwischen beiden Formeln nicht entscheiden.

Die Bildung des Sulfitprussidnatriums:  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  aus Nitroprussidnatrium, Natriumsulfit und Natronlauge liefs die zweite Formel als wahrscheinlicher bezeichnen.

Auch sprach zu deren Gunsten die Entstehung esterartiger Verbindungen aus Nitroprussidwasserstoff und alkoholischer Salzsäure.

Sorgfältige Elementaranalysen von durch vielfaches Umkrystallisieren gereinigtem Nitroprussidnatrium haben diesen Punkt nicht mit Sicherheit entschieden. Es wurden beim Verbrennen mit Bleichromat im Schiffchen unter Vorlage zweier reduzierter und im Vakuum bei 110° getrockneter Kupferspiralen folgende Werte erhalten:

---

<sup>1</sup> *Diese Zeitschr.* 11, 278 ff.

Für  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ :

	Berechnet:	Gefunden:	
C	20.13 %	20.12 %	20.30 %
H	1.34 %	1.60 %	1.56 %

Durch 6stündiges Erhitzen auf  $110^\circ$  verloren zwei Proben des Salzes 12.1 % und 11.7 %, während der Wassergehalt der obigen Formel entsprechend 12.1 % beträgt. Bei  $160^\circ$  steigerte sich der Verlust um weitere 2.9 resp. 5.4 %, wobei aber die Substanz zersetzt wurde, was sich daraus ergab, daß beim Lösen in Wasser Eisenoxyd zurückblieb.

Durch die Elementaranalyse ist nun allerdings ein Plus im Wasserstoffe erhalten worden, doch ist dies zu gering, als daß es die wasserstoffreichere Formel  $\text{FeCy}_5\text{NOHNa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 1.67 % Wasserstoff erforderte.

Der bei  $160^\circ$  eintretende weitere Verlust beweist nichts, da er auch von einer teilweisen Verflüchtigung des Cyans herrühren kann.

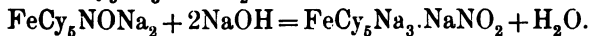
In letzter Zeit habe ich nun Resultate erhalten, die sich viel besser mit der alten GERHARDT'schen Formel  $\text{FeCy}_5\text{NONa} + 2\text{H}_2\text{O}$  vereinbaren lassen, als mit der schon mehrfach diskutierten wasserstoffreicheren.

Am Schlusse meiner letzten Mitteilung<sup>1</sup> machte ich auf eine merkwürdige Analogie aufmerksam, die sich zwischen Ferrocyanatrium, Sulfitprussidnatrium und quaternärem Nitroprussidsalz aufstellen läßt und die in den Formeln

$\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{.NaCy}$ ;  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{.Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{.NaNO}_2$   
ihren Ausdruck fand.

Demnach wären diese Substanzen Doppelverbindungen des bisher unbekanntes „Ferrocyanidtricyannatriums“  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3$  mit Cyanatrium, Natriumsulfit und Natriumnitrit.

Ist nun diese Analogie berechtigt, ist speziell die Formel des quaternären Nitroprussidnatriums wirklich  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{.NaNO}_2$ , so ist auch die alte GERHARDT'sche Formel  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_2$  richtig, denn nur diese vermag ohne Oxydation oder Reduktion durch einfache Anlagerung von 2 Mol. Ätznatron und Austritt von Wasser das quaternäre Salz  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{.NaNO}_2$  zu liefern nach der Gleichung:



Meine Versuche haben zu Gunsten dieser Auffassung entschieden, denn es gelang mir, die Muttersubstanz der ganzen Reihe, das

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 287.

Ferrocyanidtricyannatrium,  $\text{FeCy}_6\text{Na}_3$ , oder wie ich es kurz nenne: Prussidnatrium, darzustellen und daraus mit Natriumnitrit, Natriumsulfit, Natriumcyanid die oben neben einander gereihten Körper zu erhalten, und zwar in einer Weise, die sich kaum anders denn als einfache Addition auffassen läßt.

Als neues Analogon zu dem früher erhaltenen Sulfitprussidnatrium konnte ich ein Arsenitprussidnatrium darstellen, das in seinen Eigenschaften und selbst in seinem Äußeren jenem sehr ähnlich ist.

Da das neue Ferrocyanidtricyannatrium mit Ammoniak ohne Gasentwicklung den früher als Amidoverbindung angesprochenen, aus Nitroprussidnatrium mit Natriumamalgam, wie auch mit Ammoniak erhaltenen Körper liefert, so sehe ich mich veranlaßt, ihn der Klasse der Metallammoniakverbindungen einzureihen, wiewohl das Verhalten der Stickstoffwasserstoffgruppe auch die frühere Annahme einer Amidogruppe zuliefse.

Im Besitze der eben nur skizzierten Resultate habe ich auch die wohlbekanntere Färbung der Nitroprusside mit Schwefelalkalien näher untersucht und bin zu der Ansicht gelangt, daß sie durch einen Reduktionsprozeß zustande kommt, denn das Endprodukt ist immer das Ammoniakprussidnatrium, das umgekehrt mit oxydierenden Mitteln behandelt wieder die Violettärbung entwickelt.

#### **Darstellung des Prussidnatriums.**

Bringt man fein gepulvertes Nitroprussidnatrium mit Phenylhydrazin zusammen, so findet eine lebhaftere Reaktion statt. Unter deutlicher Erwärmung färbt sich das Gemisch intensiv rot und es entweicht Stickstoff. Quantitative Versuche zeigten, daß das Verhältnis des entwickelten Stickstoffes zur Menge des angewendeten Nitroprussidnatriums nicht konstant war, sondern wesentlich beeinflusst wurde durch die Temperatur des Reaktionsgemisches.

Aus dem Nitroprussidnatrium entsteht der Hauptsache nach Ferrocyanatrium und Eisenoxyd, das Phenylhydrazin liefert in bedeutender Menge einen schön roten, in verdünntem Alkohol löslichen Farbstoff.

Um die Reaktion zu mäßigen und dadurch die Zersetzung des zunächst gebildeten Ferrocyanidtricyannatriums zu verhindern, übergießt man 10 Teile Nitroprussidnatrium mit 20 Teilen Wasser und kühlt in einer Eiskochsalzmischung. Wenn die Temperatur auf  $-3^\circ$  gesunken ist, fügt man allmählich 10 Teile Phenylhydrazin

hinzu, so daß die Temperatur  $+5^{\circ}$  erreicht. Alsbald entweicht Stickstoff, während rote, harzige Massen sich bilden. Ist alles Phenylhydrazin eingetragen, so läßt man weitere zwei Stunden in der Kältemischung stehen und übergießt alsdann mit dem dreifachen Volum Sprit. Dieser löst den roten organischen Farbstoff, sowie geringe Mengen von noch unangegriffenem Nitroprussidnatrium, während eine rotgelbe harzige Masse zurückbleibt. Diese löst man in etwa 100 Teilen eiskalten Wassers, wobei kein Eisenhydroxyd zurückbleiben soll, denn solches beweist eine teilweise Zersetzung des Reaktionsproduktes, versetzt mit ca. 20 ccm einer 10 $\%$ igen Natronlauge und fällt dann mit 100 ccm Sprit.

Zum Filtrate giebt man abermals 100 ccm Sprit und überläßt auch dieses Gemisch ca. 24 Stunden lang in Eis der Krystallisation.

Die erste Alkoholfällung enthält den neuen Körper oft gemischt mit etwas Ferrocyanatrium, die zweite ist meist frei von diesem.

Würde man ohne vorherigen Zusatz von Natronlauge mit Alkohol fällen, so würde das ausfallende hellrötliche Pulver beim Absaugen unter Grünblaufärbung sich sehr schnell zersetzen und zwar zu löslichem Berlinerblau und Ferrocyanatrium.

Nach dem eben angegebenen Verfahren erhielt ich das Salz mehrmals in schön krystallisiertem Zustande und zwar aus der zweiten Spritfällung. Nicht selten aber fällt der Körper amorph aus und färbt sich dann beim Absaugen grün. Auch mengt sich leicht Ammoniakprussidnatrium bei.

Sicherer, wenn auch umständlicher, und mit geringerer Ausbeute führt der folgende Weg zum Ziele.

Man löst das quaternäre Nitroprussidnatrium 1 Teil in 5 Teilen Wasser auf und fügt 2 Teile Phenylhydrazin bei. Es erfolgt nur sehr langsam Rotfärbung und Stickstoffentwicklung. Nach etwa 4tägigem Stehen bei wenig über  $0^{\circ}$  hat sich eine erhebliche Menge von Prussidnatrium gebildet, das man von noch unverändertem quaternären Nitroprussid trennt, indem man so lange Alkohol zufügt, bis dieses als gelbes Öl ausfällt. Man dekantiert und fällt dann mit überschüssigem Alkohol in der Kälte die zunächst in Lösung gebliebene gesuchte Verbindung.

Das Lösen in Wasser und teilweise Fällen mit Alkohol wiederholt man so lange, bis die Substanz die Schwefelalkalireaktion kaum mehr zeigt.

Die Identität solcher Präparate mit den nach dem erstgenannten

Verfahren erhaltenen habe ich durch qualitativen und, wie unten folgt, auch durch quantitativen Vergleich festgestellt.

Das neue Salz stellt rötlichgelb gefärbte kugelige Aggregate dar, die aus feinen, doppelbrechenden Nadeln zusammengesetzt sind.

Die wässrige Lösung ist ziemlich intensivrotstichiggelb gefärbt und wird durch Zusatz von verdünnter Mineralsäure sofort prächtig hellgrün. Schwefelammon färbt nicht.

Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge tritt prachtvolle rote Färbung ein. Natronlauge allein zersetzt beim Kochen zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanatrium, ohne dafs Ammoniak entwickelt wird. Ferrosulfat fällt einen bläulichweissen, Ferrichlorid einen dunkelblauen Niederschlag, mit Natriumnitrit und Essigsäure entsteht eine schön violette Lösung.

Zur Analyse des aus sekundärem Nitroprussidnatrium und Phenylhydrazin dargestellten Präparates wurde 1 Stunde lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse für  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ :

Berechnet:		Gefunden:
Fe	16.2 %	15.9 %
N	20.3 %	20.7 %
H <sub>2</sub> O	26.1 %	Verlust bei 109° 24.4 %

Das aus quaternärem Nitroprussid und Phenylhydrazin dargestellte, in den Reaktionen vollständig mit dem obigen übereinstimmende Präparat gab nur auf Thon getrocknet:

Analyse für  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ :

Berechnet:		Gefunden:
Fe	15.4 %	15.0 %
Na	19.0 %	18.8 %
N	19.3 %	19.7 %
H <sub>2</sub> O	29.8 %	Verlust bei 109° 27.0 %

Nach diesen Analysen liegt eine Verbindung von 1 Mol. Ferrocyanid mit 3 Mol. Cyannatrium vor. Doch möchte ich, vorerst allerdings nur vermutungsweise, die Ansicht äußern, dafs eines von den Wassermolekülen eine andere Rolle spielt als die übrigen. Darauf deutet im Trockenverlust das Minus unter dem theoretischen Wert hin. Bei 109°, der oben gewählten Temperatur, färbt sich die Substanz grünlichgrau, scheint also eine tiefgehende Veränderung erlitten zu haben. Steigert man die Temperatur, so

dafs die Gewichtsabnahme 29.8 % beträgt, so ist die Substanz auch vollständig zersetzt, indem sie dann mit Hydroxylamin und Natronlauge nicht mehr rotgefärbt wird. Wahrscheinlich zerfällt sie in Ferrocyanatrium und ein Eisennatriumferrocyanid.

Die Frage nach der Gleichwertigkeit oder der Verschiedenheit der Wassermoleküle hoffe ich übrigens auf andere Weise noch entscheiden zu können.

Da, wie ich im folgenden mitteilen werde, unsere Substanz mit Natriumsulfit, Natriumarsenit, Natriumnitrit glatt zusammentritt zu den von mir Sulfitprussidnatrium, Arsenitprussidnatrium, quaternäres Nitroprussidnatrium genannten Verbindungen, so nenne ich das neue Salz vorläufig Prussidnatrium.<sup>1</sup> Seine Homologie mit dem Ferrocyanatrium dürfte auch die Bezeichnung Ferrocyanidtricyannatrium rechtfertigen, aber wohl nur dann, wenn sich zeigen sollte, dafs keines der Wassermoleküle intimeren Verband mit der Cyaneisengruppe hat als die übrigen. Eventuell wird dann die Bezeichnung Aquoferrocyanidtricyannatrium vorzuziehen sein.

Dafs unserem Salze Ferro- und nicht Ferricyanid zu Grunde liegt, geht aus der Fähigkeit hervor, in neutraler Lösung Jod zu binden.

Giebt man zu einer mit Stärkekleister versetzten wässrigen Lösung des zu der Analyse verwendeten Salzes bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise Jodjodkaliumlösung, so tritt zwar schon sehr bald Blaufärbung auf, doch verschwindet diese nach wenigen Minuten wieder und bleibt erst dann bestehen, wenn auf 345 Teile Substanz (Molekulargewicht der analytischen Formel) 110 resp. 115 Teile freies Jod zugefügt worden sind, das heifst, wenn auf ein Atom Eisen annähernd ein Atom Jod aufgenommen wurde durch Einwirkung von Jod, was dem Übergang der Ferro- in die Ferri-form entspricht.

Die entstehende Verbindung habe ich noch nicht näher untersucht, sondern nur festgestellt, dafs sie sich in ihren allgemeinen Reaktionen wie ein Ferricyanderivat verhält, insofern sie z. B. mit Ferrosulfat in salzsaurer Lösung sofort einen tief grünblauen Niederschlag giebt.

---

<sup>1</sup> Die von GRAHAM vorgeschlagene und dann von ERLNMEYER fortgeführte Nomenklatur der Ferrocyan-wasserstoff- und Alkaliverbindungen, wonach der Rest Cy, als Prussin oder Prussian bezeichnet wird, hat so wenig Eingang gefunden, dafs ich keine Verwechslungen fürchten zu müssen glaube. Meine Benennung wurde aus dem allgemein gebräuchlichen Namen „Nitroprussidverbindungen“ abgeleitet.

### Überführung des Prussidnatriums in Nitroprussidnatrium.

Diese gelingt sehr leicht, wenn man durch die wässrige Lösung aus nitroser Schwefelsäure und Quecksilber entwickeltes reines Stickoxydgas leitet. Schon nach wenigen Gasblasen zeigt die Lösung mit Schwefelalkali die charakteristische Violettfärbung. Nach ca. einstündigem Durchleiten ist nur noch Nitroprussidnatrium in Lösung. Der Übergang ist nahezu quantitativ und man könnte daher glauben, aus dieser Reaktion unmittelbar auf die Konstitution des Nitroprussidnatriums schliessen zu dürfen.

Unser Prussidnatrium ist, wie im vorhergehenden die Jodtitration bewies, eine Ferroverbindung und wird als solche Stickoxyd einfach addiren, so daß  $\text{FeCy}_6\text{Na}_3\text{NO}$  resp. unter Eintritt von Wasser und Austritt von Ätznatron  $\text{FeCy}_6\text{Na}_2\text{NOH}$  entsteht. Da die Lösung sogleich Nitroprussidnatrium enthält, so könnte man versucht sein, diesem die Oximidoformel<sup>1</sup> zuzuschreiben. Dem widerspricht aber eine merkwürdige Beobachtung. Pausiert man nämlich auf kurze Zeit den Stickoxydstrom, so daß Luft hinzutreten und Stickdioxyd entstehen kann, so färbt sich die Oberfläche der Lösung schön rotviolett, mit einer Nuance, die an die Nitroprussid-Schwefelalkalireaktion erinnert. Beim Umschütteln verschwindet die Färbung vollständig. Die Wirkung der nitrosen Dämpfe ist nun nicht eine oxydirende, wie man zunächst schliessen könnte, sondern die Violettfärbung kommt einfach durch die Säurewirkung der aus Stickoxyd und Wasser entstehenden Salpetersäure zu stande. Dies folgt daraus, daß Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure der auch nur kurze Zeit mit Stickoxyd behandelten Lösung dieselbe Färbung erteilen.

Nitroprussidnatrium, das Endprodukt obiger Reaktion erfährt mit genannten Säuren keine Änderung seiner Farbe; es muß also bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Prussidnatrium zunächst etwas anderes als Nitroprussidnatrium entstehen. Am wahrscheinlichsten ist das Zwischenprodukt Nitrosoprussidnatrium:  $\text{NOFeCy}_6\text{Na}_3$ , das in neutraler Lösung dunkelgelb, in saurer aber violett gefärbt ist. Weiteres Stickoxyd wirkt dann oxydierend und erzeugt  $\text{FeCy}_6\text{Na}_2\text{NO}$ .

Viel einfacher verläuft die Reaktion des Prussidnatriums mit Natriumnitrit. Ohne daß Gasentwicklung eintritt, entsteht nach einstündigem Verweilen der wässrigen Lösung quantitativ das quaternäre Nitroprussidnatrium, wenn man die beiden Salze in äqui-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 283.



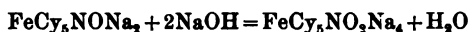
molekularen Mengen zusammenbringt. Sehr schön läßt sich die Bildung der Nitroprussidverbindung zeigen, wenn man eine wässrige Lösung von Prussidnatrium (ungefähr 1 : 100) in zwei Reagiercylinder verteilt und der einen Probe einen Tropfen Natriumnitrit zufügt. Eine Spur Schwefelammon verändert die nitritfreie Lösung in keiner Weise, die nitrithaltige wird momentan intensiv rotviolett gefärbt.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 0.102 g Prussidnatrium mit 0.1 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gelöst und nach 1 $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitratlösung versetzt und mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert. Der fleischfarbene Niederschlag wurde auf gewogenem Filter gesammelt und bei 109° zur Gewichtskonstanz gebracht; gewogen wurden 0.118 g Silbersalz, berechnet 0.124 g.

Das so erhaltene Nitroprussidsilber gab mit Chlornatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur digeriert Chlorsilber und sekundäres Nitroprussidnatrium. Mit Kupfersulfat lieferte das Filtrat vom Chlorsilber eine hellgraue Fällung von Nitroprussidkupfer, wodurch die völlige Reinheit des Präparates erwiesen war, denn Ferrocyanal z. B. hätte den Kupferniederschlag braunrot färben müssen.

Bei der Darstellung der Nitroprussidverbindung aus Prussidnatrium und Natriumnitrit tritt weder Gasentwicklung, noch eine bemerkenswerte Temperaturerhöhung ein, so daß man wohl mit Recht den Prozeß als einfache Doppelsalzbildung auffaßt und daher dem quaternären Nitroprussidnatrium die Formel  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NaNO}_2$  zuschreibt.

Da nun das sekundäre Nitroprussidnatrium mit Natronlauge das quaternäre Salz liefert, ohne daß Oxydation oder Reduktion eintritt, so kann für ersteres nur die Formel  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_3$  in Betracht kommen, denn nur die Gleichung:



führt zu der oben bewiesenen Formel des quaternären Salzes, ohne daß ein Oxydations- oder Reduktionsprozeß angenommen wird.

Betrachtet man nun die früher beschriebenen Verbindungen des Nitroprussidwasserstoffes mit Alkoholen im Lichte der neu gewonnenen Erkenntnisse, so lassen sie sich in ganz einfacher Weise als Doppelverbindungen des Prussidwasserstoffes mit Alkylnitrit auffassen.

Die früher gegebenen Analysenformeln<sup>1</sup> sind gleichbedeutend mit  $\text{FeCy}_5\text{H}_5\text{NO}_2\text{CH}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCy}_5\text{H}_5\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCy}_5\text{H}_5\text{NO}_2\text{C}_3\text{H}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Dafs die Gruppe  $\text{NO}_2\text{R}$  in diesen Verbindungen als Salpetersäureester und nicht als Nitrokohlenwasserstoff vorliegt, scheint mir aus dem Verhalten gegen Alkalien hervorzugehen, da durch diese schneller Zerfall in Alkohol und Nitroprussidsalz erfolgt, was der Verseifung der Alkylnitrite in Alkohole und salpetersaure Alkalien entspricht.

Beim Erwärmen mit Ammoniak wird Alkylamin gebildet, was sich leichter aus der Annahme von Alkylnitrit als einer Nitroverbindung erklärt.

#### **Verhalten von Nitroprussidnatrium gegen Natriumarsenit, Bildung von Arsenitprussidnatrium.**

Giebt man zu einer wässerigen Lösung von Nitroprussidnatrium so viel Natronlauge, als zur Bildung des quaternären Salzes erforderlich ist und versetzt dann mit einer Lösung von Natriumarsenit (dargestellt durch Schütteln von Arsentrioxyd mit 10% iger Natronlauge, bis zur Sättigung), so tritt sogleich eine intensiv braunrote Färbung auf, die der mit Natriumsulfit erzeugten völlig gleicht und wie diese nach kurzer Zeit in Hellgelb übergeht. Alsdann findet sich in der Lösung der Körper  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{NaH}_2$  neben arsenigsauren und arsensaurem Natron.

Zur Darstellung des neuen Arsenitprussidnatriums nimmt man am besten auf 3 Teile Nitroprussidnatrium 4 Teile sublimierten Arsentrioxyds. Arbeitet man mit größeren Mengen, so empfiehlt es sich, mit Eis zu kühlen, da sonst die durch die Reaktion bewirkte Temperaturerhöhung leicht Zersetzung veranlaßt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Ferrocyanatnatrium.

Die Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure zweckmäfsig an einem kühlen Orte eingedunstet und etwa auskrystallisiertes arsensaures Natron von Zeit zu Zeit entfernt. Aus der konzentrierten Lösung schiefsen allmählich rötlichgelbe Krystallkörner an, die sich unter dem Mikroskope als bündelförmig vereinte doppelbrechende gelbe dünne Nadeln erweisen.

Die gelbe wässerige Lösung verhält sich wie folgt: mit Schwefelammon keine Färbung, wodurch die Abwesenheit von un-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 285—286.

angegriffenem Nitroprussidnatrium erwiesen ist; mit Ferrosulfat weißer Niederschlag, der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure sofort schön hellblau wird; mit Ferrichlorid prachtvoll violette Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure schön blau wird; mit Natronlauge fand keine Ammoniakentwicklung statt; beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge prachtvoll intensiv blauschichtig rote Lösung.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet:

Für  $\text{FeC}_6\text{N}_5\text{AsO}_3\text{Na}_4\text{H}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{FeC}_6\text{N}_5\text{AsO}_2\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ :

Berechnet:	Gefunden:	
Fe 9.9 %	9.5 %	9.7 %
C 10.6 %	9.9 %	
N 12.4 %	12.0 %	
Na 16.3 %	17.1 %	
As 13.3 %	13.5 %*	13.7 %
H <sub>2</sub> O 28.7 %	27.7 %	
H 3.5 %	3.4 %	

Zur Eisen-, Arsen- und Natriumbestimmung wurde die Substanz mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure abgeraucht, doch nur soweit, daß noch etwas freie Schwefelsäure zurückblieb. Dann wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen schwefliger Säure erhitzt, um alles Arsen in der dreiwertigen Form zu erhalten und nach dem Verjagen der überschüssigen schwefligen Säure in Gegenwart von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur Arsentrisulfid gefällt, das auf gewogenem Filter gesammelt und bei 108° zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Das Filtrat vom Schwefelarsen wurde nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes mit etwas Kaliumchlorat versetzt und in der Siedehitze durch Ammoniak Eisenhydroxyd abgeschieden. Zur Natriumbestimmung wurde das hierbei erhaltene Filtrat eingedampft, mit etwas Schwefelsäure versetzt und der Glührückstand als Sulfat gewogen.

Die mit \* bezeichnete Arsenbestimmung geschah durch Destillation mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von Ferrochlorid und Fällung des übergegangenen Arsentrichlorids mit Schwefelwasserstoff.

Die übrigen Bestimmungen erfolgten wie schon mehrfach angegeben wurde.

Die analoge Kaliumverbindung konnte ich in ähnlicher Weise erhalten, wie das eben beschriebene Natriumsalz. Sie krystallisierte in runden, flachen, gelben Aggregaten, die aus radial vereinten doppeltbrechenden Nadeln bestehen.

Drei Stunden über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

Für  $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{AsO}_3\text{K}_4\text{H}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ :

Berechnet:		Gefunden:
Fe	10.4 %	10.2 %
C	11.1 %	11.0 %
N	13.0 %	12.7 %
As	13.9 %	15.0 %
K	28.9 %	28.6 %
H	1.8 %	1.9 %

Beide Verbindungen entfärben Jodlösung wie auch ungesäuerte Permanganatlösung, aber nicht mit der zur Erlangung brauchbarer Resultate nötigen Schnelligkeit.

Versetzt man z. B. die wässerige Lösung mit Bikarbonat und Stärkekleister, so färben schon die ersten Tropfen einer  $\frac{1}{10}$  normalen Jodlösung intensiv blau, doch verschwindet diese Färbung nach etwa 2 Minuten wieder und es werden beträchtliche Jodmengen reduziert, ehe die Bläuung bestehen bleibt. Es läßt sich ein scharfer Endpunkt nicht wahrnehmen.

Daraus folgt nun, daß die arsenige Säure, denn in dieser Oxydationsstufe muß das Arsen vorhanden sein, da die Verbindung, in Salzsäure gelöst, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sofort Schwefelarsen abscheidet, nicht mehr die gleiche Reaktionsfähigkeit besitzt wie im freien Arsenit, das Jodlösung momentan entfärbt. Es stimmt dies Ergebnis überein mit der früher<sup>1</sup> konstatierten Thatsache, daß im Sulfitprussidnatrium das Sulfitmolekül gegen Wasserstoffsuperoxyd sich beständig zeigt.

Überhaupt ist die Analogie zwischen dem Sulfitkörper und dem Arsenitprussidnatrium eine sehr beachtenswerte. Bis auf den Krystallwassergehalt stimmen die beiden Salze überein, allerdings nur dann, wenn in genau gleicher Weise getrocknet wurde, denn beide verlieren einen Teil des Krystallwassers sehr leicht.

Der Vergleich ergibt, daß im Arsenitderivat das Molekül

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 33.

$\text{AsO}_3\text{H}_2\text{Na}$  oder  $\text{AsO}_3\text{Na}$  dieselbe Rolle spielt, wie in der Sulfitverbindung das Natriumsulfit  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ . Als zweiten Bestandteil enthalten beide die Ferrocyanidtricyannatriumgruppe  $\text{FeCy}_6\text{Na}_3$ .

Hinsichtlich der Beständigkeit der beiden Körper ist zu bemerken, daß das Arsenitmolekül durch Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur sich verdrängen läßt, indem Sulfitprussidnatrium entsteht, daß aber das umgekehrte, nämlich die Bildung von Arsenitprussidnatrium aus der Sulfitverbindung nicht eintritt.

Gegen Cyankalium oder Cyannatrium sind beide Salze bei gewöhnlicher Temperatur beständig, während beim Erwärmen das Alkalicyanid die Sulfit- und die Arsenitgruppe verdrängt unter Bildung des beständigsten Gliedes der ganzen Eisencyanreihe, des Ferrocyansalzes,  $\text{FeCy}_6\text{M}'_3\text{.CyM}'$ .

Ich habe nun auch versucht, durch Einwirkung von Natriumantimonit, Natriumphosphit und Natriumhypophosphit auf das Nitroprussidnatrium Analoga der oben besprochenen Verbindungen darzustellen, jedoch vergeblich.

Natriumphosphit und Natriumantimonit wirkten auf das quaternäre Nitroprussidnatrium überhaupt nicht ein. Natriumhypophosphit gab erst nach längerer Einwirkung in geringer Menge einen Körper, der in seinen Reaktionen mit dem aus Nitroprussidnatrium und Phenylhydrazin erzeugten Prussidnatrium viel Ähnlichkeit zeigte, aber wegen der schlechten Ausbeuten und der mangelhaften Reinheit nicht völlig damit identifiziert werden konnte.

#### **Zusammenhang des Prussidnatriums mit dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium.**

Wie in meiner ersten Mitteilung<sup>1</sup> ausführlich beschrieben wurde, liefert das Nitroprussidnatrium unter dem Einflusse gewisser Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder beim Behandeln mit Ammoniak und mit äthylsubstituiertem Ammoniak eine Verbindung, die ich als Amidoprussidnatrium bezeichnete und deren Analyse zu der Formel führte:  $\text{FeCy}_6\text{Na}_3\text{NH}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Annahme einer direkt am Eisen sitzenden Amidogruppe stützte sich auf das merkwürdige Verhalten gegen oxydirende Substanzen, wobei unter gewissen Bedingungen Nitroprussidnatrium oder ein violetter Farbstoff entstand.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 262.

Da zudem Nitroprussidnatrium durch einfache Reduktion der Nitrosogruppe mit Natriumamalgam die Verbindung lieferte, so konnte nach aller Analogie auf eine Amidogruppe geschlossen werden.

Die Reaktion zwischen Nitroprussidnatrium und Ammoniak wurde als ein Reduktionsprozess aufgefasst, da bei Verwendung von Mono- und Diäthylamin kein Alkylamin-, sondern das Ammoniakderivat entstand.

Erst die Darstellung des Prussidnatriums führte mich zu einer neuen Auffassung meiner Verbindung, die, wie ich glaube, den Thatsachen besser entspricht, als die frühere, in meiner ersten Mitteilung berücksichtigte.

Behandelt man Nitroprussidnatrium mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung und in der Kälte, so entsteht, wie auf Seite 148 bis 151 ausführlich beschrieben wurde, das Ferrocyanidtricyannatrium oder, wie ich es kurz nenne, Prussidnatrium, von der Formel  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Digiert man diese Verbindung mit starkem wässrigen Ammoniak in der Kälte, so bildet sich ohne Gasentwicklung dasselbe Produkt, wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium. Die Identifizierung konnte leicht geführt werden durch die an zitiertem Stelle angegebenen Reaktionen. Bildet sich nun aus  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  durch Einwirkung von Ammoniak ein Körper von der Formel  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{Am} + x\text{H}_2\text{O}$ , so kann die mit Am bezeichnete Gruppe nur das Ammoniakmolekül, nicht die Amidogruppe sein, vorausgesetzt, dass keine Gasentwicklung eintritt. Ich brachte im Nitrometer von LUNGE die erwähnten Reagentien über Quecksilber zusammen, ohne dass auch nur eine Gasblase auftrat.

Also ist mit gutem Grunde der früher Amidoprussidnatrium bezeichnete Körper nunmehr als Ammoniakprussidnatrium zu bezeichnen.

Ich versuchte nun an Stelle des Ammoniakmoleküls Trimethylamin und auch Pyridin einzuführen. Aber wie früher<sup>1</sup> aus Nitroprussidnatrium und Trimethylamin oder Pyridin kein Derivat einer organischen Base erzielt werden konnte, so blieben auch jetzt meine Versuche erfolglos, als ich Prussidnatrium mit Trimethylamin und ebenso mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur digerirte. Die mit Alkohol und Äther gut gewaschene Substanz gab beim Zer-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 268.

setzen mit siedender Natronlauge nicht den geringsten Geruch nach diesen beiden so charakteristisch riechenden Basen.

Doch ist dies Resultat nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß zu der Gruppe der Metallammoniakverbindungen, z. B. des Kobalts oder des Nickels, sich nicht alle analogen Pyridin- oder Chinolinverbindungen darstellen lassen.<sup>1</sup>

Für die Möglichkeit des Eintritts eines größeren organischen Basenmoleküls an Stelle von Ammoniak dürfte in erster Linie die Raumfrage maßgebend sein. In unserem Falle macht es den Eindruck, als könnten umfangreichere Moleküle die im Prussidnatrium offene oder nur mit Wasser besetzte Coordinationsstelle am Eisen nicht mehr oder wenigstens nicht so leicht wie das Ammoniak einnehmen.

Ist nun unser Ammoniakderivat eine wirkliche Metallammoniakverbindung mit der Formel  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , so reiht es sich in einfacher Weise an die vorher beschriebenen Körper: Sulfitprussidnatrium, Arsenitprussidnatrium, quaternäres Nitroprussidnatrium und Ferrocyannatrium an.

Alle diese Substanzen können als Doppelverbindungen von Ferrocyanidtricyannatrium  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3$  mit Natriumsulfit, Natriumarsenit, Natriumnitrit, Cyannatrium aufgefaßt werden. In dem Ammoniakprussidnatrium spielt Ammoniak eine ähnliche Rolle, wie die vorerwähnten, als Salze zu definierenden Moleküle, indem es gleich diesen die am Eisenatom noch freie sechste Coordinationsstelle besetzt.

Dann müssen aber diese Doppelverbindungen ineinander übergeführt werden können, ohne daß dabei Oxydations- oder Reduktionserscheinungen eintreten. In der That gelingt es leicht, z. B. aus dem Ammoniakprussidnatrium das Ammoniakmolekül durch Natriumnitrit zu verdrängen, wobei quaternäres Nitroprussidnatrium, oder besser gesagt, Nitritprussidnatrium entsteht. Auch kann man durch Einwirkung von Natriumsulfit oder Natriumcyanid auf die Ammoniakverbindung das Sulfitprussidnatrium, respektive das Ferrocyannatrium erhalten unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung.

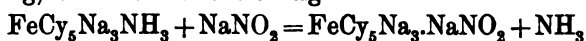
Giebt man zu der wässrigen Lösung von Ammoniakprussidnatrium Natriumnitrit und läßt bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, so geht die gelbe Farbe der Lösung in Rotgelb über, ohne daß Stickstoff oder sonst ein schwer lösliches Gas ent-

<sup>1</sup> Vergleiche die Arbeit von F. REIZENSTEIN (*Diese Zeitschr.* 11, 254).

wickelt wird. Wohl aber läßt sich Ammoniak durch den Geruch und durch die Bräunung von Curcumapapier sehr leicht nachweisen. Verdunstet man die Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure, so krystallisiert neben etwa überschüssigem Nitrit das quaternäre Nitroprussidnatrium in den charakteristischen gelbroten Tafeln aus.

Um die Reaktion quantitativ zu verfolgen, wurden 0.2006 g der lufttrockenen Ammoniakverbindung in ca. 5 ccm Wasser gelöst und im Nitrometer über Quecksilber mit 0.5374 g Natriumnitrit (also mit einem beträchtlichen Überschusse) zusammengebracht. Ohne dafs sich Gasentwicklung wahrnehmen liefs, färbte sich die Lösung schon nach wenigen Minuten leuchtend rotgelb. Nach mehreren Stunden wurde mit Wasser verdünnt, mit Silbernitrat versetzt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Das ausgefallene fleischfarbene Nitroprussidsilber wog bei 109° getrocknet 0.2301 g statt 0.239 g.

Also verläuft die Reaktion nahezu quantitativ und ohne Gasentwicklung, so dafs die Gleichung



aufgestellt werden darf.

Nun bildet sich das Ammoniakprussidnatrium, wie früher<sup>1</sup> ausführlich beschrieben wurde, aus Nitroprussidnatrium und Ammoniak. Mit Hilfe der nun gewonnenen Resultate läßt sich dieser Prozeß leicht deuten. Ammoniak wirkt als starke Base und bildet dementsprechend zunächst das gemischte quaternäre Natriumammoniumnitroprussid von der Formel  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{NH}_4\cdot\text{NH}_4\text{NO}_2$ , also das Analogon des Nitritprussidnatriums. Das Ammonitrit zersetzt sich bekanntlich schon in wässriger Lösung sehr leicht unter Reduktion der salpetrigen Säure und Oxydation des Ammoniaks in Stickstoff und Wasser; es wird dadurch eine Koordinationsstelle frei, die dann durch Ammoniak ersetzt wird. So entsteht das Ammoniumdinatriumsalz der Ammoniakprussidwasserstoffsäure  $\text{FeCy}_5\text{Na}_2\text{NH}_4\cdot\text{NH}_3$ . Wohl auf Grund der verschiedenen Löslichkeit findet eine Verschiebung des Alkalis statt derart, dafs das Ammoniakprussidnatrium  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NH}_3$  ausfällt, während ein Ammoniumsalz in Lösung bleibt. Daher verbessert sich die Ausbeute an dem Natriumsalz, wenn man dem Filtrate von der ersten Krystallisation etwas Natronlauge zufügt.

In ähnlicher Weise wie Natriumnitrit aus dem Ammoniakprussidnatrium das Ammoniak abspaltet und das quaternäre Nitro-

<sup>1</sup> Diese Zeitschrift. 10, 264.



prussidnatrium liefert, giebt Natriumsulfit in schwach alkalischer wässeriger Lösung die Sulfitverbindung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt Ammoniak aus und es krystallisieren die leicht erkenntlichen, radial vereinten hellgelben Nadeln von Sulfitprussidnatrium.

Die mikroskopische und die qualitative analytische Untersuchung liefs keinen Zweifel an der Identität dieses Präparates mit dem aus Nitroprussidnatrium und Natriumsulfit in alkalischer Lösung früher erhaltenen<sup>1</sup> Körper von der Formel:  $\text{FeCy}_6\text{Na}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

#### **Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroprussidnatrium.**

Dafs Nitroprussidnatrium in wässeriger Lösung mit Hydroxylamin und Natronlauge gekocht eine schön rote Lösung giebt, ist schon seit längerer Zeit bekannt, doch ist die Natur dieses roten Farbstoffes nicht ermittelt.

Ich habe an verschiedenen Stellen darauf aufmerksam gemacht, dafs auch alle von mir aus Nitroprussidnatrium erhaltenen Verbindungen, soweit sie die Gruppe  $\text{FeCy}_6$  enthalten, beim Kochen mit Hydroxylamin und Natronlauge die charakteristische rote Lösung geben. Dafs in allen Fällen wirklich der gleiche Farbstoff entsteht, schliesse ich daraus, dafs das Absorptionsspektrum stets übereinstimmend ein allerdings nicht sehr scharfes Absorptionsband im Grün zeigt.

Meine Versuche, diesen roten Farbkörper zu isolieren, haben zwar kein völlig befriedigendes Resultat ergeben, doch darf ich schliessen, dafs er als ein Reduktionsprodukt des Ammoniakprussidnatriums aufzufassen ist.

4 g der letztgenannten Substanz wurden mit 1.2 g salzsauren Hydroxylamins (ein Überschufs ist zu vermeiden) in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 ccm 10%iger Natronlauge rasch erhitzt. Unter starkem Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) ging die Farbe durch rotgelb in ein prachtvoll blautichiges Rot über. Alkohol fällte aus der Lösung ein rotes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe löste. Zinkstaub und Natronlauge bewirkte keine Änderung. Permanganat- oder Bichromatlösung brachten die Farbe augenblicklich zum Verschwinden, doch trat sie wieder auf, als von neuem mit Hydroxylamin und Natronlauge erhitzt wurde.

<sup>1</sup> Diese Zeitschrift. 11, 31.

Beim Liegen auf Thon an der Luft verblasste die Substanz, wurde schliesslich hellgelb und erwies sich dann durch ihr Verhalten gegen Natriumnitrit und Essigsäure, wie auch gegen Chlorkalklösung und verdünnte Schwefelsäure als Ammoniakprussidnatrium. Also war der rote Körper wieder in die Ausgangssubstanz verwandelt worden und zwar augenscheinlich durch den oxydierenden Einfluss des Luftsauerstoffes.

Ferrocyankalium oder -Natrium färben sich in Lösung beim Kochen mit Hydroxylamin und Natronlauge nur schön goldgelb. Es scheint also der rote Körper sich nur aus solchen Verbindungen erhalten zu lassen, die auf ein Eisenatom fünf Cyangruppen enthalten also Prussidverbindungen sind.

Eine seit längerer Zeit bekannte Analogie bietet das Nickelcyantricyankalium,<sup>1</sup> insofern es beim Kochen mit Hydroxylamin und verdünnter Alkalilauge eine schön violette Lösung liefert.

Da, wie mir scheint, diese Reaktionen der Metallcyanide von anderer Seite näher untersucht werden, so habe ich die Versuche nicht weiter fortgesetzt, sondern nur das Verhalten von Nitroprussidnatrium gegen Hydroxylamin in der Kälte näher studiert und dabei eine Verbindung isoliert, deren Analyse auf die Formel  $\text{FeCy}_5\text{OHNa}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  stimmt.

Doch bin ich mit der Untersuchung dieses Körpers noch nicht zum Abschluss gelangt und zwar hauptsächlich deswegen, weil er sehr schwer frei von dem Ammoniakprussidnatrium zu erhalten ist.

#### **Nitroprussidnatrium als Reagens auf Schwefelwasserstoff.**

A. OPPENHEIM<sup>2</sup> hat diesen Gegenstand ziemlich ausführlich behandelt, insofern er feststellte, unter welchen Bedingungen Schwefelwasserstoff die allen Chemikern wohl bekannte Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium liefert. Das Resultat seiner Versuche ist, dass nur an starke Basen gebundener Schwefelwasserstoff die prachtvolle Blauviolett färbung giebt, Calciumsulfid aber nur in konzentrierter Lösung. Organische Schwefelverbindungen, wie sulfokohlensaures Alkali oder Merkaptan geben eine tiefrote Färbung.

PLAYFAIR<sup>3</sup> glaubte den aus Schwefelnatrium und Nitroprussid-

---

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 282, 267.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 1860, 236.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* 74, 317.

natrium entstehenden blavioletten Farbstoff in folgender Weise isolieren zu können.

Er vermischte eine konz. Lösung von Nitroprussidnatrium mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Alkohol und gab dann eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium hinzu. Es schieden sich ölige Tropfen aus, die nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum möglichst rasch getrocknet wurden. Es blieb so eine blaue Masse, oder ein schmutziggrünes Pulver, die sich im Wasser mit Purpurfarbe lösten. Er analysierte das bei 100° getrocknete Produkt und fand darin einen Schwefelgehalt von 6.59%.

Wie aus der Darstellungsweise ersichtlich, hat PLAYFAIR einen Körper in Händen gehabt, dessen Homogenität keineswegs bewiesen ist.

(Ich habe gefunden, daß viele Stickoxydverbindungen, auch das Nitroprussidnatrium, mit Schwefelalkali Thiosulfat liefern. Dieses aber ist durch Alkohol leicht fällbar und kann damit sehr wohl den Schwefelgehalt in PLAYFAIR's Präparat verursacht haben.)

Alle meine Versuche, den blavioletten Farbstoff zu isolieren, blieben erfolglos und zwar deswegen, weil er sich auch in der Kälte zersetzt.

100 ccm einer 15%igen Natronlauge wurden mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt. Dazu kamen unter Eiskühlung 10 g Nitroprussidnatrium. Die intensiv blaviolette Lösung war nach 12 Stunden dunkelbraun gefärbt. Etwas Schwefel und ein bräunlichgrauer, Eisen, Cyan und Natrium enthaltender Niederschlag waren abgeschieden. Hat sich im Anfange das Gemisch über 30° erwärmt, so beträgt die Menge des ausgeschiedenen Niederschlages bis zur Hälfte vom Gewichte des Nitroprussidnatriums.

Die dunkelbraune Lösung färbt sich an der Luft alsbald grün. Bichromat oder Ferridcyankali färben ebenso. Bromwasser giebt schöne Violett färbung. Natriumnitrit färbt ohne Zusatz von Essigsäure zuerst grün mit rotem Ablauf, dann prachtvoll blaviolett. Diese Nuance ist mit der aus Nitroprussidnatrium und Schwefelalkali erzeugten identisch.

Die spektralanalytische Untersuchung ergab bei beiden ein Absorptionsband von der D- bis zur E-Linie.

Giebt man zu der braunen Lösung Natriumbisulfid und dann noch einige ccm Natronlauge, so krystallisieren beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure die charakteristischen hellgelben

Nadeln der aus Nitroprussidnatrium und schwefligsaurem Natron direkt erhaltenen Verbindung.

Erwärmt man die braune Lösung, so wird viel Ammoniak entwickelt. Es wird also schliesslich die Stickoxydgruppe durch das Schwefelalkali vollständig reduziert. In folgender Weise gelang es mir sogar, das unzersetzte Reduktionsprodukt, nämlich das Ammoniakprussidnatrium, zu isolieren.

4 g Atznatron wurden in 16 g Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt. Dazu kam eine Lösung von 15 g Nitroprussidnatrium in 30 g Wasser. Die Temperatur stieg von 10° auf 22°, also ging eine ziemlich energische Reaktion vor sich.

Nach 3 Stunden war die prachtvoll blauviolette Farbe in dunkelrotbraun übergegangen. Durch Zusatz von  $\frac{1}{8}$  Volum Alkohol wurde zunächst etwas Thiosulfat abgeschieden, dann mit einem starken Überschuss von Alkohol eine bräunlichgelbe amorphe Fällung. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und allmähliches Füllen mit Alkohol wurde schliesslich ein hellgelbes aus winzigen Nadeln bestehendes Pulver erhalten. Dies gab mit Natronlauge viel Ammoniak, mit Hydroxylamin und Natronlauge prachtvolle Rotfärbung. Mit verdünnter Salzsäure ging die gelbe Lösung in hellgrün über. Natriumnitrit und Essigsäure gab unter Gasentwicklung eine violette Färbung.

Hierdurch ist bewiesen, dass durch Alkalisulfhydrat das Nitroprussidnatrium schliesslich ebenso weit reduziert wird, wie durch Natriumamalgam oder Ammoniak und diesem ähnlich wirkende Amine. Damit stimmt übrigens die Thatsache überein, dass, wie ich mich in besonderen Versuchen überzeugte, Stickoxyd mit Schwefelalkali lebhaft reagiert. Ist das Schwefelalkali im Überschuss, so entsteht Ammoniak und Alkalidisulfid, wie die intensive Gelbfärbung, die Nichtfällbarkeit mit Alkohol und die beim Ansäuern auftretende Schwefelabscheidung unverkennbar zeigen. Viel Stickoxyd und wenig Alkalisulfid geben Stickoxydul, Stickstoff und wahrscheinlich Thiosulfat. Über diese Reaktionen werde ich an anderer Stelle weiter berichten.

Während bei der Einwirkung von Schwefelalkali auf Nitroprussidnatrium nur sehr schwierig als Endprodukt der Reaktion die Ammoniakverbindung zu fassen ist, bietet es keine erheblichen Schwierigkeiten, diesen Körper mit Hilfe von Merkaptan zu erhalten.

Quaternäres Nitroprussidnatrium, oder besser gesagt, Nitritprussidnatrium, wurde mit dem vierfachen Gewicht Wasser und

dem sechsfachen Gewicht Äthylmerkaptan übergossen in der Kälte öfters durchgeschüttelt. Wie schon OPPENHEIM<sup>1</sup> gefunden, tritt hierbei sehr schnell eine tiefrote Färbung auf, die der aus Alkalisulfid und Nitroprussidnatrium bei Gegenwart von Natronlauge erzeugten völlig gleicht.

Nach mehrtägigem Stehen bei  $+2^{\circ}$  verblasst die Färbung und Alkohol fällt alsdann ein graugelbes Pulver, das durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Merkaptan völlig befreit wurde. Nach dem Lösen in kaltem Wasser, Filtrieren und Fällen durch allmählichen Zusatz von Alkohol erhielt ich die Substanz als hellgelbes Pulver, das mit heifser Natronlauge viel Ammoniak, aber kein Merkaptan lieferte. Schwefelammon gab keine Färbung, Hydroxylamin und Natronlauge in der Hitze prachtvolle rote Lösung.

Natriumnitrit und Essigsäure färbten sehr schön violett, desgleichen Chlorkalk und Essigsäure. Ferrochlorid und Salzsäure fällten einen hellbläulichen, Ferrichlorid und Salzsäure einen dunkelblauen Niederschlag.

Es war also aus quaternärem Nitroprussidnatrium mit Äthylmerkaptan das Ammoniakprussidnatrium entstanden, wobei offenbar das Merkaptan reduzierend wirkte, indem es vermutlich zu Disulfid oxydiert wurde.

Nun hat schon WEITH angenommen, daß der violette Körper, den man aus der jetzt Ammoniakprussidnatrium genannten Verbindung mit Chlorkalk und Essigsäure erhält, identisch sei mit dem aus Nitroprussidnatrium und Schwefelalkali erzeugten.

Ich teile diese Ansicht und füge hinzu, daß eine der bekannten Färbung ähnliche sich auch erhalten läßt, wenn man Ammoniakprussidnatrium mit alkoholischer Jodlösung behandelt, oder wenn man durch eine wässerige Lösung von Ferrocyanidtricyannatrium Stickoxydgas leitet und dann mit Essigsäure ansäuert.

Das Absorptionsspektrum zeigt ein breites Band von der D- bis zur E-Linie, ganz ähnlich wie bei der allbekannten Schwefelalkalireaktion des Nitroprussidnatriums. Bei der mangelhaften Schärfe dieses Absorptionsbandes und der Veränderlichkeit der Färbung selbst bei niederer Temperatur ist freilich die völlige Identifizierung nicht möglich.

Doch ist durch all diese Versuche wahrscheinlich gemacht, daß

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 1860, 236.

die bekannte Nitroprussidschwefelalkalireaktion auf der Bildung eines schwefelfreien Reduktionsproduktes beruht.

#### Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Cyankalium.

HADOW giebt an, aus Nitroprussidnatrium und Cyankalium Ferridcyankalium erhalten zu haben. Diese Behauptung wurde von WERTH widerlegt. Er fand, daß die Reaktion glatt verläuft unter Bildung von Ferrocyanidkalium und Alkalinitrit.

Die folgende Beobachtung veranlafste mich, diese Versuche zu wiederholen.

Versetzt man eine Eisennitrososchwefelverbindung, etwa die von WIEDE und mir dargestellten Salze der Dinitrosoeisenthioschwefelsäure<sup>1</sup> mit einer konzentrierten Lösung von reinem Cyankalium, so tritt alsbald eine prachtvoll blaurote Färbung auf. Diese Erscheinung konnten wir bei näherer Untersuchung zurückführen auf die intermediäre Bildung von Nitroprussidnatrium.

Giebt man zu einer konzentrierten Lösung von reinem Cyankalium eine Spur Nitroprussidnatrium oder -kalium, so tritt alsbald eine prachtvoll blautichigrote Färbung auf, die erst nach längerem Stehen verbleicht. Vor dem Spektralapparat zeigt die Lösung ein breites Absorptionsband zwischen der D- und F-Linie des Sonnenspektrums.

Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich, aber nur bei Anwendung einer konzentrierten Cyankalilösung.

Verschiedene Versuche, die gefärbte Substanz zu isolieren, blieben erfolglos. Statt dessen konnte nur Ferrocyanidkalium abgeschieden werden.

Verringert man die Menge des Cyankaliums oder vermehrt man die des Nitroprussidnatriums, so tritt die erwähnte Farbenreaktion weniger intensiv auf. Niemals aber gelang es, aus dem Nitroprussidnatrium ein anderes Produkt krystallisiert zu erhalten als Ferrocyanidkalium.

In dieser Hinsicht kann ich also die Resultate WERTH's nur bestätigen.

Zum Schlusse will ich die Resultate meiner Experimentaluntersuchung kurz zusammenfassen.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 318.

Nitroprussidnatrium liefert

- 1) mit Natronlauge das quaternäre Salz  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NaNO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  zweckmäßsige Nitritprussidnatrium genannt.
- 2) Alkohole geben mit Nitroprussidwasserstoff bei Gegenwart von Chlorwasserstoff Alkylnitritprussidwasserstoff, z. B.  $\text{FeCy}_5\text{H}_3\cdot\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- 3) mit Natriumsulfit in alkalischer Lösung Sulfitprussidnatrium  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{Na}_2\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .
- 4) Natriumarsenit analog  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{NaH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .
- 5) Cyannatrium  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NaCy} + x\text{H}_2\text{O}$  also das mit 9 oder 12 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierende Ferrocyanatrium.
- 6) Natriumamalgam reduziert zu Ammoniakprussidnatrium  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .
- 7) Der gleiche Körper entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak und ist auch das Endprodukt der reduzierenden Einwirkung, die Schwefelalkali oder Mercaptan in alkalischer Lösung auf das Nitroprussidnatrium ausübt.
- 8) Alle diese Körper sind Verbindungen des Prussidnatriums  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3$  oder  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  mit Salzen wie Natriumnitrit, Natriumsulfit, primärem Natriumarsenit, Natriumcyanid oder mit Ammoniak. Demgemäß lassen sie sich wenigstens teilweise glatt ineinander überführen.
- 9) Die Stammsubstanz, das Prussidnatrium  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf sekundäres oder auf quaternäres Nitroprussidnatrium und liefert durch einfache Vereinigung mit den betreffenden Salzen oder mit Ammoniak die obigen Doppelverbindungen.
- 10) Die allbekannte Nitroprussidschwefelalkalireaktion beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines violetten Reduktionsproduktes.

Ich will noch ausdrücklich bemerken, daß ich in den Formeln, wie  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3\cdot\text{NaCy}$  das eine Salzmolekül, also hier ein Molekül Cyannatrium nur deshalb getrennt schrieb, um die Analogie in der Zusammensetzung der verschiedenen Doppelverbindungen anschaulich zu machen. Es besteht wohl kein Grund, anzunehmen, daß die vier mit dem Ferrocyanid verbundenen Salzmoleküle in verschiedener Weise am Aufbau des Ganzen teilnehmen. Im Sinne der WERNERSchen Theorie wird man annehmen können, daß in allen oben zusammengestellten Verbindungen um das Eisenatom herum sechs Gruppen: Cyan, die Nitrogruppe, Ammoniak etc. gelagert seien,

derart, daß die Alkaliatome auferhalb des Komplexes in einer zweiten Sphäre stehen.

Aller näheren Vorstellungen, insbesondere auch über den inneren Aufbau des Nitroprussidnatriums will ich mich so lange enthalten, bis ich auf Grund anderweitiger Untersuchungen die Frage entschieden habe, ob die Sticksoxydgruppe mit dem Eisen eine Bindung im Sinne der Valenztheorie eingeht, etwa wie ein Halogen, oder ob sie sich wie Krystallwasser, Alkohol, Ammoniak anlagert.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1896.



## Die Superoxyde in Beziehung zu dem periodischen System der Elemente.<sup>1</sup>

Von

A. PICCINI.

Die Geschichte der Superoxyde, d. h. derjenigen Oxyde, welche  $H_2O_2$  entsprechen (wie z. B.  $BaO_2$ ,  $TiO_3$ ,  $S_2O_7$ ) besitzt eine große Bedeutung für die Lehre der höchsten Verbindungstypen und folglich auch für das periodische System der Elemente. In der That, wenn wir die Oxyde, welche dem Wasser entsprechen, in derselben Art, wie die dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechenden beurteilen würden, so müßten wir eine gewisse Zahl Elemente verschieben, für welche sich die höchste Verbindungsform erhöhen würde. So z. B. würde das Baryum von der zweiten zur vierten Gruppe, das Titan von der vierten zur sechsten, der Schwefel von der sechsten zur siebenten übergehen, während diese neuen Stellungen allen anderen Eigenschaften dieser Elemente nicht entsprechen würden. Bei den best studierten Elementen, über deren Funktion keine Zweifel obwalten, hat man nie daran gedacht ihre Stellung zu wechseln; anders verhält es sich aber mit manchen nicht gut bekannten oder dem System noch nicht eingeordneten Elementen, welche Gruppen zugeschrieben wurden, zu deren Eigenschaften sie nicht paßten, indem man unrichtigerweise diejenige des Peroxydes als Grenzform ansah.

Aber, wenn wir auch die Superoxyde zur Festsetzung der Grenzverbindungsform nicht brauchen können, können wir sie deshalb unbeachtet lassen, in eine Art Limbus stellen, und ihnen auch das Vermögen Derivate zu geben, d. h. durch geeignete Reaktionen gut definierte Verbindungsreihen zu liefern, leugnen?

Sehen wir von diesem Vermögen vorläufig ab, so scheint mir doch, daß man vor allem feststellen soll, ob diese Superoxyde sich, infolge ihres Ursprunges und ihrer Eigenschaften, von allen anderen

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von A. MIOLATI.  
Z. anorg. Chem. XII.

Oxyden so weit entfernen, daß sie eine bestimmte, leicht erkennbare Gruppe bilden. Nach Klarlegung dieses Punktes wird man beurteilen können, wie sie für die Systematik zu verwerten sind.

Die Erfahrung lehrt uns, daß die Superoxyde auf verschiedenen Wegen dargestellt werden können, welche man in den folgenden vier allgemeinen Methoden zusammenfassen kann:

1) Durch langsame Oxydation, welche bei gewöhnlicher Temperatur und in einem mehr oder weniger feuchten Medium vor sich geht.

2) Durch die Wirkung des Sauerstoffs bei hoher Temperatur und folglich auch durch die Wirkung des schmelzenden Kaliumchlorats auf die niederen Oxyde, sowie, obwohl seltener, durch Verbrennung der Metalle.

3) Durch die Wirkung des Sauerstoffs und des elektrischen Stromes.

4) Durch die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds.

Viele höhere Oxyde von Typus des Wassers können zwar auch durch diese Methode dargestellt werden, aber außerdem durch Salpetersäure oder durch Chlor in alkalischer Lösung, aus den Elementen oder aus den niederen Oxyden; wir kennen jedoch keinen gut bestimmten Fall, in welchem durch diese Reagentien Superoxyde erhalten worden sind. Aus Zinn, Titan, Zirkon erhalten wir durch Salpetersäure die Bioxyde  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , während wir mit Wasserstoffsuperoxyd mit der größten Leichtigkeit bis zu den Trioxyden  $\text{SnO}_3$ ,  $\text{TiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$  gelangen. Wenn diese Beobachtung einerseits uns das Mittel giebt, durch den Ursprung und die Bildungsweise die beiden Arten von Oxyden zu unterscheiden, liefert sie uns andererseits, wie wir sehen werden, das Kriterium zur Feststellung ihrer Konstitution.

Mit derselben Sicherheit können wir die beiden Arten von Oxyden mittelst ihrer Reaktionen unterscheiden. Ohne die Peroxyde eines nach dem anderen zu studieren, genügt es, das Augenmerk auf eine allgemeine Eigenschaft derselben zu lenken und zwar auf die, daß sie alle in saurerer Lösung einige sauerstoffreiche Verbindungen —  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  — reduzieren, indem sie sich hierbei selbst reduzieren. Ich habe gesagt, daß diese Eigenschaft allen Superoxyden zukommt, obschon man gewöhnlich in den Persulfaten eine Ausnahme von dieser Regel sehen will. Man muß aber dazu bemerken, daß diese, obwohl sie nicht auf das Kaliumpermanganat einwirken, doch mit Bleisuper-

oxyd und Manganbioxyd reagieren, wie zuerst MARSHALL<sup>1</sup> festgestellt hat. Es handelt sich nur um ein Reaktiv statt eines anderen, um eine Verschiedenheit der Umstände, unter denen die Reduktion stattfindet; aber die Erscheinung ist im Grunde dieselbe.

Für unsere Betrachtungen ist es gleichgültig, ob die Reduktion, welche die Peroxyde auf sauerstoffreiche Verbindungen hervorgerufen, direkt von ihnen veranlaßt ist oder von Wasserstoffsperoxyd, welches mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit durch die Einwirkung der Säuren auf diese entsteht. Durch letztere Hypothese würde man vielleicht erklären, warum die Reduktion sich in den verschiedenen Fällen mehr oder minder rasch vollzieht. Sicher ist es aber, daß von allen Oxyden des Wassertypus kein einziges unsere Oxydationsmittel unter Entwicklung von Sauerstoff reduziert, was unserer Meinung nach ein wertvolles Unterscheidungsmittel darstellt.

Es kommt ferner noch ein anderes hinzu. Mit der Zunahme des Sauerstoffs in den Oxyden des Wassertypus nimmt bei ihnen die basische Funktion ab, es tritt ein saurer Charakter auf oder ein schon vorhandener wird deutlicher. Das Manganoxyd ist eine starke Base, das Trioxyd und das Heptoxyd sind dagegen Säureanhydride, daselbe geschieht beim Chrom und beim Eisen. Bei den Hyperoxyden ist die Sache ganz anders.  $S_2O_7$  ist weniger sauer als  $SO_3$ ,  $TiO_3$  als  $TiO_2$  u. s. w.; ja die Hyperoxyde sind sogar so wenig den Säureanhydriden ähnlich, daß man viel darüber diskutiert hat, ob sie sich überhaupt mit Basen zu Salzen verbinden können.

Die Untersuchungen von BERTHELOT und MARSHALL über die Persulfate und die meinigen über die Fluoxysalze, die den Sauerstoff in demselben Zustand, wie im Wasserstoffsperoxyd enthalten, hätten jeden Zweifel hierüber aber schon beseitigen und beweisen können, daß die Hyperoxyde wie die anderen Oxyde befähigt sind Salze zu geben. MENDELEJEFF nimmt auch in der letzten Auflage seiner berühmten Grundlagen der Chemie<sup>1</sup> an, daß die Superoxyde, ebenso wie sie Hydrate zu liefern im Stande sind, sich auch mit Basen und Säuren verbinden können; er hält jedoch das Studium dieser Reaktionen noch nicht für genügend, um allgemeine Schlüsse über das periodische System ziehen zu können und hegt das Bedenken, daß man in vielen Fällen, wo man nur

<sup>1</sup> *Proc. R. Soc. Edimb.* 18, 63.

<sup>2</sup> S. 606 (6. russ. Aufl. 1895).

die hydrierten Superoxyde kennt, es nur mit einer Verbindung des höchsten Oxydes mit Wasserstoffsuperoxyd zu thun hat.<sup>1</sup>

Ein solcher Zweifel führt ihn zu einer, meiner Ansicht nach, wenig wahrscheinlichen Interpretation meiner Untersuchungen über die Fluoxypermolybdate und Fluoxyperwolframate.<sup>2</sup> Er bemerkt,<sup>3</sup> daß diese Salze nicht der Permolybdänsäure von PÉCHARD ( $\text{Mo}_2\text{O}_7$ ), sondern dem noch unbekanntem Molybdäntetroxyd ( $\text{MoO}_4$ ) entsprechen. Das veranlaßt ihn, anzunehmen, daß diese neuen Fluoxysalze nichts anderes als die normalen Fluoxysalze seien, verbunden mit Wasserstoffsuperoxyd, statt einfach mit Wasser. So wäre z. B. das fluoxypermolybdänsäure Kali nichts anderes als das gewöhnliche Fluoxymolybdat  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$  mit einem Molekül „Krystallisationswasserstoffsuperoxyd“  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen stimmt jedoch nicht mit dieser Annahme überein, da er bei  $100^\circ$  das ganze Wasser verliert und einen gelben Rückstand von der Zusammensetzung  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  hinterläßt, welcher nur bei höherer Temperatur anfängt Sauerstoff zu verlieren, bis er bei  $150^\circ$  vollständig weiß wird und der Formel  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  entspricht. Auch das Kaliumfluoxyperwolframat, das Fluoxyperniobat und das Fluoxypertantalat verlieren bei  $100^\circ$  das Wasser und nur bei höherer Temperatur Sauerstoff, wie die von mir nach genauen Methoden ausgeführten Analysen beweisen. Außerdem krystallisieren das Kaliumfluoxypertitanat  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{KFl}$ , das Ammonfluoxypermolybdat  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  und das Ammonfluoxypertitanat  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  (wie die entsprechenden normalen Fluoxy- und Fluosalze) ohne Wasser, obschon sie antiozonischen Sauerstoff enthalten und deshalb den Superoxyden entsprechen. Es scheint mir auch nicht, daß man die Leichtigkeit, mit welcher die Fluoxymolybdate und die Fluoxyperwolframate mit Wasserstoffsuperoxyd reagieren, in Beziehung setzen kann, (wie MENDELEJEFF zu glauben geneigt ist)<sup>4</sup> zu der Neigung, welche die Molybdän- und die Wolframsäure haben, sich zu polymerisieren und komplexe Säuren zu geben; da ich Fluoxysalze des Wasserstoffsuperoxydtypus aus der Titan-, Niob- und Tantal säure erhalten konnte, bei welchen diese Neigung nicht sehr ausgesprochen ist.

<sup>1</sup> Ebenda S. 439.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 1, 51; 2, 21; 10, 438.

<sup>3</sup> Grundlagen der Chemie (6. russ. Aufl.), S. 638.

<sup>4</sup> Grundlagen der Chemie (6. russ. Aufl.), S. 639.

Wenn aber der antiozonische Sauerstoff wirklich als Bestandteil der Radikale  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{Fl}_2$  auftritt, so ist es ja gleichgültig, ob wir statt des Typus  $\text{R}_2\text{O}_7$ , bei welchem PÉCHARD angelangt ist, den Typus  $\text{RO}_4$  erhalten, welcher außerdem für die Elemente der sechsten Gruppe nicht neu ist. MOISSAN und BERTHELOT glauben, daß das Chromsäureanhydrid und das Wasserstoffsperoxyd im Verhältnis  $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  reagieren; PÉCHARD nimmt die Existenz eines Baryumperchromats mit einer  $\text{CrO}_4$  entsprechenden Formel an, und FAIRLEY endlich hat das Urantetroxyd  $\text{UO}_4$  dargestellt. Dies bedeutet, daß wir aus den Grenzoxyden  $\text{RO}_3$  der sechsten Gruppe die Superoxyde  $\text{RO}_4$  erhalten können, genau wie wir aus  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , die Verbindungen  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{TiO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_7$  bekommen, oder im allgemeinen aus  $\text{RX}_n$  zu  $\text{RX}_{n+2}$  gelangen können. Unter den speziellen Bedingungen meiner Versuche gehorchen Molybdän und Wolfram diesem Gesetze; aber es wäre nicht auszuschließen, daß man zu Verbindungen dieser Art auch aus den Molybdaten und Wolframaten durch eine geeignete Modifikation von PÉCHARD's Methode gelangen könnte. Man darf außerdem nicht vergessen, daß neben  $\text{ZrO}_2$  auch  $\text{Zr}_2\text{O}_5$ , neben  $\text{TiO}_2$  auch  $\text{Ti}_2\text{O}_5$  existieren, oder daß neben den Superoxyden ihre Verbindungen mit dem höchsten Oxyd existieren können. Es liegt folglich gar nichts sonderbares in der Annahme, daß die Permolybdän- und Perwolframsäure aus  $\text{MoO}_4.\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_4.\text{WO}_3$  bestehen.

Mag die Sache so oder anders sein, man kann nicht mehr im Zweifel sein, daß die dem Wasserstoffsperoxyd entsprechenden Oxyde (und die aus ihnen derivierenden Fluoxyanhydride) wohl charakterisierte Verbindungsreihen geben können, genau wie die dem Wasser entsprechenden Oxyde, von welchen sie sich nur durch die geringere Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Man darf aber deshalb nicht glauben, daß die beiden Arten von Oxyden miteinander verwechselt werden könnten, und daß man sich manchmal der einen statt der anderen bedienen dürfte, um die höchste Verbindungsform der Elemente festzusetzen. Die Erfahrung hat uns gelehrt, wie wir oben betont haben, daß es sowohl durch den Ursprung, als durch die Reaktionen des darin enthaltenen Sauerstoffs leicht ist, die Oxyde des Wassertypus von denjenigen des Wasserstoffsperoxydtypus zu unterscheiden. Als Beispiel der Leichtigkeit, mit welcher diese Unterscheidung gemacht werden kann, sei es mir erlaubt, daran zu erinnern, was ich im Jahre 1885 gelegentlich des damals von BRAUNER entdeckten Didymsperoxyds  $\text{Di}_2\text{O}_6$  geschrieben habe.

Damals bemerkte ich, daß dieses Superoxyd sich durch seinen Ursprung und durch seine Reaktionen als ein Derivat des Wasserstoffsuperoxyds auszeichnet, da es sich analog dem Baryumsuperoxyd durch die Wirkung des Sauerstoffs auf das schwach erhitzte niedere Oxyd bildet, während es durch Chlor bei Anwesenheit von Alkali nicht entsteht, und da es, in Säuren gelöst, Wasserstoffsuperoxyd liefert (damals durch die Reaktion BARRBSWILL'S erkannt) und Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung reduziert.

Nach ausführlicher Erörterung des Gegenstandes bin ich zu dem Schluß gelangt, daß um das Didym in die fünfte Gruppe zu stellen, wie BRAUNER es vorschlug,<sup>1</sup> kein weiterer Grund vorläge, als das Atomgewicht, über dessen Zuverlässigkeit uns die Geschichte der zwei letzten Jahre (1883—84) nicht sehr beruhigen konnte. Die späteren Untersuchungen von CLEVE, AUER VON WELSBACH und anderen haben bewiesen, daß jene Schlußfolgerung gerechtfertigt war, da sich aus ihnen ergeben hat, daß das Didym von BRAUNER eine Mischung von Elementen war und deshalb keine Stellung in dem natürlichen System finden konnte.

Gesetzt also, daß die Grenzverbindungsform für die verschiedenen Elemente durch ihre höchsten Oxyde des Wassertypus gegeben ist,<sup>2</sup> so kann durch die des Wasserstoffsuperoxydtypus keine wesentliche Schwierigkeit entstehen, weil diese, obschon sie salzartige Verbindungen geben können, eine besondere, leicht erkennbare Gruppe bilden. Es genügt einfach, die Eigenschaften der Oxyde zu studieren und zu erreichen, daß die Grenzverbindungsform immer von Oxyden derselben Art dargestellt wird und nicht in einem Fall von dem einen Oxyd, das durch Salpetersäure oder durch Chlor in alkalischer Lösung erhalten werden kann, im anderen dagegen von einem solchen, welches nur durch das Wasserstoffsuperoxyd oder durch

<sup>1</sup> Der Vorschlag BRAUNER'S (*Monatsh. Chem.* 1882) wurde auch von MENDELEJEFF angenommen, welcher in der 4. Aufl. seines Handbuchs das Didym in die fünfte Gruppe stellte. In der 6. (letzten) Aufl. findet sich das Didym noch immer in der fünften Gruppe, aber mit einem Fragezeichen versehen. Übrigens handelt es sich hier nicht um einen einzelnen Fall. Der hier gemachte Unterschied zwischen den beiden Arten von Oxyden wird oft von den Chemikern nicht beachtet. So z. B. glaubte auch ÉTARD, daß die von ihm aus Borsäure durch Baryumsuperoxyd erhaltene Verbindung  $B_2O_4$  einen Beweis für die Analogie zwischen Bor und Vanadium ( $V_2O_4$ ) bilde und dazu hinweisen würde, das Bor in die fünfte Gruppe zu stellen (*Compt. rend.* 41, 931).

<sup>2</sup> MENDELEJEFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 242.

direkte Wirkung des Sauerstoffs entsteht, und welches das Kaliumpermanganat (das Blei- oder das Manganbioxyd) unter Selbstreduktion reduziert. Die wirklichen Superoxyde können nicht, ja dürfen nicht als höchste Verbindungsformen angenommen werden, weil sie in erster Linie für viele Elemente unbekannt sind und dann, weil wir, falls für jedes Element ein Peroxyd von der Formel  $RX_{n+2}$  (wenn mit  $RX_n$  die höchste Form, welche ein Element in den Oxyden des Wassertypus annimmt, bezeichnet) existierte, gezwungen wären, für alle Gruppen die Verbindungsgrenze um zwei Einheiten zu erhöhen, und folglich die der achten Gruppe auf  $RX_{10}$  zu bringen; wir würden so das innere Wesen des periodischen Systems verkennen.<sup>1</sup> Diese Betrachtung genügt sogar allein, um ernstlich zu zweifeln, ob die Peroxyde wirklich höhere Verbindungsformen darstellen, wie BLOMSTRAND, GEUTHER und andere angenommen haben, als wir noch nicht die wertvolle und sichere Leitung des periodischen Systems besaßen.

Wenn wir aber nicht annehmen, daß die Peroxyde höhere Verbindungsformen darstellen; welche Constitution können wir ihnen dann beilegen? Unter den bis jetzt vorgeschlagenen Hypothesen verdient nur eine einzige Berücksichtigung und zwar die von MENDELEJEFF,<sup>1</sup> welche später von M. TRAUBE entwickelt und durch schlagende Argumente gestützt worden ist. Sie ist sehr geistreich und erklärt gut die Reaktionen der Peroxyde, besonders die sogenannten Reduktionen, aber meiner Ansicht nach hat sie auch den großen Nachteil, daß sie aus diesen Verbindungen eine ganz besondere Klasse macht, so durchaus isoliert, daß TRAUBE selbst für sie einen besonderen Namen „Molekülatomverbindungen“ vorgeschlagen hat.

In der That ist es eine ganz isolierte Thatsache, daß ein Molekül eines Elements sich ganz mit dem eines anderen addiert ( $H_2$  mit  $O_2$ ) und daß daraus eine Verbindung entsteht, welche sich gewiß nicht wie die gewöhnlichen Molekularverbindungen verhält. Wenn wir es aber auch richtig finden, daß diese Verschiedenheit durch eine besondere Bezeichnung ausgedrückt werde, so können wir uns doch nicht mit dem Grundgedanken einverstanden erklären, weil es, unserer Meinung nach, zeitgemäß ist, in den Äußerungen

<sup>1</sup> *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* [1] 22, 507. — *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 3464.

<sup>2</sup> *Grundlagen der Chemie* (6. russ. Aufl.), S. 145.

der chemischen Verwandtschaft die alten Unterscheidungen eher zu beseitigen, als neue einzuführen, da ein allmählicher Übergang von den aus nicht definierten Verbindungen bestehenden homogenen Systemen (Lösungen, Gläser etc.) zu den aus definierten Verbindungen gebildeten homogenen Systemen besteht.

Außerdem ist es nicht richtig, daß das Wasserstoffsuperoxyd sich immer durch Reduktion des Sauerstoffs bildet, und daß es sich folglich nie an der Anode, sondern stets an der Katode bei der Elektrolyse der Schwefelsäure befindet. Es genügen die neueren Untersuchungen von KURILOFF<sup>1</sup> und von ELBS und SCHÖNHERR,<sup>2</sup> um diese Behauptung TRAUBE's zu widerlegen, da aus jenen Untersuchungen hervorgeht, daß das Wasserstoffsuperoxyd sich unter verschiedenen Umständen an der Anode befinden kann, gleichgültig für uns, ob direkt gebildet oder durch Zersetzung einer Verbindung desselben Typus (Perschwefelsäure) entstanden. Man kann auch mit TRAUBE nicht annehmen, daß alle Oloxyde, wie er die dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechenden Oxyde zu nennen vorschlägt, eine gerade Zahl Sauerstoffatome enthalten müssen.<sup>3</sup> Es genügt, an die Superoxyde des Titans, des Zirkons des Thoriums ( $\text{TiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$ ,  $\text{ThO}_3$ ) und an die Fluoxyanhydride  $\text{Mo}_3\text{OFl}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{Fl}_2$ ,  $\text{NbO}_3\text{Fl}$ ,  $\text{TaO}_3\text{Fl}$  sich zu erinnern.

Es wird uns nicht schwer sein, eine andere Hypothese zu finden, welche, während die Superoxyde keine von den anderen Verbindungen im Grunde verschiedene Klasse bildet, uns erlaubt ihre Reaktionen ebenso gut oder besser als die Hypothese TRAUBE's zu verfolgen und zu erklären. Es genügt anzunehmen, daß in den Peroxyden das Element X nicht in einer höheren Oxydationsstufe sei, sondern daß der Sauerstoff sich in einer niederen Verbindungsform befindet; also nicht in der gewöhnlichen Form  $\text{OX}_2$ , wie im Wasser und in den entsprechenden Oxyden, sondern in der Form  $\text{OX}$ .

Wenn wir in den Superoxyden den Sauerstoff in der Form  $\text{OX}$  annehmen, so können wir leicht deren Oxydationen, durch die Neigung des Sauerstoffs, zu der gewöhnlichen Form  $\text{OX}_2$  überzugehen, erklären. Schwieriger scheint es die sogenannten Reduktionen zu erklären, bei welchen im Grunde eine Entziehung von Sauerstoff stattfindet. Das genaue Studium derselben zeigt uns aber, daß im

<sup>1</sup> *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 23, 242.

<sup>2</sup> *Zeitschr. Elektrotechnik u. Elektrochemie* (1895), 416—418.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 1116.



Anfang immer eine Oxydation, und in gewissen Fällen eine Wasserstoffsperoxydanlagerung stattfindet. Die gebildeten Produkte sind äußerst unbeständig, so daß sie sich oft allen Untersuchungsmitteln entziehen, sie zersetzen sich sofort je nach den Versuchsbedingungen in verschiedene Substanzen. Die Sauerstoffentwicklung wäre also nur eine sekundäre Reaktion, während die erste und wichtige sich uns oft entziehen würde.

In der That hat BERTHELOT beobachtet, daß bei sehr niedriger Temperatur das Kaliumpermanganat, ohne Sauerstoffentwicklung, von Wasserstoffsperoxyd entfärbt wird<sup>1</sup> und glaubt, daß sich zuerst Wasserstofftrioxyd bildet, welches sich dann in Wasser und Sauerstoff zersetzt, dessen eine Hälfte dem Sauerstoffsperoxyd, die andere dem Kaliumpermanganat gehörte. Chromsäure wird von Wasserstoffsperoxyd in Perchromsäure umgewandelt, welche durch einen Überschuss des Superoxyds, Sauerstoff und Chromsesquioxyd (resp. bei Anwesenheit von Säuren, die entsprechenden Salze) liefert. BERTHELOT<sup>2</sup> vergleicht diese Reaktion mit jener oben erwähnten des Permanganats und kommt zu der Ansicht, daß das Wasserstoffsperoxyd durch die Perchromsäure in Wasserstofftrioxyd umgewandelt wird, welches sich dann unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Es ist hier nicht die Stelle, die Ansicht BERTHELOT's über die Existenz des Wasserstofftrioxyds zu diskutieren; es genügt mir, hervorzuheben, daß die Chromsäure durch das Wasserstoffsperoxyd zu Chromsesquioxyd reduziert wird, nachdem sie zuerst durch Sauerstoffaddition in Perchromsäure umgewandelt worden ist. Wenn die Perchromsäure nicht intensiv blau gefärbt wäre, so daß auch nicht die kleinste Spur der Beobachtung entgeht, so könnten wir glauben, wie viele es für das Permanganat thun, daß die Chromsäure in Chromsesquioxyd ohne irgend ein Zwischenprodukt umgewandelt wird. Es liegt also nichts sonderbares in der Annahme, daß die sogenannten Reduktionen in der ersten Stufe wirkliche Oxydationsprozesse sind, oder besser gesagt, gewöhnliche Doppelumsetzungen zwischen Körpern des Typus  $OX_2$  und dem Wasserstoffsperoxyd des Typus  $OX$ ; es scheidet sich Wasser von der Form  $OX_2$  ab, und es bildet sich ein Körper der Form  $OX$ , in welchem  $X$  ein Element ( $Ba.O_2$ ,  $Na_2O_2$ ) oder eine Gruppe ( $CrO_2.O_2$ ,  $NbO_2.O_2$ ,  $MoOF_2.O_2$ ,  $TiFl_2.O_2$  etc.) ist. Einige dieser Verbindungen sind unter den Versuchsbedingungen beständig, andere

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 108, 25.

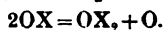
<sup>2</sup> Ebendasselbst.

dagegen spalten sich, je nach den Umständen, in verschiedene Körper des Typus  $OX_2$  und in Sauerstoff. So giebt z. B. das Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd höhere Manganoxyde, während es in saurer Lösung Manganoxydsalze liefert. Die Chromsäure wandelt sich durch das Wasserstoffsuperoxyd in Perchromsäure um, bei Anwesenheit von Alkali aber wird die soeben gebildete Perchromsäure unter Sauerstoffentwicklung sofort reduziert, so daß man, wenn sich nicht eine äußerst vergängliche blaue Färbung bilden würde, an eine wirkliche Katalyse glauben könnte.

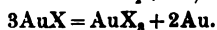
Aber es kommt noch mehr hinzu. Das grüne und das violette Chromchlorid werden in saurer Lösung durch das Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydiert, wohl aber in alkalischer, während das Vanadintrichlorid mit saurem Wasserstoffsuperoxyd Verbindungen  $VX_3$  giebt. Dies stimmt mit dem Verhalten der Verbindungen  $CrX_3$  und  $VX_3$  gegen Salpetersäure, und mit der Stabilität der Verbindungen  $CrX_3$  und  $VX_3$  den starken Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ) gegenüber.

Die Menge Sauerstoff, welche bei den reduzierenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds geliefert wird, hängt also nicht nur von den reagierenden Körpern, sondern auch von den Umständen, unter welchen sie reagieren, ab. Die Verbindung  $OX$  hat also das Streben, sich in die Verbindung  $OX_2$  zu verwandeln, welche unter den gegebenen Verhältnissen die stabilste ist. Wenn man gerade von dieser stabilsten Verbindung ausgeht (wie bei der Chromsäure in alkalischer Lösung), so ist die einzige Erscheinung, welche man beobachtet, die Sauerstoffentwicklung.

Einige Verbindungen  $OX$  sind relativ beständig, andere spalten sich sogleich in Verbindungen  $OX_2$  und Sauerstoff.



Genau so wie manche  $CuX$ - und  $AuX$ -Verbindungen mit relativer Leichtigkeit erhalten werden können, während andere sich in Metall und in die höheren Verbindungen spalten.



Die Schwierigkeit, der man anfangs bei der Erklärung dieser Reaktionen und bei der Vergleichung des Wasserstoffsuperoxyds mit den Oxydulverbindungen begegnet, kommt von der eingewurzelten Gewohnheit, den Sauerstoff, oder im allgemeinen die elektronegativen Elemente (Anionen) als Norm für die Verbindungsstufe anzusehen. Man kann nicht leugnen, daß in dem Mechanismus dieser

Reaktionen etwas eigentümliches steckt, wie auch durch die thermochemischen Daten bewiesen wird. Diese Eigentümlichkeit widerspricht aber nicht der von uns aufgestellten Hypothese, weil der Sauerstoff, welcher ein typisches und eines der zwei am meisten negativen Elemente ist, in seiner niederen Verbindungsform  $OX$  sich nicht genau wie die uns best bekannten Oxydulverbindungen der Metalle verhalten kann.

Das angenommen, müssen die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds alle als Oxydationsvorgänge aufgefaßt, aber in drei Klassen unterschieden werden.

1) Reaktionen, bei welchen das Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung  $OX_2$  in eine höhere Verbindungsform von  $X$  überführt: z. B. die schweflige Säure in Schwefelsäure, die arsenige Säure in Arsensäure.

2) Reaktionen, bei welchen das Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung  $OX_2$  in eine Verbindung  $OX$  umwandelt: z. B. das Baryum- und Calciumhydrat in die entsprechenden hydrierten Superoxyde, die Titansäure in Pertitansäure, die Molybdän- in Permolybdän-säure.

3) Reaktionen (die sogenannten Reduktionsvorgänge), bei welchen das Wassersuperoxyd eine Verbindung  $OX_2$  in eine Verbindung  $OX$  umwandelt, aber bei welchen diese sich mehr oder minder leicht in Sauerstoff und in jene Verbindung  $OX_2$ , welche unter den Versuchsbedingungen am meisten stabil ist, umwandelt. So z. B. die Reduktion des Kaliumpermanganats, der Chromsäure etc.

Durch das oben gesagte wird, wie mir scheint, die Frage der Superoxyde im Verhältnis zum periodischen System unter einen allgemeineren Gesichtspunkt gestellt. Die Superoxyde können nicht als höhere Verbindungsformen aufgefaßt werden, folglich können sie nicht zur Feststellung der höchsten Verbindungsform einer Gruppe dienen; sie sind andererseits sehr leicht von den höheren Oxyden des Typus Wasser zu unterscheiden, mittelst welcher diese Form festgestellt wird.

Das Studium einiger niederen Schwefelverbindungen bestätigt die in dieser Abhandlung auseinander gesetzten Gedanken.

*Florenz, Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1896.

# Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd.

Von  
OT. ŠULC.

## Nachschrift.

Es sei mir erlaubt in Betreff des von mir unlängst beschriebenen Silbersuperoxyds<sup>1</sup> nachträglich eine Hypothese über die Natur des genannten Körpers hier in Kürze aufzustellen. Auf die Möglichkeit einer solchen Anschauung bin ich aufmerksam gemacht worden in einem Privatgespräche mit Prof. Dr. B. BRAUNER, welcher mit mir — ohne die Resultate meiner Analyse zu kennen — freundlichst die Ansicht teilte, daß sich möglicherweise bei der Elektrolyse von Silbernitratlösung an der Anode das höchste Oxyd (Heptoxyd) von Stickstoff, event. dessen Silbersalz bildet.

Und in der That lassen sich die Resultate der Analyse mit dieser Voraussetzung in Einklang bringen.

Es wurde nämlich durch die Analyse das Verhältnis von 1 Atom Stickstoff zu 7 Atomen Silber in der Substanz sicher festgestellt und die Formel  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  als die wahrscheinlichste entworfen. Was nun den Sauerstoffgehalt anbelangt, so schien die Entweichung von  $4\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff beim ersten Zersetzungsstadium ( $155^\circ$ ) eine Verdoppelung der Formel zu erfordern. Thut man dies thatsächlich, so gelangt man durch Hinwegnahme von 1 Atom Sauerstoff zu der Formel  $\text{Ag}_{14}\text{N}_2\text{O}_{21}$ , welche die oben erwähnte theoretische Deutung zuläßt und sich noch immer ziemlich genau den Resultaten der Analyse anschließt:

	Analyse	$\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$	$\text{Ag}_{14}\text{N}_2\text{O}_{21}$
Silber (total)	79.90 %	79.90 %	80.58 %
Stickstoff	1.40 %	1.49 %	1.50 %
Sauerstoffverlust bei $155^\circ$	7.69 %	7.61 % (für $\text{O}_{4.5}$ )	7.68 % (für $\text{O}_9$ )

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 12, 89.

Nach der neu aufgestellten Formel kann man die Substanz als eine Doppelverbindung  $7\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_7$  resp. als ein Salz der Übersalpetersäure — die dem Heptoxyd entspricht — betrachten.

Zu Gunsten dieser Hypothese sprechen zweierlei Gründe: Erstens kommt es gar nicht unwahrscheinlich vor, daß bei der Elektrolyse an der Anode eine so hohe Oxydationsstufe des Stickstoffes auftritt, wenn wir uns der elektrolytischen Bildung des höchsten Oxyds des Schwefels und der Persulfate erinnern. Zweitens sind Verbindungen beobachtet worden, welche auf eine mögliche Steigerung der Pentavalenz der Elemente der Stickstoffgruppe bis auf Heptavalenz deuten. Es sind das die Doppelfluoride von Niob und Tantal, welche A. PICCINI<sup>1</sup> beschrieben hat, und die er als den Typen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_7$  resp.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_7$  angehörend betrachtet.

Auch der Koeffizient „7“ bei dem  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in der Formel erinnert an die bei den Doppelverbindungen häufig beobachtete Thatsache, daß die Valenz des polyvalenten Elementes die Anzahl der Moleküle des anderen Bestandteiles regelt.

Es entweichen dann bei dem ersten Zersetzungsstadium 9 Atome Sauerstoff, und es bleibt der Komplex  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  übrig, was mit dem in meiner Abhandlung angeführten Verhältnisse  $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{AgNO}_3$  identisch ist und durch Analysen bestätigt wurde.

Die neugewählte Formel  $7\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_7$  erklärt auch die Erscheinung, daß sich an der Reaktion mit Oxalsäure und mit Ammoniak eine kleinere Anzahl von Sauerstoffatomen (wahrscheinlich 7 Atome) beteiligt als bei dem ersten Zersetzungsstadium entweichen (9 Atome).

Zu Gunsten der eben auseinandergesetzten Hypothese spricht vielleicht auch die Thatsache, daß bei der Elektrolyse von Silbersulfatlösung das ausgeschiedene „Superoxyd“ immer Schwefel enthält, denn es ist wahrscheinlich, daß es sich hier um analoge Prozesse handelt.

Weitere experimentelle Thatsachen zur endgültigen Entscheidung der Frage über das „Silbersuperoxyd“ werde ich mich bemühen in der nächsten Zeit zu finden.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 438.

## **Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente und die Entstehung der letzteren.**

Von

FLAWIAN FLAWITSKY.

Mit 5 Figuren im Text.

Das periodische Gesetz, welches aussagt, daß die Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten abhängig sind, führt ~~una~~ unvermeidlich zur Frage über das Wesen dieser Abhängigkeit. Auf diese Frage besitzen wir zur Zeit keine bestimmte Antwort. Indefs erscheint die aufgestellte Frage von so fundamentaler Wichtigkeit, daß eine mögliche Antwort darauf — sei es auch nur eine hypothetische — auch jetzt nicht überflüssig sein kann.

Die in der Rede stehende Abhängigkeit der Natur der Elemente von ihrem Atomgewichte ist eine zweifache. Einerseits wird durch das Atomgewicht eines Elementes sein elektronegativer oder elektropositiver Charakter bestimmt, andererseits seine Wertigkeit oder Valenz. Sehen wir nun, wie sich dieser zweifache Einfluß des Atomgewichtes erklären läßt.

Als Grundlage unserer Hypothese nehmen wir die Vorstellung von N. BEKETTOFF, welche als Ursache der chemischen Wechselwirkungen der Elemente die Interferenz oder gegenseitige Aufhebung der Atombewegungen der Elemente betrachtet. In solchem Falle können wir eine ziemlich abgeschlossene Hypothese über die Ursache der Verschiedenheit der Elemente aufstellen.

Falls wir annehmen, daß die chemische Verwandtschaft ein Resultat der Atombewegung sei, so ist es vollkommen naturgemäß, die Mannigfaltigkeit der Eigenschaften der Elemente nicht nur im Einflusse verschiedener Massen und verschiedener Geschwindigkeiten der Atome zu suchen, sondern auch in den verschiedenen Richtungen der Bewegungen. Dementsprechend kann für Elemente von entgegengesetztem chemischen Charakter auch eine entgegengesetzte Bewegung vorausgesetzt werden. Nehmen wir z. B. für

Kalium eine Bewegung in der Richtung des Uhrzeigers an, so muß dieselbe bei Chlor eine gerade entgegengesetzte Richtung haben (Fig. 1). Diese Verschiedenheit der Bewegung und folglich der Geschwindigkeit ist in diesem Falle konstant. Bei gleichartigen Atomen mit einer Bewegung, die stets in demselben Sinne vor sich geht, kann die Ursache des gleichen oder entgegengesetzten Charakters der Bewegung in verschiedener Lage der Atome bestehen. So sind z. B. die Geschwindigkeiten vollkommen entgegengesetzt, wenn die Lagen der Atome um eine halb Bahn verschieden sind. Jedoch finden sich bei jedem Gangunterschiede zweier Atome eines Elementes die Komponenten der entgegengesetzten Geschwindigkeiten, wie man sich darin leicht überzeugen kann, mittelst einer Zerlegung der beiden Geschwindigkeiten in zwei auf einander senkrecht stehenden

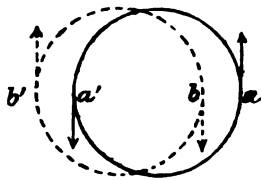


Fig. 1.

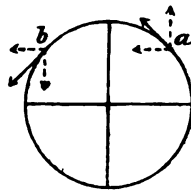


Fig. 2.

der Komponenten (Fig. 2). Der Hauptsatz unserer Hypothese ist nun folgender. *Die Atome eines jeden Elementes beschreiben geschlossene Kurven, die in Ebenen liegen, welche untereinander parallel sind und eine konstante absolute Lage im Raume besitzen. Die Atome verschiedener Elemente bewegen sich in Ebenen, welche untereinander bestimmte, konstante Winkel bilden.*

Bei einer solchen Vorstellung über die Atombewegung können äußerst mannigfaltige Beziehungen stattfinden. Nehmen wir in der That an, daß die lebendige Kraft der Atome verschiedener Elemente gleich groß ist, so kann die Bewegung eines Atomes eines Elementes nur dann durch die Bewegung eines Atoms eines anderen Elementes vollständig aufgehoben werden, wenn die beiden Bahnebenen untereinander parallel sind. Widrigenfalls können je nach der Größe des Winkels zwischen den Bahnebenen Fälle vorkommen, wo ein Atom eines Elementes dazu zwei, drei und mehr Atome eines anderen verlangen wird. Es können nämlich in solchen Fällen nur diejenigen Komponenten zur Wirkung kommen, welche der Be-

wegungsebene des anderen Atoms parallel sind, wie es aus der Fig. 3 zu ersehen ist.

Somit läßt sich die Wertigkeit der Elemente auf die Verschiedenheit der Winkel zwischen den Bahnebenen verschiedenartiger

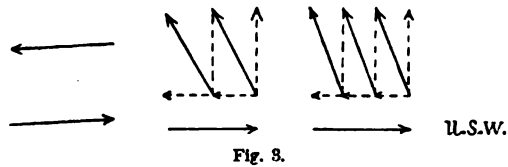


Fig. 3.

Atome zurückführen. Die Größen dieser Winkel müssen augenscheinlich dem Gesetze ganzer rationaler Beziehungen folgen, wodurch die Fähigkeit der Atome, sich in ganzen Zahlen zu verbinden, bestimmt ist.

Was nun die successive Änderung der Valenz anbetrifft, so kann dieselbe für die sieben Gruppen der Elemente der ersten Periode durch folgendes Schema (Fig. 4) erklärt werden.

Wie man ersieht, stellt dieselbe verschiedene Lagen der Atombewegungsebenen für Elemente der ersten Periode dar.

Mit dem successiven Steigen des Atomgewichtes müssen die Bewegungsebenen allmählich ihre Lage bis um  $180^\circ$  verändern.

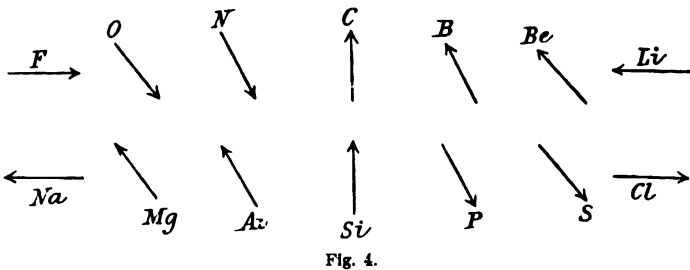


Fig. 4.

Als dann nimmt die Atombewegung eine entgegengesetzte Richtung an, wobei jedoch die Lage der Bewegungsebenen keine Veränderung erleidet. Ein weiteres Wachsen des Atomgewichtes hat wiederum zur Folge eine Veränderung des durch die Bahnebenen gebildeten Winkels bis  $180^\circ$ , wodurch wieder die Richtung der Atombewegung in eine entgegengesetzte übergeht. Offenbar muß für die oben angeführten Elemente der Charakter der Veränderung in der Lage



der Bewegungsebenen genau der Funktion der Kotangente<sup>1</sup> entsprechen.

Die Eigentümlichkeiten der folgenden zweiten Periode können durch folgendes Schema (Fig. 5) erklärt werden.

Danach wächst der Winkel der Bahnebenen mit der Zunahme des Atomgewichtes bis Ti auf 90° und dann nimmt derselbe ab.

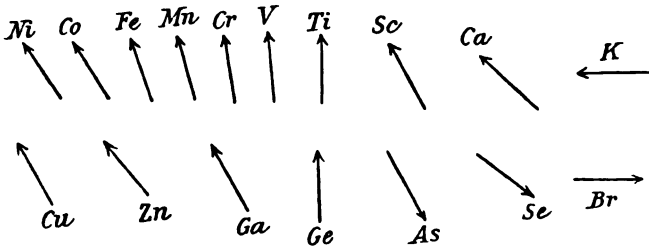


Fig. 5.

Demzufolge sehen wir hier keine Umkehrung der Bewegungsrichtung, welche beim Übergang von der ersten Peripheriehälfte zur zweiten eintreffen müßte. Hierdurch lassen sich die Eigentümlichkeiten des Analogons von Natrium, nämlich des Kupfers, erklären. Die übrigen Elemente der zweiten Peripheriehälfte zeigen derartige Eigentümlichkeiten nicht.

Infolge der Ähnlichkeit der zweiten Periode mit der dritten und wahrscheinlich auch mit den übrigen, kann das gegebene Schema auch zur Erklärung der mit dem Steigen des Atomgewichtes stattfindenden Veränderung des Charakters aller Elemente dienen.

Somit lassen sich durch meine Hypothese nicht nur die wesentlichen Seiten der chemischen Affinität, nämlich Wahlverwandtschaft und Valenz erklären, sondern wird auch das periodische Gesetz selbst als Folge einer periodischen, mit dem Steigen des Atomgewichtes stattfindenden Veränderung der Lagen der Atom-bewegungsebenen abgeleitet.

Diese Hypothese ist ziemlich nahe mit der Frage über die Bildung der Elemente verwandt. Wollen wir die Existenz eines Urstoffes annehmen, so müssen wir die Elemente als durch eine Aggregation des Urstoffes entstanden betrachten. Bei dieser Bildung der Elemente verlor der Urstoff teils seine Bewegungsenergie; die Urstoffatome, die anfangs sich nach den verschiedensten Richtungen

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 11, 264.

bewegten, bekommen dann eine mehr regelmässige Bewegung in bestimmten ebenen Bahnen. Eine solche Orientierung der Bewegung konnte nicht unter dem Einflusse der Schwere u. dergl. stattfinden: man mufs vielmehr eine Wirkung einer auswählenden, dualistischen Kraft, wie wir dieselbe in den Erscheinungen der Elektrizität haben, vermuten.

Die positiven Elemente konnten in dieser Weise unter dem Einflusse einer negativen elektrischen Ladung gebildet werden, indem die dazu nötige Energie aus dem Vorrathe genommen werden konnte, der anfangs ausgeschieden wurde. In der That sei eine negative Ladung gegeben; es werden dann mittelst der elektrostatischen Induktion die elektropositiven Elemente geformt, deren Ladungen zunächst groß, dann immer kleiner und zuletzt negativ werden. Die maximale Gröfse der negativen Ladung würde erreicht worden sein, wenn die Summe der elektropositiven Elemente dieselbe der negativen Elemente neutralisieren könnte: erst dann sollte wieder in früherer Ordnung die weitere Bildung der Elemente vor sich gehen. In dieser Weise könnten Li bis F, Na bis Cl und K bis Ti gebildet worden sein. Ferner aber mufs man einen Einflusse einer neuen Ladung zu Hilfe nehmen, die eine Störung hervorgebracht hat: dadurch erscheinen V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni positiv, obgleich dieselben der Analogie nach negativ werden sollten. Was nun die Elemente Cu u. dergl. bis Zr anbetrifft, so läfst sich ihr Charakter durch die Bedingungen des Entstehens in derselben Weise erklären, wie das für die Elemente der ersten zwei typischen Reihen der Fall war.

Die oben erwähnte Störung sehen wir noch zweimal bei der Bildung

von Nb, Mo, — Ru, Rh, Pd  
und von Ta, W, — Os, Ir, Pt

wiederholt.

Die Natur der Umladung, wie auch der störenden Ladung ist offenbar nur der Einfachheit halber elektrostatisch gewählt; die Möglichkeit einer Vorstellung über die Teilnahme von anderen Elektrizitätsformen (Magnetismus, elektrische Ströme) ist damit in keiner Weise ausgeschlossen.

Zum Schluß mufs ich auch über die neuen, dem periodischen Systeme nicht passenden Elemente einige Bemerkungen machen. Zwischen den dem periodischen Gesetze folgenden Elementen finden wir immer Elemente mit entgegengesetzten Eigenschaften: indem

der inaktivste Stickstoff sich doch unmittelbar mit Bor, Titan u. a. verbindet, erscheinen die neu entdeckten Elemente Helium und Argon noch inaktiver als Stickstoff. Die besonderen Eigenschaften der neuen Elemente liegen vielleicht in dem Charakter ihrer Atombewegung, die die gewöhnlichen Komponenten der Bewegungen anderer Elemente nicht haben.

Daraus ist zu schliessen, daß Helium und Argon unter anderen Bedingungen entstanden sein müssen, indem ihre Atombewegung nicht nach geschlossenen Kurven, sondern senkrecht zu einer Ebene geschieht, deren Lage als eine mittlere unter den Lagen der Bewegungsebenen der höchst energischen Elemente, wie die Alkalimetalle und Haloide, betrachtet werden kann. In dieser Besonderheit der Atombewegung liegt vielleicht die Ursache davon, daß das Gesetz der ganzen rationellen Verhältnisse der Atome für die neuen Elemente nicht mehr gilt.

*Universitätslaboratorium zu Kasan, März 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1896.

## Untersuchungen über Niob.

Von

AKSEL LARSSON.

### I. Abhandlung.

Trotz der reichlichen Litteratur, welche über die beiden Grundstoffe Niob und Tantal vorliegt, scheinen diese noch immer ein weites Feld zu fortgesetzten Untersuchungen zu bieten. Auf Veranlassung des Herrn Prof. CLEVE habe ich daher angefangen, diese in vielen Beziehungen so interessanten Grundstoffe zu studieren. Professor CLEVE hat mit gewohntem Entgegenkommen zu meiner Verfügung sehr große Quantitäten von Niob- und Tantalmaterialien gestellt, welche man aus Euxenit, Samarskit, Hjelmit, Fergusonit und zum Teil aus anderen Mineralien erhalten hat. Um meine Arbeit fortzusetzen, habe ich zu meiner Disposition 16 k Columbit aus Norwegen.

Um reine Niob- und Tantsäure zu erhalten, habe ich dasjenige Verfahren benutzt, das bisher von den meisten Chemikern, die auf diesem Gebiete gearbeitet haben, angewandt worden ist. Da dieses Verfahren bei mehreren Verf. ausführlich beschrieben ist, will ich hier nur in der größten Kürze über dasselbe berichten. Nach der Zersetzung der Mineralien mit Kaliumbisulfat, Natriumbisulfat oder konz. Schwefelsäure sind die Metallsäuren mit Schwefelammonium, dann mit Salzsäure behandelt und ferner in Flußsäure aufgelöst worden, wonach man saures Fluorkalium zugesetzt und die Lösung zur Krystallisation abdampfen liefs. Die so erhaltenen Kaliumfluorsalze hat man einigemal aus Wasser umkrystallisieren lassen. Da die Behandlung mit Schwefelammonium und Chlorwasserstoffsäure sehr beschwerlich und zeitraubend ist, habe ich dieselbe bisweilen unterlassen, und es hat sich gezeigt, daß ich auf solche Weise leichter zum Ziele gelangt bin.

Nach BLOMSTRAND<sup>1</sup> kann man nicht auf diese Weise titanfreie Niobsäure erhalten. Er giebt jedoch nicht an, wie er die Anwesenheit von Titansäure konstatiert hat, und es scheint, als ob dies bei der unvollständigen Kenntniss von den Niob- und Titanreaktionen, die man zu jener Zeit hatte, wo die Untersuchungen von BLOMSTRAND ausgeführt wurden, nicht möglich gewesen wäre. Vermutlich hat er dieses auf Grund derjenigen verschiedenen Resultate angenommen, wozu die Analysen von Niobfluorkalium geführt haben, ein Umstand, den man leicht auf andere Weise erklären kann, wie ich es hier unten nachweisen werde. Meiner Erfahrung nach erhält man titanfreie Niobsäure ohne besonders große Schwierigkeit, wenigstens wenn man mit hinreichend großen Mengen arbeitet. Vermittelst Wasserstoffsperoxyd<sup>2</sup> habe ich mich davon überzeugt, daß alle Titansäure entfernt worden ist. Die Tantal säure läßt sich nach der hier angegebenen Methode sehr leicht in völlig reinem Zustande darstellen.

Da man in der Litteratur Angaben findet, welche dafür sprechen, daß sich in gewissen Mineralien aufer dem Tantal und dem Niob auch ein mit diesen verwandter Grundstoff finden sollte, dessen Atomgewicht zwischen denjenigen dieser Stoffe liegen sollte, habe ich es für nötig gehalten, zu untersuchen, welche Bedeutung man den für diese Annahme angeführten Gründen beimessen soll.

Einer derjenigen Chemiker, die am beharrlichsten versucht haben, die gegenseitige Stellung der „Tantalmetalle“ ins Reine zu bringen, ist HERMANN in Moskwa. Er glaubte, zu verschiedenen Zeiten mehrere von dieser Gruppe gehörige Grundstoffe gefunden zu haben, deren Existenz aber mit Ausnahme eines einzigen, nämlich „Neptunium“,<sup>3</sup> das zuerst nach dem Schlusse des Streites HERMANN's und ROSE's hinzugekommen ist, durch die Arbeiten ROSE's widerlegt worden ist. Obwohl HERMANN's Aufsatz über das Neptunium, wie es scheint, keine Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, kommt es mir doch vor, als seien die von ihm für die Existenz des Neptuniums angeführten Gründe von solcher Beschaffenheit, daß sie eine Widerlegung oder Bestätigung fordern.

Das Mineral, aus welchem HERMANN sein Neptunium dargestellt hatte, war von Haddam (Connecticut) gekommen. Das Mineral

<sup>1</sup> „Om tantalgruppens metaller“. Lunds univ. årsskrift 1865.

<sup>2</sup> Die Prüfung auf Titan mit Wasserstoffsperoxyd ist auch bei Anwesenheit von Fluorsalzen besonders scharf, wenn man Chlorwasserstoffsäure zusetzt.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 123, 105.

wurde mit Kaliumbisulfat zerlegt, die Metallsäuren wurden mit Schwefelammonium und Salzsäure behandelt und in Flusssäure gelöst, wonach saures Fluorkalium zugesetzt wurde. Die Lösung liefs man wiederholt bis zur Krystallisation verdampfen. Die rückständige, sehr saure Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge überschüssig versetzt. Dadurch entstand ein amorpher Niederschlag, der nach HERMANN ein Natriumsalz von Neptunium wäre, während Natriumniobat teils gelöst bliebe, teils als ein krystallinischer, beim Kochen mit Wasser löslicher Niederschlag ausgefällt würde. Das Atomgewicht des Neptuniums ist von HERMANN auf 118.2 ( $H=1$ ) festgestellt.

Schon a priori ist es wahrscheinlich, dafs Niob sich auf diese Weise verhält. Ohne Zweifel entsteht nämlich teils krystallinisches, lösliches, Alkalifluorniobat, teils amorphes, unlösliches Alkaliniobat. Um diese Annahme zu kontrollieren, habe ich die Vorschriften HERMANN's befolgt. Leider habe ich nicht dasselbe Mineral, das er angewandt hat, zu meiner Verfügung gehabt, sondern ich habe mich genötigt gesehen, meine Untersuchung auf Euxenitsäuren einzuschränken.

Bei Zusatz von Natronlauge erhielt ich einen amorphen Niederschlag, den ich mit konz. Schwefelsäure abrauchen liefs. Die so erhaltene Metallsäure wurde in gewöhnlicher Weise in Oxychlorid übergeführt, das sodann analysiert wurde. Vorausgesetzt, dafs das letztere die Zusammensetzung  $ROCl_3$  hat, wurde das Atomgewicht des Metalles aus der Analyse zu 95.7 berechnet, also 1.7 höher als das von MABIGNAC gefundene Atomgewicht des Niobs. Bei der Analyse verfuhr ich auf folgende Weise. Nach Wägen wurde das in einer mit Stickstoffgas gefüllten Glasröhre eingeschmolzene Chlorid in Wasser aufgesammelt, welches man mit Ammoniak in hinreichender Menge versetzt hatte, um das Chlor gänzlich zu binden. Hierbei bildete sich eine dicke Gallert, die sogar nach dem Kochen unmöglich zu filtrieren schien. Bei Zusatz von Ammoniumnitrat ging indessen die Niobsäure in eine flockige Fällung über, welche sich sehr leicht mit ammoniumnitrathaltigem Wasser auswaschen liefs. Hierdurch vermied ich die Notwendigkeit, die Lösung mit Schwefelsäure anzusäuern, um die Niobsäure in filtrierbare Form überzuführen, in welchem Falle Chlorwasserstoff natürlich mit dem Wasserdampf beim Kochen weggehen mufs. Übrige von BLOMSTRAND u. a. bei der Analyse der Niobchloriden angewandte Methoden dürften nicht so zuverlässig und bequem sein wie die hier beschriebene.

Das gefundene hohe Atomgewicht, das sich ja übrigens ganz unbedeutend von dem richtigen Atomgewicht des Niobs unterscheidet, ist doch leicht erklärbar durch diejenigen Fehlerquellen, die mit einer solchen Analyse, wie die hier ausgeführte, verbunden sind. Man läuft leicht Gefahr, etwas Chlor zu verlieren, wenn man die Substanz aus der Glasröhre entfernt. Hierzu kommt noch die Schwierigkeit, ein Oxychlorid zu erhalten, das von fremden Produkten gänzlich frei ist. Bei Sublimation im Chlorgase oder einem indifferenten Gase bildet sich leicht, wie auch BLOMSTRAND beobachtet hat, eine nicht flüchtige Substanz, die vermutlich aus Niobsäure oder Oxychloriden mit geringerem Chlorgehalte als die flüchtige besteht, wodurch das Präparat leicht verunreinigt wird. Wenn diese beiden Umstände einwirken, muß man ein all zu hohes Atomgewicht erhalten.

Aus den angeführten Gründen läßt sich also annehmen, daß die analysierte Substanz nur aus Nioboxchlorid, möglichenfalls ein wenig von Niobsäure verunreinigt, bestand. Es bleibt nun zu erklären übrig, wie HERMANN ein Atomgewicht hat erhalten können, das um nicht weniger als 24 Einheiten das Atomgewicht des Niobs übersteigt. Zu bemerken ist aber, daß er auch für letzteres eine sehr hohe Zahl, nämlich 114, gefunden hat. Er ist auch nicht bei seinen vorigen Bestimmungen zu geringeren, wohl aber zu höheren Zahlen gekommen, obgleich man wahrscheinlich annehmen muß, daß er wenigstens bei einigen Gelegenheiten mit reiner Niobsäure gearbeitet hat. Hieraus erhellt, daß seine Bestimmungen in hohem Grade fehlerhaft sein müssen. Es hat dies sicherlich seinen Grund darin, daß er bei seinen Analysen nicht das reine, „normale“ Kaliumdoppelfluorid angewandt, wie er selbst angenommen hat, sondern saure Fluoride. Es dürfte nämlich überaus schwer sein, dieses in reinem Zustande zu erhalten. Ich habe immer auch nach wiederholtem Umkrystallisieren eines dem Aussehen nach normalen Salzes mehr oder weniger saure Mutterlaugen erhalten, was erweisen muß, daß saure Fluoride anwesend gewesen sind. Da HERMANN mit sehr geringen Quantitäten gearbeitet hat, läßt es sich um so mehr annehmen, daß er nicht Gelegenheit gefunden hat, oft genug seine Salze umzukrystallisieren. Wenn diese Erklärung der fehlerhaften Bestimmungen von dem Atomgewicht des Niobs richtig ist, kann man dieselbe natürlich auch auf Neptunium anwenden. Ich halte dafür, daß ich hiermit diejenigen Gründe für die Existenz dieses Grundstoffes widerlegt habe, auf welche man Rücksicht

nehmen könnte. Was die übrigen Reaktionen betrifft, die HERMANN für Neptunium angeführt hat, sind sie so beschaffen, daß sie ohne weiteres um so mehr übergangen werden können, als die entsprechenden Reaktionen für Niob und Tantal unrichtig angegeben werden.

In einer Abhandlung über „die Erdarten und die Niobsäure in Fergusonit“<sup>1</sup> haben KRÜSS und NILSON als wahrscheinlich hervorgehoben, daß in diesem Mineral ein bisher unbekannter Grundstoff vorhanden sei. Sie gründen ihre Ansicht auf folgende Beobachtungen. Zu einer Lösung der Metallsäuren in Fluorwasserstoff wurde saures Fluorkalium in hinreichender Menge zugefügt, um allen Kiesel und alles Tantal abzuscheiden. Dann wurde mehr saures Fluorkalium zugesetzt, aber nicht auf einmal zu voller Sättigung, sondern zu wiederholten Malen. Nach jedem Zusatz des sauren Fluorkaliums wurde die Lösung zwei oder mehrere Male zur Krystallisation abgedampft. Jede Salzfraktion wurde zwei- oder dreimal durch Umkrystallisieren aus reinem Wasser gereinigt. Auf diese Weise erhielt man 13 Fraktionen. In jeder derselben wurden die relativen Mengen Kalium und Metallsäure bestimmt. Vorausgesetzt, daß sich stets  $2\text{KFl} \cdot \text{ROFl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gebildet hatte, wurde R aus diesen Analysen berechnet. So erhielt man eine Serie Atomgewichte, die eine Steigerung von 89.3 in der 1. Fraktion bis 117.8, in der 8. und ferner eine Verminderung bis 65 in der 11. zeigten. Um diese Thatsache zu erklären, braucht man ganz gewiß nicht die Annahme zu ergreifen, daß ein unbekannter Grundstoff anwesend sei. Auch ist es nicht glaublich, daß Tantal, wie KRÜSS und NILSON anzunehmen nicht abgeneigt gewesen sind, hier eine größere Rolle gespielt hat. Wie ich schon hier oben bemerkt habe, ist es nicht genug, daß man die sauren Kaliumfluorniobate zwei- oder dreimal umkrystallisiert, um das Normale zu erhalten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß KRÜSS und NILSON dieses bei ihren Analysen nicht in reinem Zustande angewandt haben. Es ist leicht einzusehen, daß sie, je länger die Krystallisation fortgefahren hat, um so saurere Salze erhalten haben müssen und auch daß nach dem Umkrystallisieren eine spätere Fraktion saurer als eine vorhergehende gewesen sein muß. Dieses Verhältnis hat natürlich auf die Bestimmungen so eingewirkt, daß die Atomgewichtserie eine Steigerung zeigt. Zweifelsohne ist wohl Titan, wie auch KRÜSS und NILSON

<sup>1</sup> Öfr. af K. Vet.-Ak. Förh. 1887, 267.



angenommen haben, die Ursache zu den in den ersten Fraktionen erhaltenen geringen Zahlen gewesen. Die Erklärung über diejenige Vereinbarung der Atomgewichte, welche nach der 8. Fraktion eingetreten ist, hat man wahrscheinlich darin zu suchen, daß der größere Teil des Niobs schon entfernt worden ist und daß saures Fluorkalium auskristallisiert ist.

Ehe ich zu dem eigentlichen Gegenstande meiner Mitteilung übergehe, will ich auch ein wenig eine Abhandlung mit dem Titel „Versuche mit den Oxyden von Columbium und Tantal“<sup>1</sup> berühren, welche in letzter Zeit von SMITH und MAAS publiziert worden ist. Wie der Titel der Abhandlung zeigt, haben die Verf. den älteren Namen Columbium anstatt Niobs aufgenommen. Da sich der letztere Namen in der Litteratur eingebürgert hat, und es also Verwirrung verursachen muß, denselben gegen einen anderen auszutauschen, sind es ganz gewiß Prioritätsgründe, die sie dazu vermocht haben, wie CLARKE vorher aus denselben Gründen den Namen Columbium aufgenommen hat. Es ist doch nicht ganz unstreitig, daß dieser Name Priorität hat. WOLLASTON wies im Jahre 1809 nach, daß das HATCHET'sche Columbium und das EKEBERG'sche Tantalum, welche einige Jahre vorher von diesem Herrn entdeckt worden, identisch waren. Bis an das Jahr 1844 machte sich die Auffassung geltend, daß man hier nur mit einem Metall zu thun habe. Im letztgenannten Jahre fand ROSE, daß das sog. Columbium oder Tantalum zwei Metalle ausmachte. Für eines dieser Metalle behielt er den Namen Tantalum bei, das andere benannte er Niobium. Da also Columbium vor der Zeit ROSE's nicht erweislich als Name des letztgenannten Metalles in reinem Zustande gebraucht worden ist, sondern sich immer ohne Unterschied auf Tantal und Niob bezogen hat, ist gar kein Grund vorhanden, jenen Namen jetzt wieder aufzunehmen.

SMITH und MAAS haben eine Chlorverbindung mit Niob dargestellt, welcher sie die sehr eigentümliche Formel  $3\text{H}_2\text{O.Nb}_2\text{O}_4.\text{HCl}$  geben. Diese Formel haben sie aus vier Analysen aufgestellt, wobei sie nur das Niob und das Chlor bestimmt haben. Die zu den Analysen angewandte Substanz hat aus nur 0.0312—0.0896 g bestanden. Es scheint sehr kühn, aus diesen Bestimmungen Schlüsse auf die Zusammensetzung der Substanz zu ziehen, obwohl die zusammenstimmenden Analysen dafür sprechen, daß hier eine be-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 7, 96.

stimmte Verbindung vorliegt. Die angewandte Analysenmethode dürfte nämlich sehr große Fehler verursachen können, da ja Chlorwasserstoff mit den Wasserdämpfen beim Kochen mit Wasser abgehen kann, abgesehen von der Unsicherheit, die wegen der zu geringen Menge der angewandten Substanz entstehen muß. Es scheint mir außerdem nicht erlaubt zu sein, es ohne jeden Beweis für entschieden anzunehmen, daß  $H_2O$  und  $HCl$  in der Zusammensetzung vorhanden sind. Da das Produkt sich bei sehr hoher Temperatur gebildet hat, ist es im Gegenteil sehr wahrscheinlich, daß dies nicht der Fall ist.

### Niobate.

Um Niobate mit konstanter Zusammensetzung zu erhalten, habe ich versucht, die amorphen Niobate durch Schmelzen zu krystallisieren und zwar teils mit den resp. Metallchloriden bei starkem Rotglühen oder bei Weißglühen in etwa 2 Stunden, teils nach der EBELMEN'schen Methode mit Borsäure in einem Porzellanofen in etwa 36 Stunden. Herr Dr. J. A. NOEBLAD hat mit großer Zuvorkommenheit die letztgenannte Art von Schmelzen bei der Porzellanfabrik zu Rörstrand vorgenommen. Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, ihm hier für sein Entgegenkommen meinen großen Dank abzustatten.

A. JOLY<sup>1</sup> hat Magnesium-, Calcium-, Yttrium- und Mangan-niobat in krystallinischer Form dargestellt. Die von ihm angewandte Methode unterscheidet sich von der oben zuerst erwähnten nur darin, daß er anstatt amorpher Niobate Niobsäure angewandt und daß er in einigen Fällen die Chloride gegen entsprechende Fluoride oder eine Vermischung derselben mit einem Alkalichlorid ausgetauscht hat. Ich habe geglaubt, die JOLY'schen Salze einer erneuten Untersuchung unterziehen zu müssen, besonders weil er seine Analysen nicht mitgeteilt.

Die auf trockenem Wege krystallisierten Niobate werden weder von kalten noch von kochenden, verdünnten Säuren angegriffen. Von konz. Schwefelsäure werden sie erst bei der Temperatur zersetzt, wo die Schwefelsäure abdampft. Von schmelzendem Kaliumbisulfat werden sie nur mit großer Schwierigkeit angegriffen, um die Zer-

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 81, 266.

setzung vollständig zu machen, muß man die Temperatur bis zum Rotglühen steigern. Von Fluorwasserstoff, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, werden sie bei der Temperatur des Wasserbades angegriffen, aber die Zersetzung wird unvollständig.

Bei den Analysen sind die Salze im allgemeinen mit Kaliumbisulfat zersetzt worden. Die Schmelze ist mit Wasser ausgekocht und die erhaltene Niobsäure durch Dekantation drei- oder mehrmals gewaschen worden, wonach sie vollständig auf dem Filter ausgewaschen worden ist. Um die Niobsäure zu verhindern, durch das Filter zu dringen, ist zum Waschwasser eine nicht zu unbedeutende Menge Ammoniumnitrat oder Ammoniumkarbonat zugesetzt worden. Wenn dieses Verfahren angewandt wird, kann die Schwefelsäure leicht gänzlich ausgewaschen werden. Die so erhaltene Niobsäure ist geglüht und mit einer anderen Quantität Kaliumbisulfat geschmolzen worden. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Basen sich im allgemeinen nicht vollständig nach dem ersten Schmelzen ausscheiden ließen. In einigen wenigen Fällen wurde es nötig, drei oder vier Schmelzen vorzunehmen. Nachdem die Niobsäure aufs neue ausgewaschen worden war, wurde sie über dem Gebläse geglüht und dann gewogen. Die Basen sind nach den FRESSENIUS'schen und ROSE'schen Vorschriften bestimmt worden.

Die Bestimmung der spez. Gewichte ist durch Wägen in Benzol bei einer Temperatur von 14—18° ausgeführt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich zur Beschreibung der verschiedenen Salze über.

#### I. Magnesiumniobat. $4\text{MgO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Magnesiumchlorid zugesetzt. Die erhaltene Fällung wurde mit wasserfreiem Magnesiumchlorid geschmolzen. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, das bis 91.5% MgO enthielt und vermutlich aus Magnesiumoxyd und Magnesiumniobat bestand. Bei Behandlung mit gewöhnlicher, siedender Salzsäure löste sich eine große Menge Magnesiumoxyd, und ein weißes, krystallinisches Pulver blieb ungelöst, das aus Täfelchen und langgestreckten Prismen bestand, welche letzteren von einer Pyramide begrenzt waren. Die Krystalle gehören zu dem hexagonalen System.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn AMANCENSIS MORTON ausgeführt.

Spez. Gewicht 4.43.

Analyse: 0.2210 g gab 0.2347 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0846$  g MgO.  
0.2210 g gab 0.1383 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

	Gefunden:	Berechnet:
4MgO	38.28 %	37.38 %
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	62.58 %	62.62 %

JOLY hat ein Salz mit derselben Formel als die von mir gefundene dargestellt. Er liefert doch eine andere Beschreibung von dem Aussehen des Salzes, indem er sagt, er habe erhalten „de larges lames hexagonales transparentes, donées de l'éclat gras des lames de mica.“

JOLY behauptet, er habe auch ein Magnesiumniobat von der Zusammensetzung  $3\text{MgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$  dargestellt, ohne jedoch die Darstellungsmethode zu beschreiben. Ich habe dieses Salz nicht erhalten können.

## II. Magnesiumniobat. $\text{MgO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Magnesiumniobat, auf die oben angegebene Weise gefällt, wurde mit Borsäure geschmolzen. Beim Auskochen mit Wasser erhielt man ein krystallinisches Pulver, aus kleinen, kurzen, prismatischen Krystallen bestehend, die weniger als 0.5 mm lang mit undeutlichem Krystallhabitus waren. Auch gröfsere, tafelförmige Krystallfragmente. Die Doppelbrechung ist stärker als bei dem Calciummetaniobat. Auch die kleinsten Körner ergeben nur ein Weiss von höherer Ordnung. Das Auslöschen ist in dem Polarisationsmikroskope der prismatischen Zone parallel. Bei einigen gröfsere Krystallfragmenten scheint die Richtung der kleinsten optischen Elastizität der Längenzone parallel zu sein, und ein spitzer Bisektrix läuft senkrecht gegen eine der Ebenen dieser Zone aus. Die Dispersion ist deutlich  $\rho < \nu$ .<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 5.01.

Analyse: 0.2912 g gab 0.1049 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0378$  g MgO.  
0.2912 g gab 0.2536 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

	Gefunden:	Berechnet:
MgO	12.98 %	12.99 %
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	87.08 %	87.01 %

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn Licentiat HOLMQVIST ausgeführt.

### III. Calciumniobat. $2\text{CaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Zu einer Lösung von Calciumniobat wurde Chlorcalcium zugefügt. Die erhaltene Fällung wurde mit wasserfreiem Chlorcalcium geschmolzen. Beim Auskochen mit Wasser wurde eine Krystallmasse erhalten, teils aus dickeren, teils aus haarfeinen Nadeln bestehend. Erstere, welche ein viel höheres spez. Gewicht als letztere hatten, konnten leicht von diesen durch Abschlämmen abgeschieden werden. Die Farbe zeigte an, daß eine Verunreinigung, vermutlich darauf beruhend, daß die Niobsäure nicht sorgfältig genug gereinigt worden war, sich in den schwereren Nadeln finden mußte, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse: 0.4890 g gab 0.1366 g CaO.  
0.4890 g gab 0.3348 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Außerdem erhielt man 0.0070 g von einem gelben Oxyd, vermutlich Uranoxyd.

	Gefunden:	Berechnet:
2CaO	27.93 %	29.47 %
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	68.65 %	70.53 %

Das Salz wurde mit Kaliumkarbonat dekomponiert. Bei zwei Versuchen, dieses Niobat wieder darzustellen, wurden nur überaus schmale, lange Nadeln erhalten, die, wie die oben erwähnten haarfeinen Nadeln, aus fast reiner Niobsäure bestanden.

Obleich die bei der Analyse gefundenen Werte viel niedriger als die berechneten sind, dürfte man doch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen können, daß die aufgestellte Formel die richtige ist, da die relativen Prozentzahlen sehr gut mit derselben übereinstimmen und JOLY übrigens ein Salz dargestellt hat, welchem er diese Formel gegeben hat. Er hat dabei als Flufsmittel eine Mischung von Fluorcalcium und Fluorkalium angewandt.

JOLY sagt, er habe bei Verwendung einer geringeren Menge Fluorcalcium ein Salz mit der Zusammensetzung  $\text{CaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$  erhalten, das in langen, schmalen Nadeln krystallisiert. Da ich trotz wiederholter Versuche dieses Salz nicht habe darstellen können, liegt es sehr nahe anzunehmen, daß er eine Mischung von Calciumpyroniobat und Niobsäure erhalten hat.

### IV. Calciumniobat. $\text{CaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Calciumniobat, auf die oben angegebene Weise gefällt, wurde mit Borsäure geschmolzen. Beim Auskochen mit salzsäurehaltigem

Wasser erhielt ich ein krystallinisches Pulver, teils aus platten, der Längsaxe parallel gerieften Nadeln, teils aus kleinen, kurzen, prismatischen, flächenreichen Krystallen bestehend. Die größeren Nadeln sind 2—4 mm lang und 0.5—1 mm breit. Die kleinen Krystalle halten unter 1 mm in der Länge. Die krystallographische Flächenbegrenzung scheint aus Prismen, Pinakoid- und Pyramidenflächen zu bestehen. Zwillingsbildung nach einer prismatischen Fläche ist bisweilen vorhanden. Hohes Relief und starke Doppelbrechung. Die Längsrichtung ist immer die Richtung der kleinsten optischen Elastizität. Die Krystalle sind optisch zweiachsig. Auf einer breiten Nadel wurde beobachtet, dafs ein Bisektrix normal gegen eine Ebene der Prismazone mit starker Dispersion  $\rho < \nu$  auslief. Der Bisektrix ist wahrscheinlich spitz. Die Krystalle sind also optisch negativ. Das Krystallsystem ist wahrscheinlich rhombisch.<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 4.12.

Analyse: 0.3194 g gab 0.0569 g CaO.  
0.3194 g gab 0.2641 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Gefunden:	Berechnet:
CaO	17.81 %	17.29 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	82.69 %	82.71 %

#### V. Kupferniobat. CuO.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Kupfersulfat zugesetzt. Das gefällte Kupferniobat wurde mit Borsäure geschmolzen. Nach Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser restierten beinahe schwarze Krystallaggregate, welche glänzende Ebenen zeigten. Der Rückstand wurde fein pulverisiert und aufs neue mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht.

Spez. Gewicht 5.60.

Analyse: 0.4283 g gab 0.1005 g Cu<sub>2</sub>S=0.1005 g CuO.  
0.4283 g gab 0.3298 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Gefunden:	Berechnet:
CuO	23.46 %	22.88 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	77.00 %	77.12 %

Das Kupferoxyd wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde im Wasserstoffstrome geglüht.

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn Lic. HOLMQUIST ausgeführt.

### VI. Zinkniobat. $\text{ZnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Zinkchlorid zugefügt. Das gefällte Zinkniobat wurde mit Borsäure geschmolzen. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser wurden braune Krystallaggregate erhalten, deren Farbe und Glanz der Zinkblende ähnelte. In Dünnschliffen zeigte sich, daß sie zahlreiche Einschlüsse von Borsäure enthielten, und deswegen mußten sie besonders fein pulverisiert werden, um vollständig von derselben befreit werden zu können. Das Zinkniobat scheint eine deutliche Spaltfläche zu haben, wonach man es zerspalten kann, und eine gegen dieselbe senkrechte, weniger deutliche. In Dünnschliffen parallel der deutlichen Spaltfläche zeigt das Zinkniobat eine Auslöschung, parallel der Kante zwischen den beiden Spaltflächen. Ein Axenbild erscheint. Spuren von Krystallskeletten sind vorhanden mit Konturen von Basis und Doma. Bei Schnitten nach der anderen Spaltfläche ist die Auslöschung auch parallel der Kante zwischen den beiden Spaltflächen. Das Zinkniobat scheint also rhombisch zu sein.<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 5.69.

Analyse: 0.5072 g gab 0.1186 g ZnO.  
0.5072 g gab 0.3891 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

	Gefunden:	Berechnet:
ZnO	23.38 %	23.21 %
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	76.71 %	76.79 %

Das Zinkoxyd wurde als Karbonat gefällt und als Oxyd gewogen.

### VII. Cadmiumniobat. $\text{CdO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Cadmiumnitrat zugesetzt. Das gefällte Cadmiumniobat wurde mit Borsäure geschmolzen. Beim Auskochen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver, das aus kleinen, sehr flächenreichen Krystallen bestand, welche zuweilen eine Länge von beinahe 3 mm und eine Breite von 1 mm erreichen. Prismen und Pinakoide sowie Pyramidenflächen wurden beobachtet. Die kleinste optische Elastizität ist der Längsrichtung parallel.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn AMANUENSIS MORTON ausgeführt.

<sup>2</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn Lic. HOLMQUIST ausgeführt.

Spez. Gewicht 5.93.

Analyse: 0.3895 g gab 0.1447 g CdS=0.1286 g CdO.  
0.3895 g gab 0.2635 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Gefunden:	Berechnet:
CdO	33.02 %	32.32 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67.65 %	67.68 %

Das Cadmiumoxyd wurde als Schwefelcadmium gefällt. Die Fällung wurde bei 100° getrocknet und auf dem Filter gewogen.

### VIII. Kobaltniobat. CoO.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Kobaltnitrat hinzugefügt. Das gefällte Kobaltniobat wurde mit Borsäure geschmolzen. Nach Auskochen mit Wasser restierte ein schönes, dunkelblaues, krystallinisches Pulver, das aus kleinen, gut entwickelten Krystallen mit Prisma und Endflächen, etwa 1.5 mm lang und etwa 0.5 mm breit bestand. Die Auslöschung ist parallel der Prismazone, die auch die Richtung der kleinsten optischen Elastizität ist. Die Doppelbrechung ist schwach.<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 5.56.

Analyse: 0.3063 g gab 0.0538 g Co=0.0684 g CoO.  
0.3063 g gab 0.2392 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Gefunden:	Berechnet:
CoO	22.33 %	21.87 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	78.09 %	78.13 %

Das Kobaltoxyd wurde mit Kaliumhydrat gefällt und im Wasserstoffstrome geglüht.

### IX. Yttriumniobat. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Yttriumchlorid zugesetzt. Das gefällte Yttriumniobat wurde mit wasserfreiem Yttriumchlorid geschmolzen. Beim Auskochen mit Salzsäure blieb ein krystallinisches Pulver ungelöst zurück, das aus besonders kleinen Krystallen bestand, welche sich wegen ihrer geringen Größe keinen krystallographischen Bestimmungen unterziehen ließen.

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn Lic. HOLMQUIST ausgeführt.



tung der kleinsten, optischen Elastizität. Senkrecht gegen eine Prismenfläche läuft eine Bisektrix, wenn auch nicht deutlich, aus. Die Substanz schien übrigens homogen zu sein.<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 5.21.

Analyse: I. 0.5082 g gab 0.1153 g  $\text{ThO}_2$ .  
 0.5082 g gab 0.3889 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .  
 II. 0.3179 g gab 0.0755 g  $\text{ThO}_2$ .  
 0.3179 g gab 0.2422 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Gefunden:		Berechnet für		
I.	II.	$5\text{ThO}_2 \cdot 16\text{Nb}_2\text{O}_5$ :	$\text{ThO}_2 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ :	$\text{ThO}_2 \cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$ :
$\text{ThO}_2$ 22.69 %	23.75 %	23.67 %	24.86 %	19.88 %
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 76.52 %	76.19 %	76.33 %	75.14 %	80.12 %

Das Thoroxyd wurde mit Oxalsäure gefällt.

### XIII. Zirkonniobat. $\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Zirkonoxychlorid zugesetzt. Das gefällte Zirkonniobat wurde mit Borsäure geschmolzen. Nach Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser erhielt man ein krystallinisches Pulver, welches aus trüben feingerieften, stäbchenförmigen, quer abgeschnittenen Nadeln bestand. Die Längsrichtung ist die Richtung der kleinsten, optischen Elastizität. Zwillingbildung kommt hier wie bei dem Thorniobate vor, die Auslöschung aber ist hier einheitlich und parallel der Diagonale der viereckigen, rechtwinkeligen Tafel.<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 5.14.

Analyse: I. 0.4246 g gab 0.0360 g  $\text{ZrO}_2$ .  
 0.4246 g gab 0.3889 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .  
 II. 0.3512 g gab 0.0338 g  $\text{ZrO}_2$ .  
 0.3512 g gab 0.3211 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	
$\text{ZrO}_2$ 9.62 %	8.47 %	8.34 %
$5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 91.46 %	91.60 %	91.66 %

Das Zirkonoxyd wurde mit Ammoniak gefällt.

Wie aus der obigen Darstellung hervorgeht, habe ich Niobate von folgenden Typen erhalten:

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn Lic. HOLMQUIST ausgeführt.

1. Orthoniobat,  $R_2^{III}O_5 \cdot Nb_2O_5$  ( $R = Y$ ); Flufsmittel: Chlorid.
2. Metaniobat,  $R^{II}O \cdot Nb_2O_5$  ( $R = Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Co$ ),  $R_2^{III}O_5 \cdot 3Nb_2O_5$  ( $R = Y$ ); Flufsmittel: Borsäure.
3. Pyroniobat,  $2R^{II}O \cdot Nb_2O_5$  ( $R = Ca$ ); Flufsmittel: Chlorid.
4. Pyroniobat von fünfbasischer Säure:  $4RO \cdot Nb_2O_5$  ( $R = Mg$ ); Flufsmittel: Chlorid.

In Betreff der Formeln der Mangan-, Thor- und Zirkonniobate scheinen sie gar zu kompliziert zu sein, als dafs man sie ohne weitere Untersuchungen annehmen könnte.

Hier werden einige Versuche mitgeteilt, welche gemacht wurden, um mit anderen Oxyden Niobate zu erhalten.

Aus Lösungen von Kaliumniobat wurden Lanthan-, Baryum- und Strontiumniobate mittels der resp. Chloride gefällt. Die Niederschläge wurden mit den wasserfreien Chloriden geschmolzen. Beim Auskochen der Schmelzen mit salzsäurehaltigem Wasser erhielt man nur Niobsäure, zu besonders feinen Nadeln krystallisiert, wie der Fall bei zwei hier oben erwähnten Versuchen war, um auf diese Weise Calciumniobat zu erhalten.

Amorphes Lanthanniobat wurde auf die oben genannte Weise gefällt und mit Borsäure geschmolzen. Beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich schlecht entwickelte, mikroskopische Krystalle und am Boden der Platinschale Krystallaggregate. Die Analysen gaben 78.5—78.6 %  $Nb_2O_5$  und 18.5—20 %  $La_2O_3$ .

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Nickelnitrat zugesetzt, und das gefällte Nickelniobat mit Borsäure geschmolzen. Eine grüne Masse unbestimmbarer Krystalle hatte sich gebildet. Die Analyse gab 28.43 % NiO und 69.10 %  $Nb_2O_5$ .

Zu einer Kaliumniobatlösung wurde Cerchlorid zugesetzt und das gefällte Cerniobat teils mit wasserfreiem Cerchlorid, teils mit Borsäure geschmolzen. In keinem von diesen Fällen erhielt man ein krystallisiertes homogenes Produkt.

Zu einer Lösung von Kaliumniobat wurde Beryllchlorid zugefügt und das gefällte Beryllniobat mit Borsäure geschmolzen. Hierbei erhielt ich teils lange, haarfeine Nadeln, der mehrmals besprochenen krystallisierten Niobsäure ähnlich, teils dünne Täfelchen. Es gelang mir nicht, diese beiden Substanzen zu trennen. Die Analyse ergab 6.24 % BeO und 89.60 %  $Nb_2O_5$ .

Zu Lösungen von Kaliumniobat wurde Baryum- und Strontiumchlorid zugesetzt und die gefällten Niobate wurden mit Borsäure geschmolzen. Dabei entstanden zum teil gut entwickelte Krystalle, welche den auf dieselbe Weise erhaltenen Krystallen von Calcium- und Magnesiumniobaten ähnlich waren. Die Analysen gaben zu viel Niobsäure, als dafs man annehmbare Formeln aufstellen könnte.

Zu einer Kaliumniobatlösung wurde Uranchlorid zugesetzt und das gefällte Uranniobat wurde mit Borsäure geschmolzen. Hierbei erhielt ich teils eine amorphe Substanz, teils sehr grofse, ganz gut entwickelte gelbe Krystalltafeln, die auf mechanischem Wege von der amorphen Substanz getrennt werden konnten. Die Tafeln sind in durchfallendem Lichte unter dem Mikroskope hellgrün. Sie haben parallele Auslöschung nach der Längsrichtung. Eine optische Axe tritt auf der gröfsten Fläche gerade aus; die Axenebene ist senkrecht gegen die Längsrichtung. Die Krystalle sind leicht spaltbar nach derselben und senkrecht gegen dieselbe. Wenn die grofse Fläche als Brachypinakoid angenommen wird, entsprechen etwa Linien, welche sich auf derselben kreuzen, dem Makrodoma, mit dem Ortopinakoid einen Winkel von  $79^\circ$  bildend.<sup>1</sup>

Spez. Gewicht 5.22.

Analyse: 0.1548 g gab 0.1249 g UO = 0.1405 g UO<sub>3</sub>.  
0.1548 g gab 0.0003 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Das Uranoxyd wurde mit Ammoniak gefällt und im Wasserstoffstrome geglüht. Aus dieser Analyse ergibt sich offenbar, dafs sich hier Uranborat gebildet hatte. Wenn der Verlust als Borsäure berechnet wird, erhält man

UO<sub>3</sub> 90.76 %  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.72 %

Dies stimmt zunächst mit der Formel 5UO<sub>3</sub>.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überein, welche 91.14 % UO<sub>3</sub> und 8.86 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangt.

Diese Formel kann natürlich nicht Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, da ja bei der Analyse mit zu geringer Menge Substanz operiert wurde und übrigens ein sehr kleiner Analysenfehler infolge der so weit verschiedenen Atomgewichte des Urans und des

---

<sup>1</sup> Die krystallographischen Bestimmungen sind von Herrn AMANUENSIS MORTON ausgeführt.

Bors auf das Resultat sehr viel einwirken muß. Wahrscheinlicher scheint es zu sein, daß hier Uranorthoborat,  $3\text{UO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , vorliegt, welches 92.51 %  $\text{UO}_3$  und 7.49 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  verlangt, oder Uranpyroborat,  $2\text{UO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , das 89.17 %  $\text{UO}_3$  und 10.83 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  verlangt. Wenn man annimmt, daß die Niobsäure mit Uranoxyd verbunden ist, kommt man der letzten Formel sehr viel näher, welche daher vielleicht die wahrscheinlichste ist. Leider habe ich nicht hinreichende Menge Substanz zu einer neuen Analyse gehabt.

### Reduktionsversuche mit Niobsäure.

Ich habe auf der Hochschule zu Stockholm unter der Leitung des Herrn Prof. PETERSSON Reduktionsversuche mit Niobsäure ausgeführt. Da ich in kurzem diese Versuche fortsetzen werde, teile ich hier nur in der Kürze die erhaltenen Resultate mit.

Die Niobsäure wurde mit Kohlen gemischt und einem elektrischen Strome in einem Kohlentiegel ausgesetzt. In Betreff der einzelnen Anordnungen verweise ich auf eine kürzlich veröffentlichte Abhandlung von Prof. PETERSSON: „Contributions to the chemistry of the elements of the rare earths.“<sup>1</sup>

Nachdem die Reduktion eine Weile fortgedauert hatte, zeigte sich ein weißer Rauch von Oxyd, und durch das Spektroskop konnte man ein schönes, linienreiches Spektrum wahrnehmen. Die Operation wurde jetzt unterbrochen und der Tiegel abgekühlt. Es hatte sich ein metallähnlicher Regulus gebildet, welcher sehr kleine, schöne, flächenreiche Krystalle einschloß.

Ein Teil der Substanz wurde im Platinschiff gewogen und über dem Bunsenbrenner in einem Sauerstoffstrom geglüht. Das hierbei gebildete Kohlendioxyd wurde in Barytwasser aufgesammelt und nach der Methode von PETERSSON gemessen.

0.1370 g gab 0.1745 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

0.1370 g gab 12.845 ccm  $\text{CO}_2$  bei 0° und 760 mm Barometerstand, entsprechend 0.0068 g C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Bih. t. K. Vet. Ak. förh.* 21, II, 1.

<sup>2</sup> Die Kohlenbestimmung ist von Fräul. PALMQVIST ausgeführt.

0.4079 g von der Substanz wurden im Platinschiff gewogen und bei dem Gebläse in einem Chlorwasserstoffstrom geglüht. Der hierbei entwickelte Wasserstoff wurde über Wasser aufgesammelt. Außer Wasserstoff bildete sich auch ein nicht verbrennbares Gas, das ganz gewiß aus Stickstoff bestand. In der Röhre, worin die Substanz geglüht wurde, lagerte sich ein weißes Sublimat ab. Der Inhalt des Schiffes wog nach der Behandlung mit Gebläse 0.2828 g.

*Upsala, Universitätslaboratorium, im März 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1896.

---

# Über die Aufschliessung der Silikate durch Borsäure.

Von

P. JANNASCH und O. HEIDENREICH.

## II. Abhandlung.<sup>1</sup>

Es ist hierzu in erster Linie eine absolut alkalifreie Borsäure erforderlich, welche man sich durch sorgfältiges zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren eines guten Handelspräparates<sup>2</sup> herstellt. Die so gewonnene wasserhaltige Säure wird in Anteilen von 3—5 g in einem größeren Platintiegel entwässert, geschmolzen und dann der Tiegel glühend heiß in kaltes Wasser gesetzt, wobei die Masse zahlreiche Risse bekommt und sich danach leicht ausschütten läßt. Man halte sich eine größere Quantität solcher plattenförmiger Sprengstücke, welche sich weit besser pulvern als gröbere Klumpen, in einem sog. Pulverglase vorrätig, welches gut schliessen muß, weil das Borsäureanhydrid aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Zur Verwendung für die Analyse pulvert<sup>3</sup> man sich eine bestimmte Menge (15—30 g) portionenweise in einer großen Achatschale zu mehr oder weniger feinem Pulver, entsprechend den jeweiligen Aufschliessungsbedingungen. Dieses Pulver wird in einem gutschliessenden Glase über Chlorcalcium aufbewahrt.

Zur Aufschliessung nimmt man wenigstens 1 g feines Silikatpulver, aber auch nicht unnötig mehr, schüttet dasselbe in einen mittelgroßen Platintiegel von 60—05 ccm Inhalt, fügt für leicht aufschliessbare Silikate die 3—4fache, für schwerer zersetzbare die

<sup>1</sup> Cf. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 22.

<sup>2</sup> Die bekannte Berliner Firma KAHLBAUM liefert ein sehr reines Präparat in Plattenform. Noch alkalihaltige Borsäure läßt sich sehr vorteilhaft aus 2—3%iger Salpetersäure und zum Schlufs nur aus Wasser umkrystallisieren.

<sup>3</sup> Wobei sich das Darüberstülpen einer hohen und engen Handmanchette als sehr praktisch empfiehlt.

5—6fache und speziell für Feldspat<sup>1</sup> die 8fache Menge Borsäurepulver hinzu, mengt innig mit einem Glasstäbchen und erhitzt alsdann 5—10 Min. mit einer etwas entfernt zu stellenden kleineren Flamme zur Vertreibung des vorhandenen Wassers. Nun erst erfolgt die Schmelze unter allmählicher Benutzung der vollen Gasflamme. Hierbei tritt häufig eine Blasenbildung unter starker Aufblähung ein, welche durch Zerstechung der emporstrebenden Schmelzdecke im richtigen Momente aufgehalten werden muß. Wir legen zu diesem Zwecke gleich anfangs ein dickes, oben, auf ein Drittel seiner Länge, ein wenig spitzwinklig umgebogenes und nicht über den Tiegelrand hinausreichendes Platinstäbchen mit in das Gemisch von Silikat- und Borsäurepulver hinein, fassen es zur Zeit mit einer Tiegelzange und sind jetzt im stande, den Schmelzfluß durch Stich- und Rührbewegungen zu regulieren und zu fördern.<sup>2</sup> Sobald die Masse ruhig zu fließen beginnt, bedeckt man von neuem den Tiegel und glüht noch einige Zeit mit gewöhnlichem Brenner und am Ende vor dem Gebläse. Die Durchschnittsschmelzdauer beträgt 20 bis 30 Minuten (vergl. die Analysen am Schlufs). Sie ist aber sehr abhängig von der Leichtigkeit, womit das betreffende Silikat abgeschlossen wird, was durch ruhigen Fluß, eine gewisse Dünnschmelzflüssigkeit und Klarheit der Schmelze, öfters durch völlige Durchsichtigkeit derselben und anderes sicher erkannt werden kann.<sup>3</sup>

Nach Beendigung der Aufschließung setzt man den Tiegel glühend heiß in ein mit kaltem Wasser umgebenes Thondreieck und bedeckt ihn wieder gut, um ein Herausspringen von Schmelz-

<sup>1</sup> Der relativ schwierig aufschließbare Feldspat muß selbstverständlich möglichst fein gepulvert werden; Beuteln jedoch ist überflüssig. Man beachte, daß das Feinpulvern in den gewöhnlichen kleinen Mörsern sehr erschwert und verzögert wird, wenigstens darf man nicht mehr als  $\frac{1}{4}$  g auf einmal darin pulvern. Wir benutzen nur große Mörser von 11.2—11.5 cm Durchmesser und 3.3—3.5 cm Tiefe (Pistill = 12 cm lang und 3.7 cm breit) und pulvern darin auf einmal 1 g in  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden so fein, daß es sich auf dem Ballen der Hand verrieben sammetweich anfühlt. Quarz pulvere man noch längere Zeit.

<sup>2</sup> Meist braucht man dieses Hilfsmittel nur bei Benutzung mittelgroßer Tiegel (kleine Tiegel eignen sich wenig für die Borsäureschmelze), bei dem weiter oben erwähnten Größenverhältnis ist ein Rührstab entbehrlich.

<sup>3</sup> Den chemischen Vorgang der Aufschließung kann man sich entweder mit der Annahme erklären, daß die Borsäure bei hoher Glühtemperatur eine stärkere Affinität als die Kieselsäure äußert und somit letztere verdrängt und ersetzt, oder auch durch eine wirkliche Entstehung von Borsilikaten, welche durch den späteren Einfluß von Wasser und Salzsäure wieder zerfallen.

stückchen zu verhüten, zur absoluten Sicherheit noch den Deckel mit einem Gewichtsstück (100 g) beschwerend. So abgekühlt läßt sich jetzt die Schmelze leicht und sehr vollständig aus dem umgekehrten Tiegel in eine geräumige Platinschale bringen, wobei man das Herausfallen der Sprengstücke durch Beklopfen des Tiegelbodens u. s. f. mit einem schweren Metallspatel und leises Drücken der Wände unterstützt. Hierauf übergießt man die erhaltene Schmelzmasse mit kochend heißem Wasser (ca. 100—150 ccm) und konz. Salzsäure (ca. 50 ccm) und zersetzt sie unter fortgesetztem, geschwindem aber losem Umrühren, indem man gleichzeitig die Flüssigkeit durch ein direkt darunter gestelltes kleines Flämmchen in beginnender Siedetemperatur erhält.<sup>1</sup> Je nach Bedürfnis ist zeitweise wieder Wasser oder Salzsäure<sup>2</sup> hinzuzugeben. Die meisten Schmelzen lösen sich bei der obigen Behandlungsweise rasch (10 bis 15 Minuten)<sup>3</sup> und fast vollständig auf, so daß nur vereinzelt Kieselsäureflocken in der Flüssigkeit herumtreiben. War das aufgeschlossene Silikat sehr reich an Kieselsäure, so bleibt ein kleiner Teil derselben ungelöst zurück. Mit dieser Hauptlösung ist endlich der im Tiegel verbleibende Rest der Schmelze zu vereinigen, welchen man zuvor durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade für sich gelöst hat. Wenn die Aufschließung richtig geraten war, so darf man mit dem zum Rühren benutzten Platinspatel nicht die geringsten harten Teilchen auf dem Boden der Schale fühlen. Die gesamte Lösung wird nun auf dem Wasserbade eingedampft, wobei nach einiger Zeit die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Siliciumhydroxyd gelatiniert. Von da ab muß häufig umgerührt werden, schließlich ohne Unterbrechung, bis man eine krümelige, möglichst trockene Masse erhält. Die hierbei dem Spatel anhaftenden Partien stoßen wir mit einem vorläufig in der Schale liegenden Platinstabe los. Das Eintrocknen der salzsauren Lösung erfordert unter den obigen Umständen zwei bis drei Stunden, während ohne äußeres Zuthun derartige Mischungen

<sup>1</sup> Bei Platinschalen stellt man dasselbe etwas seitlich zur Verhütung des Stoßens; bei Porzellanschalen reguliert man dies durch zeitweises Beiseitestellen der Flamme.

<sup>2</sup> Man beachte, daß Borsäurelösungen beim Eindampfen auf dem Wasserbade spritzen, aber nicht mehr, wenn sie genügende Mengen Salzsäure enthalten.

<sup>3</sup> Feldspat braucht 20—30 Minuten



überhaupt nicht zum Trocknen kommen. Jetzt ist alles so weit, um die Entfernung der Borsäure vorzunehmen. Die Lösung dieser Aufgabe hat uns nicht geringe Schwierigkeiten bereitet und erforderte eine lange Reihe besonderer Experimente. Wir versuchten zunächst unser Ziel durch direkte wiederholte Zusätze von Methylalkohol und konz. Salzsäure während des Verdampfens der Flüssigkeit, allein dieselben schlugen, obwohl in mannigfaltigster Weise modifiziert, sämtlich fehl, denn es verflüchtigten sich hierbei nur relativ geringe Mengen von der vorhandenen grossen Borsäuremasse. So waren wir schon auf dem Punkte angelangt, die Borsäure in der von Gooch<sup>1</sup> angewandten Manier bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure zu vertreiben und eine der Hauptvereinfachungen unserer Methode der Silikatanalyse, das ausschliessliche Arbeiten in salzsaurer Lösung aufzugeben, als wir auf den glücklichen Gedanken kamen, die Bildung des Borsäureesters genau nach den in der organischen Chemie üblichen Formen zu bewerkstelligen. Hierzu verfahren wir folgendermassen: Wir sättigten zunächst reinen Methylalkohol in der Kälte mit völlig getrocknetem Salzsäuregas und destillierten darauf dieses Produkt im Wasserbade, wobei nur der bei 66—80° C. übergehende Teil aufgefangen wurde, während  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$  Volumen der Flüssigkeit zurückblieb. Dieses Destillat erwies sich uns als ganz vorzüglich geeignet zur Verflüchtigung von getrockneter Borsäure. Übergiesst man damit Borsäureanhydrid in einer Schale und verdampft nun, so kann man auf diese Weise grosse Massen davon in kürzester Zeit in die Luft jagen.<sup>2</sup> Man überzeuge sich jetzt von der Reinheit des für die Analyse vorliegenden Borsäureglases, indem man etwa 5 g desselben gröblich gepulvert in eine gewogene Platinschale bringt, 50 ccm Methylalkoholsalzsäure hinzugiesst und verdampft, event. diese Operation noch einmal wiederholt, darauf schwach glüht und wägt, wobei keine Spur Rückstand verbleiben, resp. irgendwelche Gewichtszunahme stattfinden darf. Bei der Verdampfung der Borsäure nach unserer Methode beobachtet man eine Reihe von höchst charakteristischen Erscheinungen, welche sich trefflich zu instruktiven Vorlesungsversuchen verwerten lassen. Überschüttet man nämlich eine

<sup>1</sup> *Chem. News* 55, 7.

<sup>2</sup> Ähnliche Eigenschaften zeigte auch der Salzsäureäthylester, aber er wirkte erheblich träger und nicht mit der erstaunlichen Energie des Methylalkohols.

größere Menge von Borsäureanhydridpulver mit nicht zu viel Methylchlorid,<sup>1</sup> so tritt Erhitzung unter Aufkochen der Flüssigkeit ein. Fügt man zu dem in einer geräumigen Porzellanhenkelschale befindlichen, noch warmen Trockenrückstand der gelösten und wieder verdunsteten Silikat — Borsäureschmelze reichlich Methylesterchlorid, so erfolgt eine lebhaftere Reaktion unter Ausstoßung dicker, schwerer Dämpfe, die alle von ihnen getroffenen, in der Nähe brennenden Flammen prachtvoll grün färben. Erhitzt man jetzt rasch auf einem Drahtnetz, so kann man in einer sehr feuchten Atmosphäre einen förmlichen Schneefall von Borsäureflocken erzeugen, und hält man den Handrücken über den entweichenden Qualm, so erscheint derselbe nach kurzer Dauer über und über bereift. Bei dem Bedecken und Stehenlassen einer solchen in Gang gesetzten Verdampfung bedecken sich Schalenrand und Deckglas mit einem dicken Borsäurefilz, der deutlich die ungewöhliche Flüchtigkeit des Borsäuremethylesters schon bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen demonstriert.<sup>2</sup>

Für die quantitative Verjagung der Borsäure behufs der Weiterführung der Analyse eignen sich vorteilhafter Platin- als Porzellan-schalen, weil sich bei letzteren leichter regenerierte Borsäure auf den Rändern ablagert, was indessen nur eine geringe Unbequemlichkeit für die Praxis bedeutet.

Viele Versuche mit dem wie oben gewonnenen Salzsäuremethyläther zeigten uns, daß derselbe beim längeren Stehen an seiner ursprünglichen Wirkungskraft einbüßt,<sup>3</sup> daher fanden wir es später praktischer, sich nur reinen wasserfreien Methylalkohol vorrätig zu halten und jedesmal für die vorliegende Analyse frischen Methyläther darzustellen, und zwar wie folgt: Man gießt in eine mit eingeschliffenem Röhreneinsatz versehene dünnstrahlige Spritzflasche 250 ccm Methylalkohol und leitet direkt durch das Spritzrohr unter Abkühlung 2—3 Stunden einen lebhaften Strom Salzsäuregas hindurch,<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> Welche Bezeichnung wir der Kürze halber häufig benutzen.

<sup>2</sup> Es sind dies alles nur unsere gelegentlichen Beobachtungen, die aber verdienen, für Unterrichtszwecke und andere technische Verwertungen, wie permanentes Grünfärben von Flammen etc., näher studiert zu werden.

<sup>3</sup> Die er übrigens wieder erhält, wenn man neuerdings 1 Stunde trockenes Salzsäuregas in die Flüssigkeit leitet.

<sup>4</sup> Vergl. einen konstanten, trockenes Salzsäuregas liefernden KIRP'schen Apparat *Diese Zeitschr.* 6, 303 mit einer dreifach tubulierten Trockenflasche, welche konz. Schwefelsäure und am Ende ein Chlorcalciumrohr enthält.

wodurch eine auf Borsäureanhydrid äußerst reaktive Flüssigkeit erhalten wird, mit welcher man jetzt die scharf getrocknete Aufschliessungsmasse behandelt. Hierzu spritzt man den Äther (60 bis 75 ccm) wiederholt rings um die Schalenwand herum, rührt bis sich fast alles gelöst hat, spritzt nun den noch dabeiliegenden Platinstab sauber ab, setzt die Schale auf ein 75—80° warmes Wasserbad (am besten einen eisernen Topf auf einem FLETSCHER — Siebbrenner) und verjagt den Alkohol unter stetem Rühren. Diese Operation wird drei- bis viermal wiederholt, indem man dafür Sorge trägt, alle vorhandenen, nach den Rändern zu entstandenen Ansätze von neuem herunter zu spritzen. Man achte auch darauf, daß die Wasserdämpfe nicht Randpartien der Schale treffen und benutze dementsprechend möglichst dicht schließende Wasserbadringe oder ändere zeitweilig die Stellung der Schale. Am Schluß spritze man etwaige Außenbelege von Borsäure fort, indem man die Schale auf eine große Uhrschale setzt und beim Abspritzen dreht, alsdann emporhebt und den Außenboden ebenfalls abspritzt. Diese Flüssigkeit darf nach dem Verdampfen keine Spur von Rückstand hinterlassen. Auf besagte Weise gelingt es schon, wie der Augenschein lehrt, nach zweimaliger Behandlung des ersten Trockenrückstandes mit Methylchlorid so gut wie alle Borsäure zu entfernen. Es bleibt danach nur eine dem Analysenmaterial entsprechende, ganz geringe Menge von Salzen zurück.

Eine dritte und vierte Abdampfung mit Methylchlorid ist immerhin noch zur Entfernung letzter Spuren von Borsäure anzuraten. Stellt man am Schluß eine farblos brennende Lampe in die Nähe des Wasserbades und veranlaßt durch Fächeln oder Blasen das Hineingelangen von Alkoholdämpfen in dieselbe, so wird man keine Grünfärbung des Flammensaumes mehr beobachten. Auch eine über den fortziehenden Dampf gehaltene Flamme bleibt ungefärbt, nur ist diese Probe gewagter im Hinblick auf die leichte Entzündlichkeit des Alkohols (bei Entflammungen augenblicklich mit einer bereit liegenden Glasschale bedecken!). Giebt man bei der ganzen Prozedur der Borsäureverjagung ordentlich acht und vergißt nicht das fleißige Rühren, so findet nicht das mindeste Stofsen der siedenden Flüssigkeit statt, was sonst und bei zu hoher Hitze des Wasserbades eintreten kann. Desgleichen bringe man vor der jedesmaligen Verdampfung alles Lösbares auch wieder in Lösung.

Die am Schluß verbleibende Salzmasse wird nunmehr nach dem völligen Trockenrühren mit Platinspatel und -Stab wenigstens

eine ganze Stunde bei 110° getrocknet, der Trockenrückstand mit 5 ccm konz. Salzsäure durchfeuchtet, 10 Minuten bedeckt so stehen gelassen, darauf mit 75 ccm Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die unlösliche Kieselsäure abfiltriert und mit kochendem Wasser, dem man anfänglich auf dem Trichter verdünnte Salzsäure zutröpfelt, gründlich ausgewaschen, bis eine auf dem Hohlraum eines Platindeckels verdampfte Tropfprobe (1 bis 3 Tropfen) keinen ersichtlichen Ring mehr zeigt, was nach 15- bis 20maligem Aufspritzen erfolgt. Das Filtrat muß aber nochmals eingedampft<sup>1</sup> und in gleicher Weise behandelt werden, da 0.5 bis 2 % Kieselsäure gelöst bleiben können, welche sonst später mit der Thonerde und dem Eisen zusammen herausfallen würden. Der allgemeine Gang der Analyse erfolgt von hier ab nach den üblichen Methoden.<sup>2</sup>

Bei den weiter unten angeführten Analysenbeispielen haben wir Eisen + Thonerde zweimal mit Ammoniak gefällt, sodann den Kalk in essigsaurer Lösung als Oxalat abgeschieden, darnach eingetrocknet, die Ammonsalze verjagt und das jetzt bloß noch bleibende Chloridgemisch von Magnesium, Kalium und Natrium durch Glühen mit Quecksilberoxyd von der Magnesia getrennt, zum Schluß Kali und Natron mit Platinchlorid.

---

## Analytische Resultate.

### 1. Leucit-Basalt.

1.0110 g fein gepulvertes Mineral wurden mit 3.5 g zerriebenem Borsäureanhydrid in einem mittelgroßen Platintiegel gut gemischt anfänglich über einer kleinen Flamme, später, nachdem die Feuchtigkeit verjagt war, 10—15 Min. mit voller Flamme und zuletzt etwa 15 Minuten vor dem Gebläse<sup>3</sup> bis zum ruhigen Fluß geschmolzen.

---

<sup>1</sup> Hier kann auch event. eine nochmalige Verdampfung mit Methylchlorid eingeschoben werden, als eine Sicherheitsoperation, welche keine nennenswerte Zeit und Mühe kostet.

<sup>2</sup> Der von dem einen von uns speziell ausgearbeitete Gang der Silikatanalyse soll an einer anderen Stelle ausführlich beschrieben werden. Vergl. vorläufig *Diese Zeitschr.* 6, 57 und *Mittel. d. Großh. Bad. Geolog. Landesanst.* (1894) 3, 77.

<sup>3</sup> Zur Verwendung kam ein Sturm'sches Wasserstrahlgebläse, welches eine ruhige, aber nicht übermäßig heiße Gebläseflamme lieferte. Der betreffende

Die so erhaltene Schmelze war graugrün gefärbt, jedoch nicht durchsichtig; sie wurde rasch und vollkommen von Wasser und Salzsäure in Zeit von 10—15 Minuten gelöst und nur eine ganz geringe Menge flockiger Kieselsäure schwamm in der Flüssigkeit umher.

Die vorschriftsmäßig abgeschiedene Kieselsäure<sup>1</sup> wurde nach dem Veraschen und Wägen mit 10—15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure durchtränkt, darauf in reiner Flusssäure gelöst, was leicht und rasch vor sich geht, diese Lösung verdampft, die restierende Schwefelsäure im Luftbade (Nickelbecher)<sup>2</sup> verjagt, der Rückstand geglüht und gewogen.

I. 1.0110 g Substanz gaben 0.4365 g SiO <sub>2</sub>	= 43.18 %	
und Rückstand bei SiO <sub>2</sub> = 0.0068 g	= 0.67 %	
	42.51 % SiO <sub>2</sub> .	

II. 1.0095 g Basalt gaben 0.4368 g SiO <sub>2</sub>	= 43.27 %	
und 0.0067 g Rückstand	= 0.67 %	
	42.60 %	

## 2. Ein kieselsäurereiches Gestein.

Zur Zersetzung wurden hier 4 g Borsäureanhydrid in Pulverform angewandt. Die Schmelzdauer für die einfache Gasflamme betrug 20 Minuten, die vor dem Gebläse 15 Minuten. Die entstandene Schmelze war fast farblos und durchsichtig, ihre Auflösung in Salzsäure währte 20 Minuten, wobei sich erst am Schluss derselben etwas flockige Kieselsäure abschied.

Tiegel ruhte in einem verschiebbaren Dreieck aus starkem Platindraht und wurde stets mit senkrecht darauf treffender Flamme geglüht. Man halte nur den unteren Teil des Tiegels in wirklicher Glut und glühe die ganze Metallfläche nur dann, wenn es sich um das Herunter- und Zusammenschmelzen der Randpartien handelt.

<sup>1</sup> Will man in einem Silikate versuchsweise nur den Kieselsäuregehalt desselben ermitteln resp. eine Aufschliefsungsprobe anstellen, so hat man nicht nötig, zuvor die Borsäure zu vertreiben, da sich dieselbe leicht von der Kieselsäure trennen läßt. Oder besser, man begnügt sich mit der Verjagung des größten Teiles derselben, indem man bereits den nicht völlig trockenen Eindampfrückstand zweimal mit Salzsäuremethylechlorid behandelt. Jedoch ein nochmaliges Eintrocknen des ersten Kieselsäurefiltrates u. s. f. kann man sich nicht ersparen.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1497.

$$\begin{array}{rcl}
 1.0530 \text{ g gaben} & = & 0.7460 \text{ g SiO}_2 & = & 70.85 \% \\
 \text{und } 0.0090 \text{ g mit Flufssäure nichtflüchtigen Rückstand} & & & = & 0.85 \% \\
 & & & & \hline
 & & & & 70.00 \% \text{ SiO}_2.
 \end{array}$$

### 3. Grünschiefer.

Derselbe lieferte in 20 Minuten Glühzeit eine olivenfarbige undurchsichtige Schmelze, die sich durch verdünnte Salzsäure in 10 Minuten vollständig löste (Flockenausscheidung ganz gering).

1.0089 g der isolierten Kieselsäure gaben = 0.0010 g mit FlH nicht flüchtigen Rückstand.

### 4. Tinguaitporphyr.

Derselbe lieferte leicht und rasch mit 4—5 g Borsäureanhydrid ein mattgrünliches, durchsichtiges Glas, schnell und vollkommen löslich in verdünnter Salzsäure.

1.042 g gaben = 0.0003 g und 1.1619 g = 0.0008 g nicht flüchtigen Kieselsäurerückstand.

### 5. Basische Ausscheidungen aus Elaeolith-Syenit

wurden mit Leichtigkeit mit Borsäure aufgeschlossen, eine trübe, rasch lösbare Schmelze ergebend. Die daraus gewonnene Kieselsäure enthielt durchschnittlich 0.25 % Beimengungen an Thonerde und Eisen.

### 6. Diorit

verhielt sich bei der Aufschliessung mit Borsäure ganz ähnlich wie Basalt. Die Beimengungen der Kieselsäure betragen 0.5—0.6 % und bestanden im wesentlichen aus Titansäure.

### 7. Eisen-Aluminumgranat von Arendal.

Die Mischung von Borsäure und Granat wurde 15 Minuten mit voller Flamme und 15 Minuten vor dem Gebläse erhitzt. Die Schmelze war grün gefärbt und löste sich in Wasser und Salzsäure (10 Minuten) schnell und klar auf. Beim Verdampfen der Flüssigkeit gelatinierte die Kieselsäure.

0.9771 g Substanz gaben = 0.0013 g nicht flüchtigen Kieselsäurerückstand.

### 8. Schwarzer Turmalin von Tamatave (Madagaskar).

Aufgeschlossen wurde das sehr feine Pulver mit der vier- bis fünffachen Menge Borsäure. Absichtlich ließen wir hier das Glühen

etwas länger andauern und zwar 30—40 Minuten im ganzen. Die wenig gefärbte, fast klare Schmelze löste sich vollständig in circa 30 Minuten durch verdünnte Salzsäure, von wo ab sich aus der gelben Flüssigkeit Kieselsäure auszuschcheiden beginnt.

1.0064 g Substanz gaben = 0.0018 g nicht flüchtigen Kieselsäurerückstand.

### 9. Feldspat.

Hierzu ist absolut feines Silikatpulver erforderlich, ferner die achtfache Menge gut verriebenes Borsäureanhydrid, ein sorgfältiges, mehrere Minuten dauerndes Mischen und ein meist  $\frac{1}{2}$  stündiges Schmelzen vor dem Trommelgebläse, bis eine absolut klare, nur Luftbläschen einschließende Schmelze resultiert. Es scheint eine ganz allgemein charakteristische Eigenschaft der Feldspate zu sein, mit Borsäure völlig klare und meist auch farblose Gläser zu bilden, die sich in verdünnter heißer Salzsäure vollkommen mit Hinterlassung einer ganz geringen Menge Kieselsäureflockchen lösen. Das Auflösen nahm durchschnittlich 20—30 Minuten Zeit in Anspruch. Wir haben Feldspat aus Weinheim, Adular vom St. Gotthard, Amazonenstein (Rußland) und Oligoklas von Ytterby aufgeschlossen. Der jeweilige, durch Flußsäure nicht flüchtige Rückstand der Kieselsäure betrug nie mehr als 0.3 % im Mittel.

### 10. Rauchquarz von St. Gotthard.

Zu derartigen Aufschliefungen muß wenigstens die zehnfache Menge Borsäure genommen werden unter Voraussetzung feinsten Pulvers und sorgfältigster Mischung. Die Schmelze erscheint getrübt und es scheidet sich ein Teil der Kieselsäure gleich im Beginn der Lösung aus, während ein Teil gelöst bleibt. Zur besseren Beobachtung des Vorganges dekantiert man einige Male die in Bewegung gesetzte Flüssigkeit ab und fügt neue heiße Salzsäure hinzu. Wenn man auf dem Boden der Schale absolut keine harten oder knirschenden Teilchen, sondern nur weiche Flocken mit dem Spatel fühlt, kann die Aufschließung als eine vollständige gelten. Die späterhin auf dem Filter gesammelte Kieselsäure ist flockig und nimmt das vielfache Volumen des ursprünglichen Materials ein als ein Beweis ihres chemisch veränderten Zustandes.

1.0123 g Substanz gaben = 1.0080 g  $\text{SiO}_2$  = 99.58 % nach Abzug des mit Flußsäure nicht flüchtigen Teiles derselben im Betrage von 0.0008 g.

Analytische Resultate.

Adular vom St. Gotthard	Oligoklas von Ytterby	Thonerde-Eisen-Granat aus Colorado
SiO <sub>2</sub> = 63.97 % <sup>1</sup>	SiO <sub>2</sub> = 63.18 %	SiO <sub>2</sub> = 38.60 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 18.98 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 23.28 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 21.14 %
CaO = 0.04 %	CaO = 3.36 %	FeO = 30.93 %
MgO = 0.08 %	MgO = 0.20 %	MnO = 1.50 %
K <sub>2</sub> O = 15.59 %	K <sub>2</sub> O = 1.02 %	CaO = 1.79 %
Na <sub>2</sub> O = 1.11 %	Na <sub>2</sub> O = 9.69 %	MgO = 5.17 %
		K <sub>2</sub> O = 0.23 %
		Na <sub>2</sub> O = 0.87 %
99.77 %	100.73 %	100.23 %

Feldspatgestein aus Mexiko	Elaeolithyenit aus Spanien
SiO <sub>2</sub> = 60.57 %	SiO <sub>2</sub> = 56.67 %
TiO <sub>2</sub> Spur	TiO <sub>2</sub> = 0.24 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 15.88 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 22.42 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3.55 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1.82 %
FeO = 2.47 %	FeO = 0.80 %
MnO —	MnO Spur
CaO = 0.21 %	CaO = 0.28 %
MgO = 3.39 %	MgO = 1.33 %
K <sub>2</sub> O = 6.05 %	K <sub>2</sub> O = 7.32 %
Na <sub>2</sub> O = 7.07 %	Na <sub>2</sub> O = 8.52 %
H <sub>2</sub> O = 0.80 %	H <sub>2</sub> O = 1.18 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0.40 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0.01 %
Cl Spur	Cl Spur
100.39 %	100.59 %

<sup>1</sup> Die Beimengungen der Kieselsäure betragen für Feldspat und Granat nicht über 0.3 % und bei den Gesteinen nicht über 0.75 %, welche Werte sich bei der Borsäureschmelze durchschnittlich niedriger stellen als bei der Sodaauflösung und derjenigen der Zeolithe mit starker Salzsäure. Über die Natur der von uns analysierten Gesteine werden von anderer, petrographischer Seite Mitteilungen folgen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1896.





## Über das Verhalten der Mineralien der Andalusitgruppe gegen Aufschliessungsmittel.

Von

P. JANNASCH.

### I. Mitteilung.

Wie die vorausgehenden Resultate und fortgesetzte Arbeiten von seiten meiner Schüler zeigen, ist das Aufschliessen der Silikate mit Borsäureanhydrid als eine ganz allgemein anwendbare Methode zu betrachten. Sie besitzt vor allem den grossen Vorzug, dass man mit ihr jede Silikatanalyse in eine einfache Zeolithanalyse verwandelt und so nicht nur ganz bedeutend an Zeit spart, sondern auch infolge vereinfachter und verkürzter Operationen eine grössere Genauigkeit erzielt.

Ich zweifle keinen Augenblick, dass meine Methode das bisher übliche langandauernde Doppelverfahren, die Sodaschmelze in Verbindung mit der Fluorwasserstoff-Schwefelsäure-Auflösung zu verdrängen geeignet ist, und im besonderen lenke ich die Aufmerksamkeit der Petrographen auf die Borsäureschmelze, welche mit ihrer Hilfe in einer Woche bequem eine vollständige Gesteinsanalyse auszuführen vermögen, wo unter den früheren Bedingungen wohl die doppelte Zeit dazu gehörte.

Allein ich sollte auch bald eine Ausnahme von der allgemeinen Regel kennen lernen, und zwar bei dem Versuche, den Disthen, ein Mineral der Andalusitgruppe, zu analysieren. Hier versagte die Methode, indem dieses Silikat nur unvollständig von Borsäure aufgeschlossen wurde.

Diese seltenen mineralogischen Vorkommnisse besitzen überhaupt ein abnormes Verhalten gegen Aufschliessungsmittel, was ich schon früher einmal bei der Auffindung eines mit dem Andalusit oder dem Dumortierit verwandten Minerals in argentinischen Gra-

niten durch J. ROMBERG<sup>1</sup> genauer zu untersuchen Gelegenheit hatte, und hier auch den chemischen Fachgenossen, in Verbindung mit meinen neuesten Erfahrungen, zur Kenntnis bringen möchte. Ich beobachtete bei dem mir zur Verfügung gestellten Material die folgenden Verhältnisse: Das amethystfarbige Pulver wird bei dem Glühen im Platintiegel vollständig weiß; vor dem Gebläse sintert es stark, schmilzt indessen nicht. Mit Fluorcalcium-Hydrokaliumsulfatgemisch giebt es am Platindraht deutlich die grüne Borflamme. Ganz charakteristisch ist das Verhalten gegen Flusssäure und  $H_2SO_4$ . Das üblich feine Pulver wird davon nur teilweise zersetzt; von 1.0756 g Substanz blieben nach wiederholter Behandlung mit dem obigen Gemische, Verdampfen auf dem Wasserbade, Verjagung der überschüssigen  $H_2SO_4$  u. s. f. 0.4300 g unaufgeschlossen. Auch die Behandlung mit  $NH_4F$  erwies sich als vergeblich. Nach vielfachen Versuchen fand ich endlich, daß sich das anhaltend und stark geglühte Material durch  $NH_4F$  vollständig aufschließen läßt. Hierzu überschüttet man dasselbe in dem für diesen Zweck nicht zu kleinen Tiegel mit 10 ccm konz. Ammoniak, verdünnt mit Wasser, säuert jetzt mit konz. Flusssäure stark an, verdampft, schmilzt längere Zeit im Nickelbecher<sup>2</sup> und verjagt schließlich das überschüssige Ammoniumfluorid durch Steigerung der Temperatur. Die restierenden Silicofluoride werden alsdann durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (2—3 ccm konz. Säure + 5 ccm Wasser), Eindampfen, Abrauchen der überschüssigen Säure in Sulfate übergeführt, welche in heißer, verdünnter Salzsäure völlig löslich sind.

Die Bestimmung der Kieselsäure etc., sowie der Alkalien wurde mit den zuerst erhaltenen reinsten Krystallen ausgeführt, während diejenige der Borsäure, die direkte Wasserbestimmung, sowie die Probe auf Fluor mit einem nachträglich gesandten, vielleicht nicht ganz so beimengungsfreien Material geschah.

1.0724 g gaben 0.3754 g  $SiO_2$ , 0.0116 g  $TiO_2$ , 0.5522 g  $Al_2O_3$ , 0.0112 g  $Fe_2O_3$ , 0.0080 g CaO und 0.0100 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0058$  g MgO.

0.8859 g geglühtes Pulver gaben nach dem Aufschlusse mit  $NH_4F = 0.1656$  g  $K_2PtCl_6$  (0.0508 g KCl) = 0.03210 g  $K_2O$  und 0.0195 g  $Na_2SO_4 = 0.0085$  g  $Na_2O$ .

Unaufgeschlossen blieben bei der Operation 0.0079 g, welche von der ursprünglich abgewogenen Menge Substanz (0.8938 g) abgezogen wurden.

<sup>1</sup> N. Jahrb. Min. (Beilagenband) 8, 340.

<sup>2</sup> A. a. O.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung: 0.5380 g Mineral gaben nach MARIIGNAC-BODEWIG<sup>1</sup> 0.2282 g Magnesiumborat; 0.0200 g des letzteren erwiesen sich chlorfrei, der Rest von 0.2082 g gab 0.5255 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.1893 g MgO und 0.0072 g SiO<sub>2</sub>.

$$\begin{array}{r} \text{MgO in Summa} = 0.2075 \text{ g} \\ \text{SiO}_2 \quad \quad \quad = 0.0072 \text{ g} \\ \hline \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0.2147 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 0.2282 \text{ g} \\ \text{MgO} + \text{SiO}_2 \quad \quad = 0.2147 \text{ g} \\ \hline \text{B}_2\text{O}_3 \quad \quad \quad = 0.0135 \text{ g} = 2.51 \% \end{array}$$

Das Mineral muß höchst fein gepulvert werden, weil sonst bei dem Schmelzen mit Kaliumkarbonat, als dem geeignetsten Aufschließungsmittel zur Bestimmung der Borsäure und Kieselsäure, ein kleiner Teil (ca. 0.01—0.02 g) unaufgeschlossen bleibt.

Glühverlust: 0.5974 g verloren 0.0190 g (zum Schluß vor dem Gebläse) = 3.18 %.

Direkte Wasserbestimmung nach meiner Methode mit Bleichromat:<sup>2</sup>

0.6026 g gaben 0.0182 g H<sub>2</sub>O = 3.02 %.

Hieraus ergibt sich für das Mineral die folgende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub>	=	35.01 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	2.51 „
TiO <sub>2</sub>	=	1.08 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	51.49 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	1.04 „
CaO	=	0.28 „
MgO	=	0.54 „
K <sub>2</sub> O	=	3.62 „
Na <sub>2</sub> O	=	0.96 „
H <sub>2</sub> O	=	3.02 „
Zusammen		99.55 %

Glühverlust = 3.18 %.

Das Fe als FeO berechnet = 0.94 %.

Spuren von Li<sub>2</sub>O, etwas organische Substanz, kein Fluor.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 62.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 221.

Das spezifische Gewicht des Minerals, welches durch Ausuchen mit der Lupe möglichst sorgfältig isoliert war (erstes Analysenmaterial), wurde mittels pyknometrischer Messung zu 3.255 bei 13.5° C. bestimmt.

Ich bin noch mit speziellen Versuchen beschäftigt, welche die Bedingungen feststellen sollen, unter denen die Mineralien der Andalusitgruppe von Borsäure sicher und vollständig aufgeschlossen werden in der festen Annahme, daß auch dieses gelingen muß.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1896.

## **Eine neue Methode der Überführung von Sulfaten in Chloride.**

Von

P. JANNASCH.

### **Vorläufige Mitteilung.**

Im weiteren Anschluß an die von mir gefundene leichte Vertreibung der Borsäure gelang mir auch weiterhin eine analytisch sehr verwendbare Methode der Überführung von Sulfaten in Chloride. Hierzu braucht man dieselben nur mit der vier- bis fünffachen Menge Borsäureanhydrid im Platintiegel gepulvert und gut gemischt so lange zusammenschmelzen, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, was sehr bald der Fall ist. Die erhaltene Schmelze wird dann ebenso behandelt, wie ich es in der vorausgehenden ersten Abhandlung genau beschrieben habe. Man vergesse nicht einen reichlichen Zusatz von Salzsäure, um das Spritzen der Borsäurelösungen auf dem Wasserbade zu vermeiden. Das entstandene Borat resp. Boratgemisch kann auch direkt mit Salzsäure-Methylalkohol aufgelöst werden, um noch rascher die Borsäure zur Verdampfung zu bringen.

Nach obiger Methode wurden Gemenge von Natrium-Kalium- und Magnesiumsulfat quantitativ in Chloride umgesetzt und ebenso leicht glückte die diesbezügliche Aufschließung von Schwerspath und eigentlichen Metallsulfaten.

0.5 g Sulfat brauchten durchschnittlich 15—30 Min. Schmelzdauer, bis eine Probe davon, in Salzsäure gelöst, mit Baryumchlorid keine Reaktion mehr aufwies.

Mit großem Vorteil läßt sich auch meine Methode auf die mit Fluorammonium aufgeschlossenen Silikate anwenden (vergl. vorige Abhandlung), um sie direkt unter Fortjagung der Schwefelsäure in lösliche Chloride überzuführen.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Was vielleicht schon mit dem ursprünglichen Kieselfluorid- und Fluoritgemenge möglich ist.

Alle diese genannten Versuche werden fortgesetzt. Außerdem nehme ich diese Gelegenheit wahr, schon jetzt mitzuteilen, daß ich mich gegenwärtig mit der Verflüchtigung der Phosphorsäure auf den für die Borsäure ermittelten Grundlagen beschäftige, um einige Zeit ungestört über diesem für die quantitative Analyse so wichtigen Gegenstand arbeiten zu können.

Bei meinen Versuchen hatte ich mich der thatkräftigen Hilfe des Herrn HEIDENREICH zu erfreuen.

*Heidelberg, Unirersitätslaboratorium, April 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1896.

## Versuche über die Flüchtigkeit des roten Phosphors.

Von

HENBYK ARCTOWSKI.

Mit 4 Figuren im Text.

In Lehrbüchern wird angegeben, daß der rote Phosphor erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen flüchtig ist und auf Grund HIRTORF's Arbeit nimmt man gewöhnlich an, daß derselbe unterhalb  $260^{\circ}$  absolut keine Dämpfe abgibt.

Die eben erwähnte Arbeit berechtigt jedoch keineswegs zu dieser Annahme. HIRTORF<sup>1</sup> sagt nämlich: „Die Temperatur des siedenden Quecksilberjodids,  $358^{\circ}$  C., ist nicht als diejenige aufzufassen, bei welcher die Verdampfung des roten Phosphors beginnt, da ja die Dämpfe hier bereits eine Spannkraft von 31 mm annehmen. Es ist kaum möglich, diese Temperatur mit Genauigkeit festzusetzen.“ . . . „Jedenfalls steht fest, daß der rote Phosphor unterhalb  $260^{\circ}$  nicht flüchtig ist und von da an Dämpfe von stetig wachsender Dichte und Spannung giebt.“

Die Betrachtungen, die mich in meinen Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids geleitet haben, haben mich bestimmt, auch auf den in Rede stehenden Irrtum hinzuweisen.

Theoretisch kann man keine Grenze für die Flüchtigkeit der Körper annehmen, denn die Kurven der Dampfspannungen nähern sich asymptotisch der Temperaturaxe, d. h. jedem Werte der Temperatur, mag dieselbe noch so gering gewählt werden, entspricht ein gewisser Wert der Dampfspannung, der immer größer als Null ist. Praktisch muß man sich ebenfalls hüten eine gewisse Grenze anzugeben, denn dieselbe wird immer durch vollkommenere Instrumente und feinere Versuchsanordnung verrückt werden.

---

<sup>1</sup> Pogg. Ann. (1865) 126, 201

Nach der Methode der kalten Röhre (welche ich im Falle des Quecksilberchlorids<sup>1</sup> und auch der Chromsäure<sup>2</sup> angewandt habe) ist die Feststellung der Flüchtigkeit einer Substanz, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, nur eine Frage der Zeit. A priori muß angenommen werden, daß, wenn es nach dieser Methode gelungen ist, die Flüchtigkeit einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur in einer gewissen Zeit festzustellen, es auch immer möglich sein wird, dasselbe Resultat bei niedrigerer Temperatur, aber entsprechend größerer Zeitdauer zu erhalten; man kann sich keine Grenztemperatur vorstellen, bei welcher man immer, so lange auch der Versuch dauern mag, ein negatives Resultat erhalten würde.

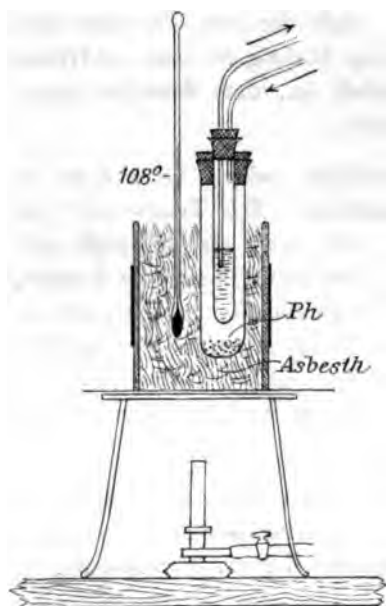


Fig. 1.

Hiernach kann also die Frage, ob es in der That für verschiedene Substanzen Temperaturen geben kann, bei denen die Sublimationsspannungen derselben absolut gleich Null sein würden, gar nicht auf dem Versuchswege entschieden werden; — und theoretisch, vom Standpunkte der heutigen Vorstellungen über die Zustände der Materie, fällt die Antwort auf die obige Frage verneinend aus.

Es scheint mir jedoch interessant, zur Bestätigung dieser Ansicht, noch einen Versuch mitzuteilen.

Zur Orientierung wurde ein erster Versuch mit rotem Phosphor, so wie er im Handel zu haben ist, ausgeführt. Die Anordnung des

Apparates ist aus vorstehender Figur 1 ersichtlich und braucht wohl nicht näher erläutert zu werden.

Der Versuch dauerte 10 Tage (Tag und Nacht). Die mittlere Temperatur war 108° (die höchste 112° und die niedrigste Temperatur 105°). Nach Ablauf dieser Zeit nahm ich das kalte Ver-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 7, 167.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 9, 29.



suchsrohr heraus und fand es vollständig mit mikroskopischen Kügelchen von gelbem Phosphor bedeckt, von denen die meisten einen kleinen roten Kern enthielten. Einige dieser Kügelchen waren nach gewissen Richtungen gruppiert und diese Gruppierung war eine sehr regelmässige; da ich einige dieser Krystalskelette abzeichnen wollte, so wurde das Röhrchen zerbrochen. Nach einigen Stunden hatten sich leider die Kügelchen gänzlich in die rote Modifikation verwandelt. Die beistehende Figur 3 giebt eine Vorstellung von der Anordnung, während Figur 2 den Zweig *a* in grösserem Mafsstabe darstellt.<sup>1</sup>



Fig. 2.

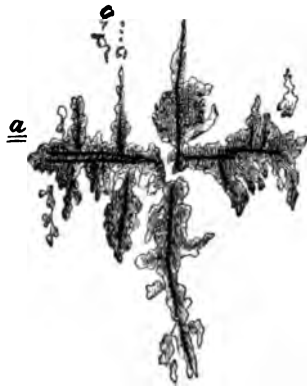


Fig. 3.

Der Versuch wurde nun mit in Schwefelkohlenstoff ausgekochtem Phosphor<sup>2</sup> wiederholt.

Diesmal erzeugte ich im Apparat ein Vakuum von 14—16 mm, um die Verflüchtigung zu beschleunigen (die Sublimationsspannung bleibt jedenfalls dieselbe, da sie nur von der Temperatur abhängt, während die Menge des Stoffes, die den gasförmigen Zustand annimmt, nach der Formel von STEFAN, in höchstem Mafse von dem Partialdruck des fremden Gases abhängt).

<sup>1</sup> Ich muß noch bemerken, daß die hier beschriebene Thatsache keineswegs nachweist, daß der rote Phosphor, den ich angewandt habe, gelben Phosphor enthält, denn es ist wohlbekannt, daß die Dämpfe des roten Phosphors bei 400°, sich auf einem kalten Gegenstande in der gelben Modifikation niederschlagen.

<sup>2</sup> Der Schwefelkohlenstoff wurde dreimal durch frischen ersetzt und jedesmal stundenlang mit dem roten Phosphor gekocht. Der Phosphor wurde dann für die Dauer von einigen Tagen dem Vakuum ausgesetzt.

Der nachstehend abgebildete Apparat (Figur 4) erlaubte mir übrigens die Beibehaltung einer konstanten Temperatur während der ganzen Versuchsdauer. Dieselbe war 100°. Der Apparat funktionierte sechsmal, 8 Stunden jedesmal, also 48 Stunden im ganzen.

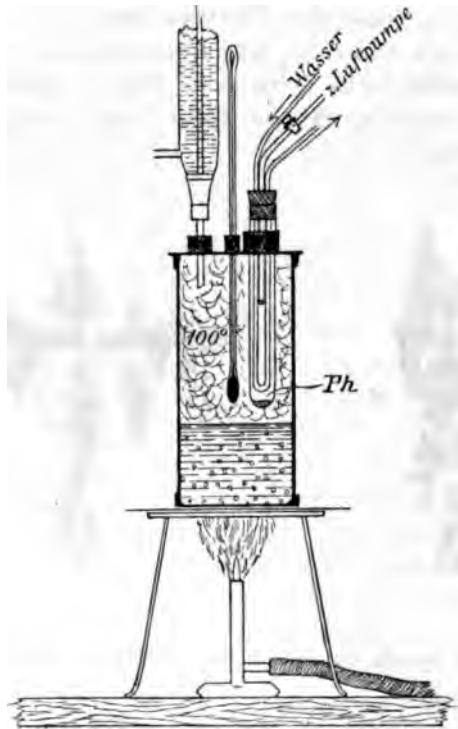


Fig. 4.

Das kalte Röhrcben bedeckte sich in seinem unteren Teile vollständig mit mikroskopischen Krystallen von rotem Phosphor, deren Flächen sehr scharf funkelten, was man schon mit dem bloßen Auge recht gut beobachten konnte.

Unter dem Mikroskop bemerkt man, daß sie von sehr reiner karminroter Farbe und durchsichtig sind; sie sind jedoch nicht gut ausgebildet und sehen wie zerbrochen aus.

Die Flüchtigkeit des roten Phosphors kann also schon bei 100° sehr gut beobachtet werden.

*Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, den 26. März 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1896.

## Referate.

### Russische Referate.

Bearbeitet von P. WALDEN.

**Über die Depression einiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte in gemischten Lösungsmitteln**, von S. TANATAR, J. CHOINA und D. KOSYREW.  
(*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 27, 129—132.)

Die Verf. haben früher (vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 229) anormale Erscheinungen beobachtet in alkoholisch-wässrigen Lösungen und dehnen nun ihre Versuche auch auf Lösungen aus, die in 1 l Wasser 100, 200 und 300 g Aceton enthielten, die erste Lösung gefror bei  $-3.2^\circ$ , die zweite bei  $-6.4^\circ$ , die dritte bei  $-9.4^\circ$ . In der nachstehenden Tabelle werden, wie früher, die Depressionen der vorangeschriebenen Verbindungen in den entsprechenden Wasser-Aceton-gemischen vorgeführt:

1000 g  $H_2O$  + :

	100 g Aceton	200 g Aceton	300 g Aceton
HCl	4.0	3.85	3.75
$C_2H_5OH$	1.85	1.95	2.10
$CH_3OH$	1.90	1.90	1.90
$CH_3COOH$	1.6	1.30	1.00
KCl	3.9	4.35	4.75
NaCl	4.15	4.65	5.20
Rohrzucker	2.7	3.20	3.50
KBr	3.7	3.83	4.10
KJ	3.3	3.10	2.80

Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten in Gemischen von  
1000 g Benzol + :

	$C_2H_5OH$		$CH_3OH$		$CH_3CO.CH_3$	
	100 g (+2.3°)	200 g (+1.1°)	100 g (+2.1°)	200 g (+1.2°)	100 g (-2.3°)	200 g (-7.63°)
$CH_3OH$	0.50°	0.30°	—	—	0.60°	0.37°
Kampfer	4.45°	—	4.15°	4.35°	4.4°	4.37°
$CHCl_3$	4.58°	4.20°	4.40°	4.10°	—	—
$CH_3COOH$	1.13°	1.00°	0.70°	0.70°	0.62°	0.22°
$C_2H_5OH$	—	—	0.45°	0.40°	0.62°	0.37°
$C_4H_9OH$	—	—	3.80°	3.80°	—	—

Verf. machen auf die Widersprüche aufmerksam, welche ihre sämtlichen Versuchsergebnisse in Bezug auf die elektrolytische Dissoziationstheorie zeigen.

**Über Hydrate des Aluminiumbromids und -jodids**, von J. PANFILOW.  
(*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 27, 77—80.)

Wird das gewöhnliche Hexahydrat des Aluminiumbromids  $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — gewonnen durch Auflösen eines Überschusses von Al in 25 % wässriger Bromwasserstoffsäure und Eindampfen über Schwefelsäure — in konz. wässriger Lösung (ca. 46.5 %) in ein aus gleichen Teilen Schnee und  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bereitetes Kältegemisch gebracht, so erstarrt alles zu einer Masse kleiner, kurzer Krystallnadeln, wobei die Temperatur von  $-18^\circ$  auf  $-9^\circ$  steigt. Die Krystallmasse giebt nach dem Abpressen zwischen Filterpapier bei  $-10$  bis  $-12^\circ$  Analysenresultate, die befriedigend auf das neue Hydrat  $\text{AlBr}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  stimmen. Während das Hexahydrat durchsichtige Blättchen oder Täfelchen darstellt, die nicht schmelzen, sondern verwitern und gleichzeitig (bei  $+135^\circ$ ) sich zersetzen, tritt das neue Hydrat in kleinen nadelförmigen, ebenfalls durchsichtigen und farblosen Krystallen auf, die bei ca.  $-7^\circ$  schmelzen und hierbei in Wasser und ein niederes Hydrat zerfallen. — In analoger Weise wurde die Isolierung des  $\text{AlJ}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  versucht: das gewöhnliche Hexahydrat, bzw. die Lösung des Aluminiumjodids wurde durch Einwirkung von Jod auf Aluminium in Gegenwart von Wasser und unter Erwärmen dargestellt und im selben Kältegemisch wie oben abgekühlt, wobei die ganze Masse allmählich erstarrte; beim Abpressen zwischen Papier (Temperatur =  $-12^\circ$ ) schmolz jedoch der größte Teil der Krystalle, so daß nur approximative Angaben über das neue Hydrat gemacht werden können; seine Zusammensetzung dürfte  $\text{AlJ}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  entsprechen; der Schmelzpunkt ist ca.  $-18^\circ$ .

**Bleichen der auf Baumwollgeweben fixierten Pigmente** (II. Teil), von W. OGLOBLIN. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 27, 80—96.)

Vergl. I. Teil: *Diese Zeitschr.* 8, 145.

In Fortführung seiner Versuche hat Verf. die Rolle des Sauerstoffes und der Feuchtigkeit im Bleichprozeß feststellen wollen; die Versuchsobjekte wurden in drei Glaszylindern der Einwirkung der Sonnenstrahlen exponiert: im ersten Cylinder befand sich gewöhnliche Luft, im zweiten eine Atmosphäre von trockener Kohlensäure, im dritten Kohlensäure und Wasserdampf; nach Verlauf von 3, 155 und 366 Tagen wurde der Grad der Veränderung festgestellt durch Vergleiche mit den bei Lichtabschluss aufbewahrten Originalausfärbeproben. An der Hand eines umfangreichen tabellarischen Materials ergibt sich nun, daß das Ausbleichen durch Sonnenlicht: 1) am schwächsten ist bei Abwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf, 2) ein wenig stärker in einer Atmosphäre von Wasserdampf bei Abwesenheit von Sauerstoff, 3) am intensivsten jedoch bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf.

Des weiteren hat Verf. untersucht, in welchem Grade die verschiedenen Spektralfarben auf das Verbleichen der z. Z. gebräuchlichen Farbstoffe einwirken; zu diesem Zwecke wurden die gefärbten Baumwollmuster fest bedeckt mit einem der folgenden Gläser: mit rothem, gelbem, grünem, blauem, violetter und farblosem; die Exponierung währte 30, 120 und 400 Tage und ergab folgende Resultate: 1) alle Strahlen des Sonnenspektrums reagieren qualitativ in gleicher Richtung, der Unterschied in der bleichenden Wirkung ist nur ein quantitativer, indem die einen Strahlen mehr, die anderen weniger reagieren; 2) das Minimum der bleichenden Wirkung liegt bei den roten Strahlen; 3) das

Maximum dagegen kommt den blauen Strahlen zu; 4) das auf dem Baumwollgewebe fixierte Pigment bleicht am ehesten in derjenigen Spektralfarbe aus, welche in ihrer Nüance am meisten sich der Komplementärfarbe des verwendeten Pigments nähert.

**Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Albumin, von A. PANORMOW.**  
(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 158—177.)

Verwendet wurde Hühnereiweiß; es wurde mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Bromwasserstoff, Oxalsäure, Schwefelsäure, Trichloressigsäure, Citronensäure) durch sterilisiertes Pergamentpapier dialysiert; die Konzentration der Säure muß gering sein (0.04—0.5%), weil andernfalls das Albumin, statt gelöst zu sein, koaguliert. Verf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1) mineralische Substanzen treten nicht in den Bestand der Molekel des Eialbumins; 2) im Hühnereiweiß befindet sich das Albumin in Form eines labilen Hydrates, welches sowohl beim Erwärmen, als auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren Wasser verliert; 3) mit Mineralsäuren tritt das Albumin zu chemischen Verbindungen zusammen und funktioniert als zweiatomige Base, indem es Verbindungen in der Art von  $C_{90}H_{156}SN_{22}O_{29}.H_2O.2HCl$  oder  $C_{90}H_{156}SN_{22}O_{29}.H_2O.H_2SO_4$  bildet; 4) die Acidalbumine lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab, beim Erwärmen und Einwirken verdünnter Säuren wächst die spezifische Drehung ums zweifache (z. B. von  $[\alpha]_D = 44.0$ , bez.  $33.6^\circ$  auf  $[\alpha]_D = -63.3^\circ$  bis  $-67.2^\circ$ ) infolge von Wasserabspaltung aus dem Albumin, wodurch die Löslichkeit der Acidalbumine in sauren Flüssigkeiten beim Erwärmen eine Abnahme erleidet; 5) es ist möglich, daß bei der Einwirkung von Säuren und beim Erwärmen eine Depolymerisation des Albumins stattfindet.

**Über die Einwirkung von Wasserstoff auf roten Phosphor, von W. TISCHTSCHENKO und N. ZAWOIKO.** (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 185—189.)  
Ausführliche Darstellung der bereits referierten Versuche (s. *Diese Zeitschr.* 9, 238).

**Über die Reaktion der unterchlorigen Säure mit Kobalt- und Manganchlorid, von E. und B. KLIMENKO.** (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 189—196.)

Ausführlichere Mitteilung der in *Dieser Zeitschr.* 9, 238 bereits referierten Beobachtungen.

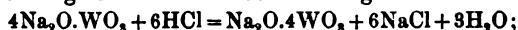
**Über die Reaktion der unterchlorigen Säure mit Jodkalium, von E. und B. KLIMENKO.** (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 249—253.)

Über diese Arbeit ist schon s. Z. auf Grund der kürzeren Protokoll-Mitteilung referiert worden (s. *Diese Zeitschr.* 9, 237.)

**Über kolloidale Wolframsäure, von A. SABANEJEW.** (*Prot. d. Kais. Mosk. Ges. f. Naturwiss. etc.* [1895] No. 47.)

Die nach GRAHAM bereitete und alle angegebenen Eigenschaften aufweisende Wolframsäure enthält immer eine bestimmte Menge Alkali; gemäß der Analyse besitzt sie die Zusammensetzung  $Na_2O.4WO_3 + aq$ , demnach ist sie keine Säure, sondern stellt die amorphe Modifikation des metawolframsauren Natriums dar. Beim Erwärmen mit einem Überschuss von Wasser auf  $130—150^\circ$  geht sie in das

gewöhnliche krystallinische Salz des metawolframsauren Natriums über. Die Entstehung dieser sog. Säure wird durch die folgende Formel wiedergegeben:



wird das neutrale wolframsaure Natrium mit Salzsäure im angegebenen Verhältnis dialysiert, so erhält man die GRAHAM'sche Säure (d. h. das amorphe Salz), während beim Eindampfen das krystallinische Doppelsalz des metawolframsauren Natriums mit Chlornatrium sich ausscheidet.

**Über komplexe Säuren**, von M. SOBOLEW. (*Prot. d. Kais. Mosk. Ges. für Naturwiss. etc.* [1895] No. 46.)

Auf Grund der entsprechenden Reaktionen des Komplexes und der Komponenten betrachtet FRIEDHEIM die komplexen Säuren als Doppelsalze oder isomorphe Mischungen. Zwecks Lösung der Frage nach der Existenz der komplexen Säuren in krystallinischer Form, sowie in Lösungen hat der Verf. die physikalische Untersuchungsmethode angewandt. Für die Phosphorwolframsäure  $3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 24\text{WO}_3 + aq$  haben sich als Komponenten ergeben die Phosphorsäure und Metawolframsäure, und zwar wegen der Beibehaltung der qualitativen Reaktionen des Komponenten in dem Komplex, wegen der Analogie der Bildung der Metawolframsäure und der komplexen Säure, der Identität ihrer Krystallformen, ihrer Löslichkeit in Äther, ihrer Fähigkeit, die Alkaloide niederzuschlagen, sowie einerseits wegen der Synthese der komplexen Molekel aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}(\text{WO}_3)_4$ , und andererseits wegen des Zerfalles derselben  $[3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 24\text{WO}_3]$  bei der Dialyse unter Ausscheidung von  $\text{H}_2\text{O}(\text{WO}_3)_4$ . Das Studium der Eigenschaften des Krystalls der Metawolframsäure und der Phosphorwolframsäure, ihr spezifisches Gewicht, sowie der Verlust des Krystallwassers beim Erhitzen im Zusammenhang mit dem Verlust der Löslichkeit zwingen, die komplexe Verbindung aus der Reihe der isomorphen Gemische auszuscheiden. Das Studium der Löslichkeit und des spez. Gewichtes in ätherischen und wässrigen Lösungen sowohl des Komponenten, als auch des Komplexes, der Erhöhung des Siedepunktes und der Erniedrigung des Gefrierpunktes, sowie die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit weisen auf eine chemische Wechselwirkung zwischen den Komponenten hin. Hiernach dürfte die physikalische Untersuchungsmethode mehr geeignet sein zum Nachweis der Existenz komplexer Säuren, als die groben analytischen Methoden.

**Zur Frage über den Einfluss des Mittels auf das Gleichgewicht der gelösten Stoffe**, von A. JAKOWKIN. (*Prot. der Kais. Mosk. Ges. für Naturwiss. etc.* [1895] No. 46.)

Der Verf. hat die Erscheinungen der Dissoziation der Polyhalogenmetalle ( $\text{KJ}_3$ ,  $\text{KBr}_3$ ) in indifferenten Salzlösungen ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) verschiedener Konzentration untersucht. Die GröÙe der Bruttoabsorption des Halogens durch die Gemische der Lösungen des Halogenmetalls (gleicher Konzentration) und der indifferenten Salze (von variabler Konzentration, von normal bis  $1/16$  normal) gehorcht dem Gesetz von SETSCHENOW. Hieraus leitet sich die folgende Abhängigkeit zwischen der Dissoziationskonstante des Halogenmetalles in reinem Wasser ( $k_0$ ) und der in der indifferenten Salzlösung von der Konzentration  $n$  ( $kn$ ) ab:  $kn = k_0 + r(1 - yn)$ , wo  $r$  = die aktive Masse des Halogens (in Gr-Molek.) in der Lösung des reinen Halogenmetalls,  $yn$  = das Verhältnis der Absorption

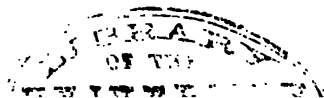
des Halogens durch die Salzlösung zu der durch reines Wasser. Die Dissoziationskonstante nimmt immer zu mit der Zunahme der Konzentration des indifferenten Salzes; für  $K_2SO_4$  stimmen die theoretischen Konstanten gut überein mit den gefundenen, während für  $Na_2SO_4$  eine Abweichung stattfindet, was darauf hindeutet, daß die Größe für die Bruttoabsorption in diesem Falle nicht streng dem Gesetze von SETSCHENOW folgt.

**Anwendung der Verteilungsmethode zum Studium des Temperatureinflusses auf das Gleichgewicht gelöster Stoffe**, von A. JAKOWKIN. (*Prot. der Kais. Mosk. Ges. für Naturwiss.* etc. [1895] No. 46.)

Der Verf. hat den Einfluß der Temperatur (zwischen  $0^\circ$  und  $48.5^\circ$ ) auf die Dissoziation von  $KJ_3$  in wässriger Lösung studiert. Die die Änderung der Dissoziation darstellende Kurve kommt sehr nahe der Dissoziationskurve für gasförmige Stoffe; die Anwendung der VAN'T HOFF'schen Formel  $\frac{d \ln k}{dt} = \frac{q}{RT^2}$  lieferte befriedigende Resultate.

**Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber bei Anwesenheit von organischer Substanz**, von ISHEWSKY und RADWITZKY. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 254—257.)

Bei ihren physiologischen Untersuchungen benötigten die Verf. einer Methode, welche gestattete, bei Anwesenheit großer Mengen organischer Substanz noch geringe Quantitäten Quecksilber zu ermitteln. Zu diesem Behuf benutzen die Verf. die Methode von SCHNEIDER, welche in vier Operationen zerfällt: 1) Zerstörung der organischen Substanz mit Hilfe von chloresaurem Kali und Salzsäure, 2) Elektrolyse der erhaltenen Lösung mit Hilfe eines goldenen Stiftes als Kathode, 3) Abdestillieren des niedergeschlagenen Quecksilbers in einem dünnen Glasröhrchen und 4) Erzeugung im selben Röhrchen eines Ringes von Quecksilberjodid. — Die erste dieser vier Operationen haben die Verf. nun vereinfacht und verbessert, indem sie zum Zerstören der organischen Substanz konzentrierte Schwefelsäure benutzen und im KJELDAHL'schen Kolben erhitzen. Kontrollversuche ergaben die Abwesenheit von Verlusten durch etwaige Flüchtigkeit mit den gebildeten  $SO_2$ -Dämpfen: der Kolbenhals wurde leicht ausgezogen und unterm Winkel umgebogen, er mündete im Wasser, — selbst beim heftigen Destillieren wurde im Vorlauf keine Spur von Quecksilber konstatiert. Bei größeren Mengen Quecksilber vollzieht sich die Entfärbung des Kolbeninhaltes leicht und ein Teil des Quecksilbersulfates scheidet sich an den Wandungen aus; bei geringen Mengen dagegen vollzieht sich dieser Prozeß langsam, größtenteils binnen 24 Stunden, wobei keine Niederschläge wahrnehmbar waren. Die darauf folgende Elektrolyse der verdünnten schwefelsauren Lösung vollzieht sich glatt und rein während 24 Stunden bei Anwendung von 5—6 folgeweise angeschlossenen MEYDINGER'schen Elementen. — Die Verf. verwenden auf 1 g Untersuchungsobjekt (im vorliegenden Fall: Augen u. a. von Hunden etc., die nicht getrocknet wurden) im Mittel 10 g konz. Schwefelsäure: weder Oxydationsmittel, noch rauchende Schwefelsäure kamen in Anwendung. Dieserart war es möglich, im Auge des Hundes noch 0.000025 g Quecksilber nachzuweisen.

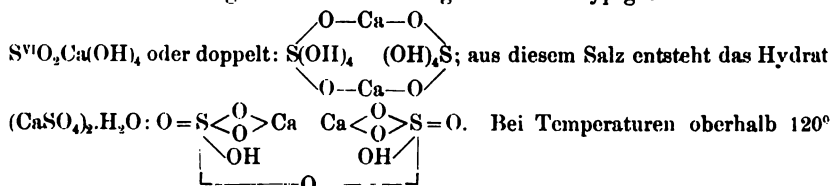


**Nachweis des Arsens bei Anwesenheit von organischen Substanzen, von ISHEWSKY und NIKITIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 254.)**

Behufs Nachweises von Arsen in den Ausscheidungen und im Blute von Tieren bewerkstelligen die Verf. die Zerstörung der organischen Substanzen durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure; zur Beschleunigung der Reaktion wird Kupferoxyd hinzugegeben, wodurch die Entfärbung im Verlauf von einigen Stunden beendet ist. Im Destillat aus dem (wie bei der Quecksilberbestimmung s. d.) gebogenen KJELDAHL'schen Kölbchen war keine Spur von Arsen zu finden; nachdem die schweflige Säure mit Kaliumpermanganat gewoxydiert worden ist, ist der Kolbeninhalt zum Umfüllen in den MARSH'schen Apparat vollkommen geeignet.

**Über die Konstitution des Calciumsulfats und seiner Hydrate, von A. POTYLITZIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 265—270.)**

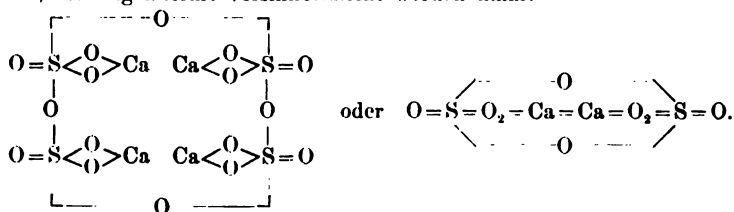
Auf Grund seiner Studien (s. *Diese Zeitschr.* 7, 432 f.; 8, 132) und der früheren Vorarbeiten betrachtet der Verf. die  $4\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in einem Doppelmolekül des Gypses als verschieden funktionierend; er hatte gezeigt, daß 1) beim Erwärmen von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an der Luft bei  $60\text{--}95^\circ$  immer nur  $\frac{3}{4}$  des Krystallwassers sich ausscheidet und  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich bildet, 2) daß der bei  $130\text{--}170^\circ$  entwässerte Gyps an der Luft rasch und fest auf  $2\text{CaSO}_4$  nur  $1\text{H}_2\text{O}$  bindet, d. h. sich zu  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  regeneriert, aller Überschufs von Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure abgegeben; 3) die Anlagerung der ersten Molekel Wasser an  $2\text{CaSO}_4$  bewirkt eine größere Wärmeausscheidung, als bei den folgenden  $3\text{H}_2\text{O}$  (d. h. bis zur Bildung von  $[\text{CaSO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); 4) bei vollständiger Entwässerung zwischen  $95\text{--}350^\circ$  entstehen 2 Modifikationen des wasserfreien Sulfats, entsprechend der Dauer der Erwärmung: die  $\alpha$ -Modifikation addiert leicht Wasser und liefert  $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , während die  $\beta$ -Modifikation nur schwierig mit Wasser sich vereinigt, nicht erhärtet und dem Anhydrit ähnelt. Zur Erklärung all dieser Thatsachen bedient sich der Verf. folgender Schemata: Analog GEUTHNER kann der gewöhnliche Gypsgeschrieben werden:



verliert dieses Salz das letzte Wasser und liefert die  $\alpha$ -Modifikation:



Polymerisation oder Umlagerung ein und es entsteht die unwirksame  $\beta$ -Modifikation, die folgenderart versinnbildlicht werden kann:





**Über die Reduktion der Kohlensäure**, von N. BEKETOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 321.)

Anlässlich der von A. LIEBEN in den *Monatsheften für Chemie* (1895) erschienenen Mittheilung „über die Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur“, wobei als Endprodukt nur Ameisensäure erhalten wurde, erinnert der Verf. an seine bereits 1869 veröffentlichten Versuche, die ebenfalls behufs Klärung des Vorganges der Kohlenstoffassimilation durch die Pflanzen unternommen wurden; indem er die in der Pflanze möglichen Bedingungen berücksichtigte, liefs er auf eine Lösung von Kohlensäure, welche eine kleine Menge von Natriumbikarbonat enthielt, während einiger Wochen den elektrischen Strom einwirken, — auch hierbei wurde ausschliesslich Ameisensäure erhalten.

**Über einen Mischapparat für chemische Reaktionen**, von W. MARKOWNIKOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 293—296.)

Der Verf. beschreibt einen seit mehr als 15 Jahren von ihm benutzten Mischapparat, welcher im wesentlichen aus einem kupfernen Cylinder besteht, an dessen offenen Enden 2 Messingplatten hermetisch angeschlossen werden können; das Einfüllen der Reaktionsgemische geschieht durch ein im Cylindermantel befindliches Ventil, das Durchmischen durch mechanische Bewegung des Cylinders, in welchem innen noch 5 Platten zentrisch angeordnet sind; das Erwärmen geschieht durch Unterstellen von Brennern, das Abkühlen durch einen Strom kalten Wassers. Die Zeichnung wolle man im Original nachsehen.

**Über die Zusammensetzung des Asphalterzes von Kertsch**, von A. LIDOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 433—436.)

Das Asphalterz von Kertsch stellt einen bituminösen Kalkstein dar und wird in Kertsch auf Mastix verarbeitet. Beim Erwärmen auf 100° verliert das Erz an Wasser und flüssigen Kohlenwasserstoffen 1.33% seines Gewichtes; das trockene Erz enthält:

Bitumen	14.6%
Calciumkarbonat	64.32%
Magnesiumkarbonat	10.72%
Calciumsulfat	2.57%
Eisen- und Aluminiumoxyd	2.67%
in Säuren unlöslicher Rückstand (weifser Sand)	5.18%
Spuren von Chlor und Alkali.	

Das beim Behandeln des Erzes mit schwacher Salzsäure und nach dem Auswaschen mit warmem Wasser erhaltene Bitumen stellt eine dichte, feste, ziemlich brüchige Masse dar vom Schmelzpunkt 148°. Durch Kochen mit Petroläther (Siedepunkt bis 85°) kann es in zwei Fraktionen geschieden werden: I. leicht löslicher, wachsähnlicher, weicher Bestandteil mit 9.66% (auf das ganze Bitumen mit 14.6% berechnet), welcher 79.85% C, 9.61% H und 10.54% O enthält, II. einen schwer löslichen Anteil (zu 5% im Erz vorhanden), stellt eine schwarze, pulverförmige Masse dar vom Schmelzpunkt 200°, die leicht löslich in Äther und Alkohol ist und 73.28% C, 7.73% H und 18.99% O enthält. Schon BOUSSINGAULT hat bei der Untersuchung des natürlichen Asphalts einen flüssigen Bestandteil (Petrolen) von einem festen (Asphalten, bis zu 14.8% O enthaltend) durch Destillation isoliert. Da für die Wertschätzung des Asphalts der möglichst hohe Schmelzpunkt des in ihm enthaltenen Bitumens gute Dienste leistet, so erscheint bei der Untersuchung solcher Erze als sehr wesentlich die quantitative Bestimmung gerade des Asphaltes.

**Über das Vorkommen von Naphta in der Krim**, von A. POTYLITZIN.  
(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 276—279.)

Auf der Krimischen Halbinsel kommt die Naphta vor beim Dorf Dschirschawa (in der Nähe von Kertsch), beim Leuchtturm von Jenikale, bei Karamysch, Kop-Koptschegen und Tschengelek. Die wichtigsten Fundorte sind die beiden letztgenannten. In Kop-Koptschegen findet sich die Naphta in einer Sandschicht in 6—10 Fuß Tiefe, sie ist dickflüssig und besitzt ein spez. Gew. 0.903—0.904; bei Bohrungen bis zu 500 Meter erhielt man nur Gas, aber keine Naphta. In Tschengelek sind die Bohrlöcher bis zu 403 Meter geführt worden und gehen durch Thon-, harte Mergel-, Thonschiefer- und Sandschichten von verschiedener Mächtigkeit, die beiden letzten — noch häufiger aber nur die letzte — Schichten sind die naphtaführenden; die Naphta ist hier von Gas begleitet, infolge dessen sie in der ersten Zeit des Erbohrtseins in einer Fontäne herausströmt, — sie ist von brauner Farbe und fluoresziert wie die Bakusche, ihr spez. Gewicht schwankt je nach der Tiefe von 0.854 (bei 350 Meter) bis 0.887 (bei 403 Meter). Im Jahre 1891 betrug die Gesamtproduktion der Naphta in der Krim 50 000 russ. Pud. Das aus den unwirksamen Löchern in Tschengelek entströmte Gas brennt mit heller Flamme und dient zur Beleuchtung von Räumen; es brennt heller als das bei Surachani (Baku) ausströmende und enthält vermutlich neben Methan noch kohlenstoffreichere Verbindungen. (Vergl. die nachstehende Mitteilung.)

**Über einige Eigenschaften der Naphta von Tschengelek und über die Zusammensetzung des sie begleitenden Wassers**, von A. POTYLITZIN und B. BERNSTEIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 279—282.)

Die untersuchte Naphta stellt eine dickflüssige, dunkle Masse dar, welche nach Entfernung des beigemengten Schmutzes dunkelbraun ist und eine grünliche Fluoreszenz besitzt, ihr spez. Gewicht bei 17° = 0.888. Die fraktionierte Destillation ergab folgendes Bild:

I. bis 100°	0 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>			
II. zwischen 100—150°	3.2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	spez. Gew. 0.7506,	farblos	
III. 150—200°	6.4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„ „	0.7730	„
IV. 200—250°	10.7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„ „	0.8220	„ schwach violett fluoreszierend
V. 250—300°	26.7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„ „	0.8860,	gelblich, violett fluoresz.
VI. 300—320°	8.7 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	„ „	0.9290	„ „ „

in Summa 55.7<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; hiervon müssen 43.8<sup>0</sup>/<sub>100</sub> zu den Leuchtölen gerechnet werden (zwischen 150—300°), ihr Entflammungspunkt betrug 37.3°. Die Fraktionen oberhalb 320° zersetzen sich beim Destillieren; beim Abtreiben mit Wasserdampf erhält man ein schweres, gelblich-braunes Öl, in welchem kein Paraffin nachgewiesen werden konnte.

Das die Naphta begleitende Wasser ist gelblich gefärbt und schwach getrübt, sein spez. Gew. = 1.0134 bei 16.6°; es hat einen ätzend-salzigem Geschmack, eine alkalische Reaktion und liefert beim Kochen Kohlensäure. 1000 Teile Wasser gaben 15.4208 Teile (bei 180° beständigen) Rückstand, welcher besteht aus

Chlor	4.3837	Teilen	CaO	0.0465
Jod	0.1393	„	MgO	0.1457
Natrium	5.9746	„	SiO <sub>2</sub>	0.0434
			CO <sub>2</sub>	3.1807.

Zu dieser Mitteilung bemerkt K. CHARITSCHKOW (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 451—452, sowie 496—500, daß die oben angegebenen 43.8% Leuchtöl (Kerosin) irrtümlich auch die Fraktion 270—300° umfassen, welche in Baku gesondert als Solaröl bezeichnet und wegen ihres hohen spez. Gewichts und ihrer Zähigkeit keinesfalls zu Beleuchtungszwecken geeignet ist; daß ferner die oben angegebenen 320° als Zersetzungspunkt der Naphta von Tschengelek zu hoch gegriffen seien; nach seinen Untersuchungen beginnt die Zersetzung der Naphta von verschiedener Herkunft bei der fraktionierten Destillation bereits bei 250—270°.

**Über die Zusammensetzung und Herkunft des Goldes von einem Gräberfunde in der Stadt Olvia,** von A. POTYLITZIN. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 282—284.)

Die vorliegende Platte gehörte Prof. PRACHOW-KIJEW, sie war viereckig,  $\frac{1}{3}$  mm dick, 15.8 cm lang und 10 cm breit, mit einer griechischen Inschrift und Tierornamenten geschmückt. Die chemische Analyse ergab die folgende Zusammensetzung:

Gold	81.91 %
Silber	17.00 %
Kupfer	0.86 %
Spur von Eisen, Verlust	0.23 %
Zusammen	100.00 %

Hiernach muß die Platte aus natürlich vorkommendem Gold hergestellt worden sein, da eine künstliche Legierung mehr Kupfer enthalten würde; nach der Meinung der Archäologen muß sie im 2. Jahrhundert vor Christi gemacht worden sein. Die griechische Kolonie Olvia (am Bug) befand sich im 2. Jahrh. v. Chr. und früher in unmittelbarem Verkehr mit den Skythen, welche nach Herodot das jetzige Süd-Rußland von der Donau bis zur Wolga bevölkerten, nordöstlich von ihnen wohnten Völker, in deren Gebiet goldreiche Gebirge lagen. Neben diesen Überlieferungen existieren noch positive Angaben über die Gewinnung von Metallen in jenen Zeiten am Ural und besonders am südlichen Altai, so daß man diese Fundorte des Goldes als diejenigen ansehen muß, welche damals dieses Edelmetall den am Kaukasus und den Ufern des Schwarzen Meeres wohnenden Völkern spendeten. Gestützt wird diese Ansicht durch die Analysen der Goldproben, welche in den verschiedenen Vorkommen im Ural gemacht worden sind; nach ROSE und AWDEJEW enthält dieses Gold von 0.10% bis 17.15% bis 28.3% Silber, Bruchteile eines Prozentes Kupfer und Spuren von Eisen; am nächsten kommen den obigen Werten die Goldfunde in Bogoslawsk (13.19% Ag, 86.81% Au, 0.30% Cu, Fe) und Nishne-Tagilsk (16.15% Ag, 83-85% Au, wenig Cu, Fe). Obgleich der Kupellationsprozefs schon mehrere Jahrhunderte vor Christi den Egyptern und Griechen bekannt war, so müssen die Bewohner der griechischen Kolonien im Süden Rußlands — wie nach den obigen Analysen der Platte von Olvia zu schließen — für ihre Erzeugnisse das natürliche, von Kupfer und Eisen nicht befreite Gold benutzt haben.

**Über die Zusammensetzung des Goldes von Batum, von G. CZERNIK.**  
(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 384—385; 492—496.)

Von dem inzwischen verschiedenen TH. WILM ist festgestellt worden (*Diese Zeitschr.* 4, 300; 6, 338), daß in einer im Kaukasus gefundenen Goldprobe Palladium vorkommt. Verf. hat nun die Schliche, welche dem Sande der in den Talgom-Su einmündenden Flüschen entnommen wurden, weiter untersucht; in den aus verschiedenen Tiefen heraufgeholtten Proben konnte das annähernde Verhältnis von 65 Gewichtsteilen Gold auf 35 Gewichtsteile Palladium festgestellt werden. Ferner konnte in zwei Schlichproben als Begleiter des Goldes Rhodium, mit 11.6 Teilen auf 88.4 Teile Gold, nachgewiesen werden; hieraus schließt der Verf. auf die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen  $Au_3Pd_3$  und  $Au_4Rh$ . In einer anderen Goldprobe wurde als Begleiter Osmium-Iridium gefunden. Schließlich entdeckte der Verf. noch Proben von Cerit und anderen silikathaltigen Mineralien der Cerit- und Gadolinitgruppe, welche ebenfalls im Flusbbette des Tschoroch vorkommen, in ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den verwandten schwedischen Mineralien. Ihre Untersuchung wird vom Verf. fortgesetzt.

**Über Kryohydrate, von A. BOGORODSKY.** (*Prot. russ. phys. chem. Ges.* 27, 516—517.)

Bereits OFFER hat nachgewiesen, daß die Kryohydrate ein Gemisch von Eis und Salz und nicht selbständig existierende chemische Verbindungen repräsentieren. Der Verf. hat zur weiteren Prüfung dieser Verhältnisse die Bildung der Kryohydrate unterm Mikroskop unter Zuhilfenahme von Salzen, die gefärbte Kryohydrate liefern ( $KMnO_4$  und  $CuSO_4$ ) verfolgt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß selbst in den Fällen, wo das unbewaffnete Auge ein scheinbar einheitliches Individuum als Kryhydrat ergab, dieses ein Gemisch ist, — Salz und Eis scheiden sich nicht gleichzeitig aus, indem stets in der I. Phase Eis, dann in der II. Phase aus der konzentrierten Lösung das Salz sich absetzt, wie die Untersuchung im polarisierten Licht es darthut. Hiernach ist jener feste, bei niederen Temperaturen sich abscheidende Körper kein chemischer Körper (Hydrat) und die Lösung spaltet sich beim Gefrieren in ihre Bestandteile.

Zu diesem Anlaß bemerkt J. SCHROEDER, daß er vor einigen Jahren ein sehr charakteristisches Kryohydrat aus Paradibrombenzol und Naphtalin beobachtet habe; das Erstarren vollzieht sich gleichzeitig für beide Körper in Form einer mikrokristallinischen Masse, stellenweise einer strahlig-sphäroidalen Aggregation. Bei unvollständiger Verdampfung klärt sich die Natur dieser Masse: sie besteht aus regelmäsig orientierten kleinsten Partikeln des Naphtalins und para-Dibrombenzols.

Des weiteren bemerkt D. KONOWALOW, daß bereits GUTHRIE die Möglichkeit einer getrennten Ausscheidung des Kryohydrates in Form von Eis und Salz beim Erstarren nachgewiesen habe, z. B. für Kaliumchlorat, wo gleichzeitig oben schwimmendes Eis und in der Flüssigkeit untersinkende Salzkristalle, sowie schließlich die Bildung des Kryohydrates — durch Zusatz eines Fragmentes des vorher bereiteten Hydrates — wahrzunehmen sind. Außerdem ist es GUTHRIE gelungen, die Kryohydrate in gut ausgebildeten Kristallen zu er-

halten; daher ist der Thatsache des Nichtbeobachtens solcher Krystalle nur ein untergeordneter, keinsfalls ein entscheidender Wert beizumessen.

N. KURNAKOW macht in diesem Anlaß darauf aufmerksam, daß gegenwärtig bestimmte Hydrate sehr wohl bekannt sind, wie z. B. das Hexahydrat des Calciumchlorids, das zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt und wieder rückwärts erstarrt; gleiche Fälle könnten daher auch unterhalb Null möglich sein.

### Mitteilungen aus den Annalen der Centralpalate für Masse und Gewichte. (St. Petersburg, II. Teil 1895.)

Über dieses Institut, sowie den Inhalt des I. Teils ist s. Z. in *Dieser Zeitschr.* (7, 115 f.) berichtet worden. Der im Dezember 1895 erschienene zweite Teil der Annalen umfaßt auf 188 Seiten die folgenden 8 Untersuchungen etc.:

I. Über das Gewicht eines bestimmten Volumens Wasser, vom Direktor des Instituts, Prof. Dr. D. MENDELEGEV (Seite 1—52); unter Zugrundelegung der die Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen wiedergebenden Formel

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{1.9(94.1+t)(763.5-t)}, \text{ wo } t = \text{Temperatur in Cels.-Graden, } S_t = \text{Dichte des}$$

Wassers bei  $t^\circ$  bedeutet, leitet der Verf. die folgenden Werte ab: das Gewicht von 1 cdm Wasser beträgt bei  $4^\circ$  C. im Vakuum

nach Sir GEORGE SHUCKBROUGH EVELYN's (1798) Messungen ca.	1000.55 g,
nach LEFÈVRE-GINEAU (1799), nach TRALLE's Angaben (1810)	999.966 g,
nach KUPFFER (1841)	999.846 g,
nach CHANEY (1890)	999.853 g,

unter Berücksichtigung nur der beiden letzten Werte — weil mit reinem Wasser erhalten — und unter Anbringung der erforderlichen Korrekturen resultiert als wahrscheinlicher Wert für das Gewicht eines Kubikdecimeters Wasser bei  $4^\circ$  C. und im Vakuum =  $999.84 \pm 0.02$  g. Seine Resultate formuliert der Verf. folgendermaßen: 1) das Gewicht von 1 cdm  $H_2O$  im Vakuum beim Dichtemaximum, d. h.  $4^\circ$  C., muß gegenwärtig bedeutend geringer angenommen werden als 1000 g, 2) wo die größtmögliche Genauigkeit gefordert wird, muß dieses Gewicht zu 999.840 g gesetzt werden; auch dann muß man noch einen Fehler von einigen Milligrammen als wahrscheinlich zugeben; 3) ein Liter Wasser, d. h. die Menge desselben, welche bei  $4^\circ$  C. 1000 g, bei  $0^\circ$  C. 999.873 g, bei  $15^\circ$  C. 999.152 g wiegt, nimmt den Raum von 1000.160 ccm ein; 4) das Gewicht eines Kubikzolles (engl. oder russ.) reinen Wassers in der Luftleere bei  $4^\circ$  C. (oder  $3.2^\circ$  R. oder  $39.2^\circ$  F.) = 368.731 Doli eines russischen Pfundes oder 252.852 engl. Gran oder 16.3845 g; 5) in der gewöhnlichen Praxis bei gewöhnlicher Temperatur kann man für grobe Berechnungen das Gewicht eines Kubikdec. Wasser = 1000 g setzen, bei strengeren Anforderungen jedoch = 999 g = 2.4 russ. Pfund, das Gewicht eines Kubikfußes Wasser = 69 russ. Pfund = 62 engl. Pfund.

Aus dem Angeführten folgt, daß selbst die besten der bisherigen Gewichtsbestimmungen an möglichen Fehlern laborieren; ihre Eliminierung ist nach M. nur beim Verlassen der bisherigen hydrostatischen Methode möglich. Nachdem der Verf. auf zwei neue Bestimmungsarten des Wassergewichtes kurz hingewiesen, betont er noch, daß außerdem neue exakte Angaben über die Ausdehnung des Wassers erbracht werden müssen.

II. **Thermometrische und barometrische Messungen in der Centralpalate**, von N. JEGOROW (Seite 53—76), woselbst eine eingehende Darlegung des gegenwärtigen Standes der Thermometrie gegeben wird; anführen wollen wir nur, dafs, laut Bestimmung des Internationalen Bureaus für Gewichte und Mafse vom Jahre 1887, als normale thermometrische Skala — die Skala des hundertgrädigen Wasserstoffthermometers bei konstantem Volumen und bei einer Anfangstension des Wasserstoffes bei 0° C. = 1.3158 Atmosphären anzusehen ist, — fernerhin sollen alle Angaben der Centralpalate nur auf diese Skala bezogen werden.

III. **Thermometrische und barometrische Messungen in der Centralpalate**, von N. GEORGIEWSKY (Seite 77—104), — betrifft die Ermittlung der Korrektionen für die Arbeitsthermometer der Centralpalate.

IV. **Thermometrische und barometrische Messungen in der Centralpalate**, von J. LEBEDEV (Seite 105—117); es wird das Barometer No. 2 der Centralpalate beschrieben, welches auf Grund der Angaben von MENDELEJEV, KRAJEWITSCH und WEBER konstruiert worden ist.

V. **Untersuchung des Längenmafses No. 9**, von S. LAMANSKY (S. 118—132).

VI. **Über die Änderung des spezifischen Gewichtes von Wasser beim Erwärmen von 0° bis 30°**, von D. MENDELEJEV (Seite 133—143); zu den vom Verf. bereits 1891—1892 gegebenen Daten über „Dichteänderungen des Wassers beim Erwärmen“ müssen nunmehr Ergänzungen gemacht werden, weil seit dieser Zeit vier neue Studien über diesen Gegenstand von THIESEN (1887, Paris), MALY-MAREK (1891, Wien), SCHEEL (1892, Berlin) und CHAPPUIS (1892, Paris) erschienen sind. Für das Temperaturintervall 0° bis 30° gilt die folgende Formel:

$$S_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{A + B \cdot t_H} \text{ bzw. } = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{122420 + 1190,2 t_H} = 1 - \frac{0,0008848(t_H - 4)^2}{108,325 + t_H};$$

$S_t$  = ist die gesuchte Dichte,  $t_H$  = ist die auf das erwähnte Wasserstoffthermometer bezogene Temperatur. Wir erhalten die folgende Tabelle:

Temperatur nach dem Wasserstoffthermometer in Cels.-Graden:	Das wahre (d. h. auf das Gewicht der verdrängten Luft korrigierte) Gewicht des Wassers in Grammen:	
	Gewicht 1 Kubdec.:	Gewicht 1 Liters:
$t_H = 0$	999.716	999.869
= 4	999.847	1000.000
= 10	999.578	999.731
= 15	998.979	999.132
= 20	998.082	998.235.

Im allgemeinen kann man annehmen, dafs für 0° bis 30° das Gewicht eines Liters um 0.153 g gröfser ist als das Gewicht eines Kubikdecimeters; genauer wird dieses durch die folgenden Formeln gegeben (gültig für 0°—30° C.):

$$\text{Gewicht 1 Kubdec.} = 999.847 - \frac{(t_H - 4)^2}{122.439 + 1.1304 t_H};$$

$$\text{Gewicht 1 Liters} = 1000. - \frac{(t_H - 4)^2}{122.420 + 1.1302 t_H} \text{ gr.}$$

VII. **Zweites Verzeichnis der Normalgewichte und -Längenmafse, welche sich in der Centralpalate befinden**, von TH. ZAWADSKI (S. 144—156).

VIII. Gang der Arbeiten zur Renovierung der Prototypen oder Normalgewichte und -Längenmaße, von D. MENDELEJEV (S. 157—185).

Den Schluss dieses zweiten Teiles der „Annalen“ macht eine Zusammenstellung der in der Centralpalate adoptierten Abkürzungen für die in Frage kommenden Gewichte, Längen-, Flächen- und Volumenmaße etc.

Über die Zersetzung des Kaliumbromats beim Erhitzen, von A. POTYLITZIN.  
(*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 271—276.)

Über das vorliegende Problem haben bereits BALLARD, RAMMELBERG, STAS, FRITZSCHE, MARIGNAC gearbeitet; FRITZSCHE nimmt an, daß das Salz, indem es beim Erhitzen verknistert, in  $\text{KBrO}_2$  und  $\text{KBrO}_4$  zerfällt, letzteres vermag in Lösung nicht zu existieren und zerlegt sich daher in  $\text{KBrO}_3$  und O, welcher gierig von  $\text{KBrO}_3$  aufgenommen wird, infolge dessen in der Lösung wiederum  $\text{KBrO}_3$  sich vorfindet. Nach den Untersuchungen des Verf. tritt das Zerknistern des Kaliumbromats beim Erwärmen auf 290—300° ein, wobei das Salz immer an Gewicht verliert, indem es Sauerstoff und Brom ausscheidet, wodurch es gelblich gefärbt erscheint; das beim Erhitzen ausgeschiedene Gas wird nicht beim Auflösen ersetzt, weil nach dem Eindampfen und Trocknen des Salzes das Endgewicht immer kleiner ist als zu Beginn. Die Größe der Gewichtsverminderung ist abhängig von der Dauer des Erhitzens und ist auf ein bestimmtes Maximum beschränkt. Das beim Auflösen des auf 300° erhitzten und verknisterten Salzes unter Zischen sich ausscheidende Gas ist in demselben mechanisch eingeschlossen, weil beim Verreiben desselben im Mörser ebenfalls eine Gewichtsverminderung — wenn auch geringer, als beim Lösen — zu konstatieren ist, daher kann die Erklärung von FRITZSCHE nicht stichhaltig sein. Das Verknistern des Salzes tritt nicht auf, wenn man das Salz aus heißer Lösung unter Abdampfen auf dem Wasserbad gewonnen und vorher bei 100 bis 120° getrocknet hat. Wird die Zersetzung bei 290—300° im Strom von trockener, kohlenstofffreier Luft geführt, wobei das sich entwickelnde Gas in eine Jodkaliumstärkelösung geleitet wird, so bemerkt man schon nach 10 bis 15 Minuten die Bildung eines blauen Ringes; nach einer gewissen Zeit nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit zu, und wenn das Salz etwa 2.5—3% an Gewicht verloren hat, vermindert sie sich wieder so weit, daß nicht allein bei 300°, sondern auch darüber hinaus sie kaum wahrnehmbar ist; wird ein solches erhitztes Salz in Wasser gelöst und die Lösung eingedampft, so erkennt man deutlich die Würfel des Bromkaliums; wird ein ebenfalls auf 300° erhitztes Salz, das indessen nur ca. 0.82% dabei an Gewicht verloren hatte, in Wasser gelöst, so scheidet es noch ca. 1% Gas aus, welches mechanisch in den Kristallen festgehalten wird und Brom und Sauerstoff enthält; wird ein auf 300° erhitztes Salz, das dabei 2.88% an Gewicht verloren hatte, weiter während 27 Stunden auf 300—335° erhitzt, so verliert es nur 0.45%. Ein derart verändertes Salz beginnt indessen sich merklich zu zersetzen, sobald man die Temperatur auf 365—370° steigert; nach Verlust von 10% an Gewicht erreicht die Zersetzung ihr Maximum und das Salz schmilzt. — Demnach sind hier die analogen Erscheinungen zu beobachten, wie beim bromsauren Barium, und vermutlich liegt auch hier dieselbe Ursache — Isomerisation des Salzes -- zu Grunde.

### Über die Esterifizierungsgeschwindigkeit einiger ringförmiger Alkohole,

von W. DOBRUCHOTOW. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 342—347.)

Auf Veranlassung und unter Anwendung der Methoden von N. MENSCHUTKIN hat der Verf. die Esterbildung, statt mit Essigsäure, mit Essigsäureanhydrid studiert; die benutzten ringförmigen Alkoholegaben die folgenden Geschwindigkeitskonstanten  $Ak = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$ :

	$Ak$		$Ak$
Triphenylkarbinol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> COH	0.00051	$\alpha$ -Naphtol	0.0180
Borneol C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> OH	0.0108	$\beta$ -Naphtol	0.0392
sec. Menthol (8) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> OH	0.0052	Phenol	0.0259
Terpineol (FLAWITZKY) C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.00143	Thymol	0.0051.

Während die Konstante für Triphenylkarbinol sehr gut den früheren Daten für tertiäre Alkohole sich anschliesst, zeigt die Konstante für Borneol eine Gröfse, wie sie nur den gesättigten sekundären Alkoholen zukommt, eine Gröfse, die außerdem die des viel mehr gesättigten Menthols übertrifft; das tertiäre Terpeneol dagegen besitzt eine Konstante, welche die für die sekundären ungesättigten Alkohole ermittelten Werte erreicht. Auch die Phenole zeigen ein unerwartetes Verhalten; statt, wie es nach Analogie mit der Essigsäure zu erwarten war, ganz geringe Konstanten aufzuweisen, werden ungewöhnlich hohe Werte erhalten: das  $\beta$ -Naphtol kommt dem Heptylalkohol nahe, würde also in die Reihe der gesättigten primären Alkohole gehören; das Phenol läfst sich ebenfalls in die primären Alkohole einreihen, entweder nach Hexadecylalkohol oder nach Allylalkohol, ähnliches gilt für  $\alpha$ -Naphtol. Hiernach mufs man die Phenole in eine besondere Gruppe verweisen, welcher noch andere cyklische Alkohole, wie Borneol, Menthol, sich beigesellen werden.

### Untersuchung der Naphta von der Insel Tscheleken im Kaspisee, von K. CHARITSCHKOW. (*Prot. russ. phys. chem. Ges.* [Dezember 1895] S. 118—120.)

Diese Naphta stellt eine schwarze, wenig bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 0.8686 bei 15° mit einem Entflammungspunkt von 51°; bei 9° wird sie salbenähnlich, bei -2° erstarrt sie vollkommen, was von ihrem Gehalt an Paraffin abhängt; die Menge des letzteren beträgt 5%. Die fraktionierte Destillation ergab die folgenden Zahlen:

1) Bis 200°	2.8%	spez. Gew. bei 15°	0.7724	} Entflammungspunkt (zusammen) -29°.
2) von 200—250°	11.9%	„ „ „	15° 0.7961	
3) von 250—270°	7.6%	„ „ „	15° 0.810	
4) von 270—310°	6.6%	„ „ „	15° 0.8228	
Zusammen		28.9%		„ -75°.

Die letzte Fraktion ist insofern interessant, als sie — ungeachtet ihres hohen Siedepunktes — ein spez. Gewicht besitzt, wie es nahezu dem typischen Bakuschen Kerosin eigen ist und dabei einen sehr hohen Entflammungspunkt hat. — Die nach der Destillation bis 310° verbleibenden Rückstände sind von dicker Konsistenz, ihr spez. Gewicht ist 0.9033; aus denselben konnten ca. 30% Vaseline von bräunlicher Farbe gewonnen werden.



## Italienische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

### Über die Alaune des Titantrioxyds. Vorläufige Mitteilung von A. PICCINI. (*Gazz. Chim. Ital.* 25 [b], 542.)

Um sich die Priorität in diesem Gegenstand zu sichern, beschreibt Verf. schon jetzt den Titancäsiumalaun, um dann später jenen des Rubidiums, des Kaliums und des Ammoniums beschreiben zu können, wozu freilich einige Zeit erforderlich ist, weil diese Substanzen sehr leicht veränderlich und leichter löslich als die entsprechenden Vanadium- und Chromsalze sind.

Man löst Titansäurehydrat in der gerade erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf, bestimmt den Titangehalt der abfiltrierten Lösung und fügt zu einem gegebenen Volum derselben die berechnete Menge Cäsiumsulfat hinzu. Man reduziert alsdann die Lösung mit dem negativen Pol eines Elementes, genau so wie Verf. es bei der Darstellung der Alaune des Vanadintrioxyds beschrieben hat (*Diese Zeitschr.* 11, 106). Nach und nach nimmt, mit dem Vorschreiten der Reduktion, die Lösung eine immer intensivere violette Färbung an, bis man nach 24 Stunden eine reichliche krystallinische Abscheidung von Titancäsiumalaun bekommt. Die gereinigten Krystalle sind violett, doch weniger intensiv gefärbt als die des entsprechenden Vanadinalauns, monosymmetrisch (pyritoëdrische Hemiedrie), und zeigen fast stets die Fläche des Oktaëders und des Pyritoëders, während nur selten jene des Hexaëders vorkommen. An der Luft verändern sie sich leicht, werden weiß und zerfließen. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und hinterlassen einen dunkelvioletten Rückstand. Sie sind sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in der Wärme dagegen scheiden sie bei Anwesenheit von Luft Titansäure ab.

### Über die Platosomonodiaminverbindungen. Vorläufige Mitteilung von A. COSSA. (*Gazz. Chim. Ital.* 25 [b], 505.)

Die Platosomonodiaminverbindungen bilden sich aufer in den von CLEVE angegebenen Reaktionen auch in folgenden:

a) Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Chlorid der ersten REISER-Base.

b) Bei der beschränkten Einwirkung des Ammoniaks auf das grüne Salz von MAGNUS, auf Platosamin- und Platosemidiaminchlorid, sowie auch auf das Doppelchlorid des letzteren mit Kalium.

c) Bei der Einwirkung einer konz. Lösung von Ammoniumchlorid oder -nitrat auf Magnussalz oder auf Platosaminchlorid.

Die zweckmäßigste Methode in Bezug auf die Ausbeute, zur Darstellung des Platosomonodiaminchloroplatinits, welches das Ausgangsmaterial für die Bereitung der anderen Salze dieser Base ist, besteht in der Einwirkung der warmen Salzsäure auf eine wässrige Lösung von Platosodiaminchlorid. Wenn die Einwirkung nicht zu weit getrieben wird, ist die Reaktion glatt und wird durch folgende Gleichung ersichtlich:



Verf. hat bei seinen Versuchen die beiden reagierenden Körper einige Stunden am Rückflusskühler bei 100° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Platososemidiaminchlorid ab, welches bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist (*q*). Zu der filtrierten siedenden Flüssigkeit fügt man dann einen Überschuss einer konz. Lösung von Kaliumchloroplatinat hinzu. Es fällt Magnus-salz sofort nieder und dessen Gewicht mit 0.59 multipliziert giebt die Menge (*m*) des Chlorids der ersten REISER'S Base, welche in Reaktion getreten ist. Aus dem Filtrat des Salzes von MAGNUS scheidet sich beim Eindampfen das Platosomonodiaminchloroplatinat aus, und aus dem Gewicht desselben kann man die Quantität (*p*) des Chlorids derselben Base berechnen.

Das Verhältnis zwischen *p* und *q* variiert mit der Konzentration und mit der Dauer der Einwirkung. Bei gleicher Konzentration nimmt *q* gegenüber *p* ab, wenn die Dauer der Reaktion sich vermindert; verkleinert man aber stark *m*, so wird die absolute Menge von *p* kleiner als bei Verlängerung der Einwirkung der Salzsäure.

Das Platosomonodiaminchloroplatinat krystallisiert in schönen roten Tafeln mit einem leicht metallischen Reflex. Sie bleiben unter den gekreuzten Nikols vollkommen dunkel und es geht aus ihnen, bei konvergentem Lichte, eine einzige gut zentrierte axiale Figur aus, welche den Charakter der positiven Doppelbrechung besitzt. — Ammoniak löst das Salz, nachdem es sich zum Teil in MAGNUS' Verbindung verändert hat, vollständig auf, es wird somit ganz in Platosodiaminchlorid umgewandelt. — Mit Salpetersäure reagiert es leicht und giebt einen krystallinischen, weissen, in Wasser äusserst leicht löslichen Körper, welcher die Eigenschaften von Chloroplatinomonodiamminnitrat besitzt.

Bis jetzt hat man das Platosomonodiaminchlorid aus dem Nitrat durch konz. Salzsäure erhalten, während das Nitrat durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Chloroplatinat dargestellt wird. Verf. fand, dass jenes Salz leicht erhalten werden kann, wenn man zu einer siedenden Lösung von Platomonodiaminchloroplatinat die äquivalente Menge Platosodiaminchlorid hinzufügt. Die von Magnus-Salze abfiltrirte Lösung giebt in quantitativer Ausbeute  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Dies Salz bildet kleine seidenglänzende, weisse, monokline Prismen, welche sehr leicht in Wasser löslich sind, unlöslich dagegen in Alkohol.

Platomonodiaminchlorid geht sehr leicht durch Salzsäure in Platosemidiaminchlorid über. Mit Ammoniak wandelt es sich in Platosodiamin um. Mit Natriumchloroplatinat giebt es eine krystallinische, dunkelrote Fällung von Platosomonodiaminchloroplatinat, letzteres zersetzt sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur bald in Chloroplatinat und weitere noch nicht untersuchte Produkte.

**Theorien und Experimente über die hydraulischen Cemente**, von O. REBUFATT. (*Gazz. Chim. Ital.* 25 [b], 481.)

Es werden an der Hand der bekannten Theorien und Erfahrungen die von ODDO und MANZELLA ausgeführten Untersuchungen über Cemente kritisch erläutert. Vergl. auch das in *Dieser Zeitschr.* 12, 75 bereits erschienene Referat.

**Die Auslassung des Schwefelammons bei der qualitativen Analyse**, von N. TARUGI. (*Gazz. Chim. Ital.* 25 [b], 478.)

Nachdem R. SCHIFF und N. TARUGI vorgeschlagen haben, den Schwefelwasserstoff durch die Thioessigsäure zu ersetzen (*Diese Zeitschr.* 8, 406), war Verf. bemüht, auch das Schwefelammon durch ein geruchloses Reagenz zu ersetzen. Versuche mit thioessigsäurem Ammon haben kein günstiges Resultat ergeben, weil die Thioacetate des Nickels, Kobalts, Zinks und Mangans in der Wärme nicht vollständig zersetzt werden. Verf. hat im Ammonferricyanid das gewünschte Reagenz gefunden. Der Gang der qualitativen Analyse stellt sich nun folgendermaßen heraus.

Nachdem durch Ammoniak und Chlorammonium Eisen, Chrom, Aluminium beseitigt sind, setzt man zu dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrate Ammonferricyanid und erhitzt. Es fällen alsdann die in verdünnter Salzsäure unlöslichen Ferricyanide des Nickels, Kobalts und Mangans aus. Aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat werden, wie gewöhnlich, durch Ammonkarbonat die Erdalkalien niedergeschlagen, dann aus der von den Karbonaten getrennten Lösung durch Ammoniumphosphat das Magnesium ausgefällt. In dem Filtrate kann Zink und die Alkalien enthalten sein. Man setzt Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion zu und es fällt jetzt Zinkferricyanid nieder, das in verdünnter Salzsäure löslich ist, aber weder durch Ammonkarbonat noch durch Ammonphosphat zersetzt wird.

Die spezielle Untersuchung des Ammonferricyanidniederschlages ist sehr einfach. Es wird in der Kälte mit Ammoniak behandelt, Nickelferricyanid geht in Lösung und auf den Filter bleibt Mangan und Kobalt, welche leicht neben einander nachgewiesen werden können.

Dieser Gang der Untersuchung soll dem Verf. und den unter seiner Leitung arbeitenden Praktikanten stets sehr gute Resultate gegeben haben und besitzt nach ihm im Vergleich zu den bis jetzt angewandten viele Vorzüge.

**Über die Wirkung der Borsäure auf die Salze flüchtiger Säuren**, von A. MENDINI. (*Bollettino Chimico-Farmaceutico* 34, 705.)

Es ist bekannt, daß die Borsäure in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur so schwach ist, daß sie selbst die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen auszutreiben vermag. Borsäureanhydrid bei höherer Temperatur kann dagegen auch Schwefelsäure verdrängen. Verf. hat einige Versuche angestellt, um zu sehen, wie sich die Metabor- und Tetrabor-säure gegenüber Salzen flüchtiger Säuren verhalten.

Borsäure und Chlornatrium bei  $100^{\circ}$  erhitzt (Metaborsäure) geben nur Wasser ab, erhitzt man sie jedoch auf  $140^{\circ}$  (Tetraborsäure), so tritt eine starke Salzsäureentwicklung ein, welche bis zur völligen Umwandlung der Metaborsäure in Tetraborsäure dauert. Wenn man nachher auch bis zur Bildung des Borsäureanhydrids erhitzt, so tritt keine Salzsäure mehr auf. Giebt man nun jetzt zu der erhitzten Mischung etwas Wasser und erhitzt wieder, so tritt die Salzsäureentwicklung wieder ein, und zwar um so stärker, je mehr man die Mischung vorher abgekühlt hat. Leitet man nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung dagegen Wasserdampf ein, so bleibt der Chlorwasserstoff aus.

Daraus folgt, daß nur die Tetraborsäure die Salzsäure verdrängen kann. Borsäure und Borsäureanhydrid sind ohne Wirkung. Die Reaktion ist bei Anwendung molekularer Verhältnisse nicht vollständig. Nach dem Verf. verhalten sich, wie Kochsalz, auch andere Salze flüchtiger Säuren.

## Bücherschau.

---

**Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie.** Eine vergleichende Betrachtung der heutigen Hüttenprozesse und der bis jetzt geschehenen und überhaupt möglichen Anwendungen der Elektrizität bei der praktischen Metallgewinnung. Für praktische Hüttenleute und Elektrotechniker, von E. F. DÜBRE. 44 Textfiguren, 21 farbige Tafeln. Leipzig 1896, OSKAR LEINER. 20 Mk.

Das vorliegende Buch stellt sich die dankenswerte Aufgabe, die Hüttenprozesse mit den immer mehr und mehr in den Vordergrund tretenden elektrometallurgischen einer vergleichenden Kritik zu unterwerfen. Es ist dies ein gewiß schwieriges Ziel, das der Verf. sich gesteckt hat. Für den wissenschaftlichen Anorganiker ist das Buch aber eben dieser Aufgabe wegen von besonderem Interesse. Wir sehen den Kampf zwischen dem jungen und alten Wissen in Rücksicht auf seine praktische Bedeutung entbrannt. Manch übermäßig sanguinische Hoffnung wird von dem bewährten Kenner technischer Verhältnisse zurückgewiesen, manch guter Ansatz oder die schon reifere Frucht besserer elektrometallurgischer Verfahren anerkannt und in die allgemeine Hüttenkunde aufgenommen. Wie der Verf. selbst mit Recht hervorhebt, kann es sich bei einer solchen Vergleichung nur auf die vorhandenen Vorschläge und Erfindungen beziehen. Vom wissenschaftlich anorganischen Standpunkte aus ist zu wünschen, daß der Techniker den Kampf zwischen den alten und neuen Methoden nicht als abgeschlossen betrachten möge, um die Hände beruhigt in den Schoß zu legen und seine Intelligenz nicht weiter anzustrengen.

Dies liegt auch gar nicht in des Verf. Wunsch, der bestrebt ist „eine auf langjährigen Erfahrungen und Studien beruhende gründliche Übersicht des Vorhandenen zu geben und daran Hinweise auf die etwaige Möglichkeit des Ersatzes der alten Schmelz- und sonstigen metallurgischen Prozesse durch elektrische Methoden anzuschließen.“ Hieraus kann aber gerade die Wissenschaft wiederum den Vorteil ziehen, daß ihr die Anforderungen der Technik zur Basis erneuerter Bestrebung werde, auf den neuen Gebieten energisch weiter zu schaffen.

Warum der Verf. außer den „Zielen“ auch die „Grenzen“ der Elektrometallurgie auf den Titel des Werkes setzt, leuchtet mir nicht ein. Das Ziel im Auge, möchten die Grenzen der Elektrometallurgie mehr und mehr in die Ferne verschwinden!

*Richard Lorenz.*

**Handbuch der Elektrochemie**, von F. B. **ARRHENS**. Mit 281 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart, **FERDINAND ENKE**.

„In dem vorliegenden Werke ist versucht worden, eine Chemie auf elektrischer Grundlage aufzubauen,“ und es bietet uns für die Elektrochemie ein Werk, welches die Beschreibung und Zusammenstellung der elektrochemischen Methoden, Apparate, Darstellungsweisen, Zerlegungen etc. nach Art eines Handbuches bringt. Das Erscheinen eines solchen ist mit großer Freude zu begrüßen, und wird jedem, der dem Fache in seinen Arbeiten nahe kommt oder es direkt bearbeitet, sehr nützlich als Nachschlagebuch sein.

Ich halte es für richtig, den Inhalt des Werkes für sich sprechen zu lassen.

I. Teil: **Stromquellen, elektrische Größen, elektrolytische Gesetze**. Primäre Stromquellen — Sekundäre Stromquellen — Elektrische Einheiten — Bestimmung elektrischer Größen — Elektrische Arbeitsfähigkeit chemischer Vorgänge — Galvanische Polarisation — Theorie der Elektrolyse und des galvanischen Stromes — Schaltvorrichtungen, Sicherungen.

II. Teil: **Angewandte Elektrochemie**. Geschichtlicher Überblick — Analyse — Anorganische Körper — Organische Verbindungen — Anwendung des elektrischen Stromes in verschiedenen Gewerben.

Die Teile „Anorganische Chemie“ und „Organische Verbindungen“ nehmen naturgemäß den breitesten Raum ein, da hier z. B. alle Metalle und deren Verbindungen im einzelnen abgehandelt sind. Einige Stichproben ergaben ein günstiges Resultat und stellen daher dem Werke ein gutes Prognostikon.

*Richard Lorenz.*

## Über numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente.<sup>1</sup>

Von

M. CAREY LEA.

Mit 1 Figur im Text.

In dem ersten Teil einer Abhandlung<sup>2</sup> über die Ionen habe ich gezeigt, daß man die Elemente nach der Farbe ihrer Ionen in drei große Klassen teilen kann: Elemente mit nur farblosen Ionen, Elemente mit nur gefärbten Ionen, und Elemente, deren Ionen in gewissen Wertigkeitsstufen gefärbt, in anderen farblos sind.

Die Glieder der ersten Abteilung, die nur farblose Ionen besitzen, konnten in vertikale Reihen derartig geordnet werden, daß die Horizontallinien immer eine natürliche Gruppe umfaßte. Mit dieser ersten Klasse standen dann die Elemente, welche sowohl farblose wie gefärbte Ionen besitzen, in näherer Beziehung, als mit den Elementen, welche nur gefärbte Ionen zeigen. Die Klasse der Elemente mit nur gefärbten Ionen zerfällt in keine Unterabteilungen, sondern zeigt Reihen von Elementen, deren Atomgewichte unmittelbar auf einander folgen. Die Beziehungen der Übergangselemente zur ersten Gruppe sind nun derart, daß überhaupt alle Elemente, die auch farblose Ionen besitzen, eigentlich mehr zur ersten Klasse zu gehören scheinen, denn wenn die Elemente dieser Klasse in einer Tabelle zusammen gestellt werden, so lassen sich zugleich die Elemente der Übergangsreihen unschwer einreihen. Um diese scheinbare Zugehörigkeit zur ersten Gruppe deutlicher zu machen, und zum besseren Verständnis des folgenden, möge die zweite Tabelle aus der früheren Abhandlung hier noch einmal angeführt werden.

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* 9, 312.

I.	{	H 1	F 19	Cl 35.5	Br 80	J 127	—
		Li 7	Na 23	K 39	Rb 85	Cs 132	—
II.		—	—	Ca 40	Sr 88	Ba 137	—
III.		—	—	Sc 44	Y 90	La 139,	—
IV.		—	—	Tl 48	—	—	—
V.		—	—	V 51	Nb 94	Ta 183	—
VI.		—	—	—	Mo 96	W 184	—
I.		—	—	Cu 63	Ag 108	Au 196	—
II.		Be 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200	—
III.		B 11	Al 27	Ga 69	In 114	Tl 204	—
IV.		C 12	Si 28	Ge 72	Sn 118	Pb 206	Th 234
V.		N 14	P 31	As 75	Sb 120	Bi 208	—
VI.		O 16	S 32	Se 79	Te 125	—	—

Bei einigen Elementen war es nicht leicht, ausreichende Angaben zu finden, um mit absoluter Sicherheit die Farbe der Ionen zu bestimmen. Neu aufgefundene Daten haben mich veranlaßt, bei der vorstehend abgedruckten Tabelle einige Abänderungen zu treffen. Das Cer war früher unter die Übergangselemente eingereiht. Ohne Zweifel ist das Ion der Cerverbindungen gefärbt. Das Ion der Ceroverbindungen erscheint fast farblos, doch besitzen die Ceroverbindungen einen schwach roten Stich. Vielleicht ist es also doch gefärbt, und es erscheint daher angebracht, das Cer nicht in der Reihe der Übergangselemente anzuführen. Das Gold war früher unter die Elemente mit nur farbigen Ionen eingereiht und das Ion der Auriverbindungen ist ja auch jedenfalls gefärbt, während aber bei dem Ion der Auroverbindung einiger Zweifel besteht. Die Oxyde und Haloide sind allerdings gefärbt, aber sie sind unlöslich und lassen daher keinen sicheren Schluss auf die Färbung des Ions ziehen. Dagegen löst sich Aurochlorid in Natriumchlorid farblos auf und giebt damit farblose Salze. Ebenso zeigen andere Auro-Doppelsalze farblose Lösungen und Krystalle, z. B.: Natriumaurothiosulfat, Kaliumaurocyanid etc.<sup>1</sup> Die löslichen Aurosalze scheinen also farblos zu sein. Das Gold hat also farblose und farbige Ionen und muß daher zu den Übergangselementen gerechnet werden, und findet daher in der obigen Tabelle bei den betreffenden Elementen seinen Platz.

Wir dürfen indes nicht außer acht lassen, daß Cerium und Gold scharf auf der Grenze zwischen beiden Klassen stehen,

<sup>1</sup> ROSCOE und SCHORLEMMER, II. 2, 380.



und sie lassen sich unschwer in beide Klassen einreihen, ein Umstand, der kaum zufällig sein dürfte.

Stellt man die Differenzen zwischen den Atomgewichten der auf einander folgenden Elemente der obigen Tabelle zusammen, so erhalten wir folgende Tabelle.

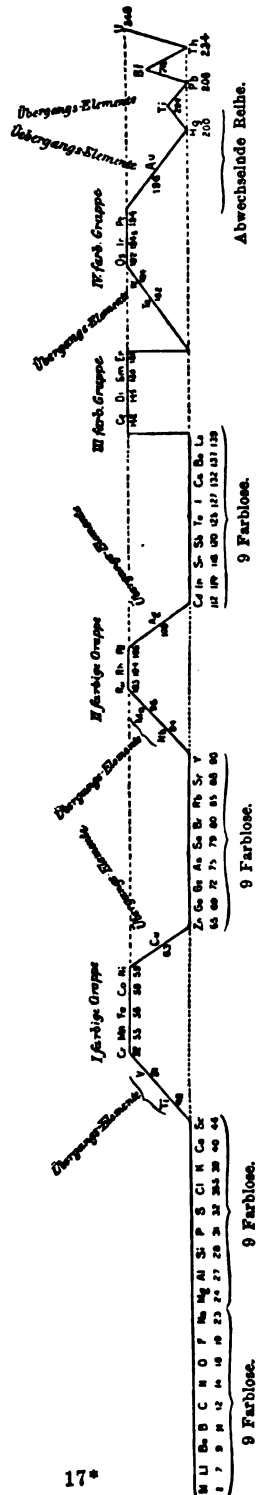
18	16.5	44.5	47
16	16	46	47
—	—	48	49
—	—	45	49
—	—	44	88
—	—	—	88
—	—	45	88
15	41.3	46.7	88
16	42	45	90
16	44	46	88
17	44	45	88
16	47	46	—

Schon DUMAS hatte beobachtet, daß eine Differenz von 16 zwischen den Atomgewichten häufig wiederkehrte, öfter auch eine solche von 45 oder mehr. Doch waren dies immerhin vereinzelte Fälle.

Die vorstehende Tabelle der Differenzen umfaßt nun alle Elemente, mit Ausnahme der verhältnismäßig kleinen Gruppe, welche nur gefärbte Ionen zeigt. Wie früher schon dargelegt wurde, hat diese Klasse von Elementen keine Beziehungen mit den anderen Elementen, und kann nicht zugleich mit diesen in Betrachtung gezogen werden. Wir werden vielleicht später, bei Erweiterung unserer Kenntnisse, finden, daß dieselben eine ganz verschiedene Konstitution haben.

Über die vorstehende Tabelle ist nun folgendes zu bemerken: Die ersten Differenzen nähern sich der Zahl 16; dann kommt eine längere Reihe von 20 Gliedern mit der Differenz 41.3 beginnend und allmählich, aber

Tabelle IV. Periodisches Gesetz der Farbe, alle Elemente in numerischer Reihenfolge umfassend.



nicht regelmässig bis auf 49 ansteigend. Die anderen Differenzen betragen genau 88, mit der einen Ausnahme von 90, welche aber die Elemente Indium und Thallium betrifft, deren Atomgewicht wohl als noch nicht sicher feststehend zu betrachten ist, und daher nur als scheinbare Ausnahme gelten darf. Es muss auch darauf hingewiesen werden, dass innerhalb der einen Reihe von Differenzen die anderen Zahlen nicht vorkommen.

Vor einiger Zeit wurde es wahrscheinlich, dass die Sauerstoffgruppe nicht mit Tellur abschliesst, sondern noch ein anderes Element mit höherem Atomgewicht enthält. In beiden obigen Tabellen ist ein Platz für ein derartiges Element frei, dessen Atomgewicht mit dem des Tellurs um die Zahl 88 differieren müsste, also das Atomgewicht 213 haben muss. — Es ist im übrigen selbstverständlich, dass die freien Stellen in der Differenzentabelle unbesetzten Plätzen in der Tabelle der Atomgewichte entsprechen.

Die erwähnte Änderung in der Stellung des Goldes und Ceriums machen eine geringe Verschiebung in der Tabelle, welche alle Reihen der Elemente umfasst, notwendig, und möge dieselbe daher hier noch einmal in korrigierter Form wiedergegeben werden. Alle Elemente mit nur farblosen Ionen liegen auf der Grundlinie. Die Elemente mit nur gefärbten Ionen reihen sich auf eine zu dieser parallelen Linie ein, während die Übergangselemente auf Linien, welche die ersteren schneiden, angeordnet sind.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1896.

# Über die Farbe der Alkohole im Vergleich mit der Farbe des Wassers.

Von

W. SPRING.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

Unsere Kenntnisse über die Beziehungen der chemischen Struktur eines Körpers zu seiner Farbe lassen noch viel zu wünschen übrig.

Zwar konnte man feststellen, daß gewisse Atomgruppen, die man deshalb auch Chromogene genannt hat, organischen Körpern eine mehr oder weniger intensive Färbung mitteilen; man muß jedoch gestehen, daß man noch sehr wenig oder nichts weiß über die Färbungen, welche die Glieder der einfachsten organischen homologen Reihen aufweisen können. Diese Lücke in unseren Kenntnissen ist ohne Zweifel in der Ansicht begründet, daß die meisten organischen Körper ungefärbt seien. Thatsächlich erscheinen sie so, wenn man sie in solchen Schichtendicken betrachtet, wie sie bei gewöhnlichen Arbeiten vorkommen; aber damit ist noch nicht gesagt, daß eine Färbung auch dann nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Körper in einer Schicht untersucht, die dick genug ist, um die Absorption des Lichtes direkt merkbar zu machen. Eine unter diesem Gesichtspunkt angestellte Untersuchung hat das nämliche wissenschaftliche Interesse, wie die Bestimmung irgend einer anderen physikalischen Eigenschaft von Verbindungen, die der nämlichen homologen Reihe angehören. Eine solche Untersuchung wird ohne Zweifel zu Aufschlüssen führen, die für die Erklärung der allgemeinen Eigenschaften der Materie von Wert sind.

Diese Betrachtungen veranlaßten mich zur Prüfung der Frage, ob die einwertigen Alkohole von der Formel  $C_nH_{2n+1}OH$  gefärbt

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von OSKAR UNGER.

sind oder nicht. Die Wahl dieser Körperklasse ist hauptsächlich deshalb getroffen worden, weil ihre sämtlichen bereits bekannten chemischen Eigenschaften sie erkennen lassen als höhere Homologe des Wassers, und weil letztere Substanz nur in geringer Schichtendicke ungefärbt erscheint. Wie das Wasser, so enthalten auch die Alkohole in ihrem Molekül eine konstante Gruppe: das Hydroxyl  $-\text{OH}$ ; sie unterscheiden sich vom Wasser dadurch, daß sie ein von einer Verbindung zur anderen stetig größer werdendes Kohlenwasserstoffradikal aufweisen. Dies zeigen die folgenden Formeln ganz klar:

$\text{HOH}$	Wasser.
$\text{CH}_3\text{OH}$	Methanol.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Äthanol.
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Propanol etc.

Ein anderer Grund, der mich zur Wahl dieser Körperklasse bestimmte, liegt in der Möglichkeit, wenigstens die Glieder  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  in großer Menge und in unanfechtbarer Reinheit ohne große Kosten darzustellen.

#### Beschreibung der Versuche.

Ich bediente mich für die Feststellung der Färbung der Alkohole der beiden 26 m langen Rohre, deren Herstellung in meiner Arbeit:<sup>1</sup> „Über die Rolle der Wärmekonvektionsströmungen bei der Erleuchtung klaren Wassers“ beschrieben wurde. Ich brauche also auf diesen Punkt jetzt nicht zurückzukommen. Das eine der beiden Rohre blieb immer mit reinem Wasser gefüllt, das zur Vergleichung dienen sollte. Dieses Wasser erhielt einen Zusatz von einigen Zehntelprozenten Quecksilberchlorid, um seine Durchsichtigkeit zu sichern. Ich habe ja vor längerer Zeit festgestellt, daß auch das reinste destillierte Wasser ohne diese Vorsicht der Sitz einer Pilzbildung wird, die seine Durchsichtigkeit verringert.<sup>2</sup> Das andere Rohr nahm nacheinander die verschiedenen Alkohole auf. Vor letzterem Rohr fand sich ein großes Duboscq'sches Spektroskop aufgestellt, das die Spektren der Alkohole zu beobachten und sie mit dem Spektrum der Lichtquelle zu vergleichen gestattete.

Die Reinigung der Alkohole wurde in der Weise vorgenommen,

<sup>1</sup> *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* (1896) [3] 31, 95—110.

<sup>2</sup> Vergl. meine Arbeit: „Über die Farbe des Wassers“ (*Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* [3] 5, 68).

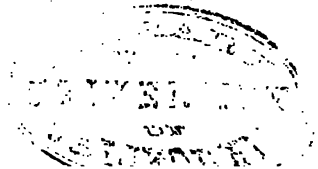
dafs bei jeder Verbindung ca. 8 l Material zur Verwendung kamen. Zuerst wurden die allgemein gebräuchlichen Methoden für die Darstellung absolut reiner Produkte angewandt, hierauf wurde jeder Alkohol mit 1 k frisch geglühter Tierkohle digeriert und schliesslich in einem Platinapparat destilliert, unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufes.

Um die Intensität des Lichtes zu messen, das jede der Flüssigkeiten, für das Auge sichtbar, durchliess, gebrauchte ich folgendes Verfahren.

Ich schnitt aus einer Platte von Rauchglas, wie man es für die Fabrikation von Augengläsern benutzt, eine gewisse Anzahl gleich dicker Scheiben aus. Da ihre Dicke ganz gleich war, konnte man annehmen, dafs jede für sich das einfallende Licht im nämlichen Verhältnis absorbierte. Man weifs aber, dafs die Absorption einer Anzahl aufeinander gelegter Scheiben nicht proportional ist der Zahl der Scheiben: sie ist davon nach einem Exponentialausdruck verschieden. Letztere bestimmte ich empirisch mit Hilfe des Bunsen'schen Photometers, und entwarf eine Tabelle, welche die relative Menge des absorbierten Lichtes von einer Platte bis zu 22 Platten angab. So war auch den Lichtverlusten, die in der Reflexion auf den sich berührenden Oberflächen der Scheibenbündel begründet sind, sicher Rechnung getragen; auch darf man die empirisch erhaltene Skala als ein Mittel ansehen, das die Genauigkeit erreicht, welche die photometrischen Methoden gestatten.

Nach diesen Vorbereitungen wurden die Beobachtungen folgendermassen vorgenommen. Man setzte zuerst zwischen dem Auge und dem mit Flüssigkeit angefüllten Rohr soviel Scheiben ein, als nötig waren, um jede Lichtempfindung aufzuheben. Es sei  $n$  die Zahl der Platten. Dann betrachtete man die Lichtquelle direkt durch diese  $n$  Platten und fügte wieder neue Platten hinzu bis zum Eintritt der Dunkelheit. Diese Zahl sei gleich  $m$ . Es ist dann klar, dafs man, wenn die Intensität  $J$  der Lichtquelle (hier das durch eine weisse Mauer zurückgestrahlte Sonnenlicht), während der Dauer der Beobachtungen konstant bleibt, den Widerstand der  $m$  Platten demjenigen der in dem Rohre enthaltenen Flüssigkeit gleich setzen können.

Die Vergleichung der Widerstände der zwei Flüssigkeiten kommt also auf die Vergleichung der Gröfsen  $m$  hinaus. Z. B. wenn  $A$  und  $B$  die Widerstände der beiden Flüssigkeiten sind, dann hat man



$$A + n_1 = 0, \text{ daher } m_1 + n_1 = 0,$$

$$B + n_2 = 0, \text{ daher } m_2 + n_2 = 0,$$

also

$$A = m_1 \text{ und } B = m_2 \text{ oder } \frac{A}{B} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Es ist also möglich, den Widerstand oder die relative Absorption einer Reihe von Flüssigkeiten bequem zu bestimmen, wenn man den Widerstand der einen oder anderen als Einheit setzt.

### Resultate der Beobachtungen.

Keiner der drei untersuchten Alkohole ist bei einer Schichtendicke von 26 m farblos. Methylalkohol zeigte eine grünstichige blaue Farbe, ebenso Äthylalkohol, aber mit einer weniger warmen Nuance; Amylalkohol ist grünlich gelb gefärbt. Die ganz reinblaue Farbe, die das Wasser zeigt, ändert sich also regelmäsigderart, daß sie sich mehr und mehr mit Gelb mischt, je höher man in der homologen Reihe aufsteigt.

Um so gut wie möglich die Schwächung der blauen Farbe des Wassers bei den Alkoholen zu zeigen, bereitete ich eine Lösung von Kupferchlorid mit konstantem Gehalt und bestimmte mit Hilfe eines Kolorimeters die Schichtendicke dieser Lösung, welche im Auge die nämliche Farbenempfindung hervorbringt wie jeder der untersuchten Körper. Man findet, daß man eine 16.32 %ige Lösung von  $\text{CuCl}_2$  braucht, um die Farbe des Wassers zu erzeugen, und daß die Nuance einer 26 m langen Wasserschicht durch eine Schichtendicke von 0.314 m Kupferlösung geliefert wird, während sich die Farbe des Methyl- und Äthylalkohols bei den bezw. Schichtendicken von 0.012 und 0.006 m zeigt. Der Amylalkohol entzieht sich der Vergleichung wegen seiner gelbgrünen Färbung, welche sich der Farbe des Kupferchlorids bei keiner Schichtendicke nähert. Man sieht, daß zwischen der blauen Farbe des Wassers und der des Methylalkohols ein sehr viel größerer kolorimetrischer Unterschied besteht als zwischen diesem Alkohol und dem unmittelbar darauf folgenden. Ohne Zweifel hat man es hier schon mit dem Einfluß der Gegenwart der Kohlenstoffkette auf die Intensität der blauen Färbung des Wassers zu thun. Man beobachtet das noch viel besser, wenn man zur Spektralanalyse des Lichtes schreitet, welches die Alkohole durchlassen und ihr Spektrum mit dem des reinen Wassers vergleicht.

Das Spektrum des reinen Wassers ist gut bekannt. Es ist

hauptsächlich von VOGEL,<sup>1</sup> J. L. SOBET und E. SARASIN<sup>2</sup> und endlich von F. BOAS<sup>3</sup> studiert worden.

Diese Beobachtungen stimmen darin überein, daß das Rot wenig ausgesprochen, das Gelb abgeschwächt, Grün dagegen sehr hell ist; Blau erscheint vollständig, während Violett nur teilweise durchgelassen wird. Kurz, das Wasser übt seine Wirkung hauptsächlich auf die Enden des Sonnenspektrums aus, indem das Gelbe verdunkelt. Die nämliche Eigenschaft beobachtet man im Spektrum der Alkohole, aber die Absorption im Violett wächst mehr und mehr, je mehr die Kohlenstoffkette vorherrscht, während die Abnahme im Rot nur wenig merkbar wird. Der Sachverhalt scheint der zu sein, daß die Hydroxylgruppe —OH die Absorption des äußersten Rot im Spektrum bewirkt, und die Kohlenstoffketten das entgegengesetzte Ende (Violett und Blau) auslöschen, in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome.

Das Wasser, H.OH, das keinen Kohlenstoff enthält, läßt viel Violett durch, der Methylalkohol weniger und der Amylalkohol zeigt die erste im Spektroskop sichtbare Stelle im Blau; im Violett ist nichts zu sehen. Rot bleibt sich bei den vier Körpern sichtbar gleich. Diese Beobachtungen ließen die Untersuchung eines Kohlenwasserstoffes, d. h. eines Körpers ohne Hydroxylgruppe, interessant erscheinen. Ich füllte deshalb das 26 m lange Rohr mit Ligroin, das vorher mit Natrium gereinigt und zweimal destilliert war. Sein Siedepunkt schwankte zwischen 60 und 110°, was einem Kohlenwasserstoffgemisch von C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> bis C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> entspricht. Diese Flüssigkeit war tiefgelb, ohne den geringsten Stich ins Grüne. Sein Spektrum setzte sich nur aus drei Farben zusammen: Grün, Orange und etwas Rot. Dieses Resultat bestärkt also die bei den Alkoholen gemachten Beobachtungen; man darf sogar behaupten, daß die mehr als fünf Kohlenstoffatome besitzenden Alkohole auch solche Verbindungen unter sich haben werden, welche das Blau des Sonnenlichtes gänzlich auslöschen.

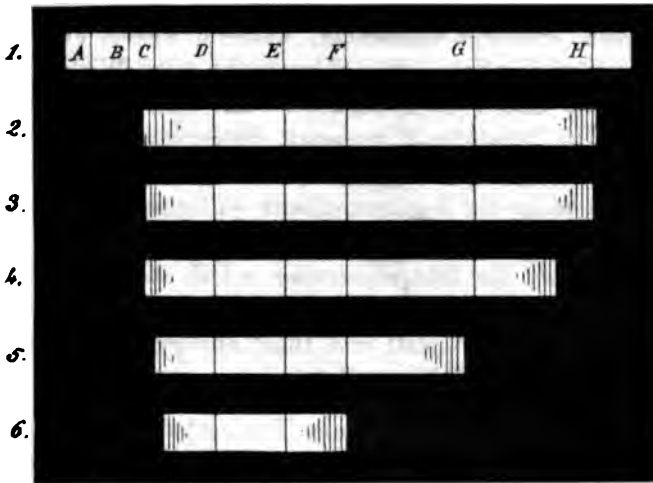
Ich gebe zur Belehrung die fünf beobachteten Spektren in nachstehender Zeichnung wieder; dieselbe gestattet, sich eine Vorstellung von dem stetigen Kleinerwerden der Spektren zu machen.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 136, 325.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 98, 624.

<sup>3</sup> *Wied. Ann. Beiblätter* 5, 797.

No. 1 ist das Sonnenspektrum mit den FRAUNHOFER'schen Linien (zur Vergleichung beigelegt), No. 2 ist das Spektrum des Wassers, No. 3, 4 und 5 die des Methyl-, Äthyl- und Amylalkohols,



No. 6 endlich ist das Spektrum des Ligroins. In jedem der fünf letzten Spektren ist die Intensität des Gelb stark geschwächt, die größte Helle findet sich im Grün. Die Zeichnung veranschaulicht diese wichtige Einzelheit nicht.

Ich schritt dann zur Messung des durch jede der Verbindungen dem Tageslicht entgegengesetzten Widerstandes, indem ich, wie oben angegeben, verfuhr.

Den Widerstand des Wassers als Einheit festsetzend, kam ich zu folgender Tabelle:

Wasser	1.00000
Methylalkohol	0.98629
Äthylalkohol	0.98383
Amylalkohol	0.96576
Ligroin	0.96568

Man sieht, daß die am einfachsten zusammengesetzte Substanz, das Wasser, dem Durchgang des Lichtes den größten Widerstand entgegensetzt, mit dem Auge geschätzt. Man erkennt, daß das Wasser weniger durchsichtig ist als jeder der vier folgenden Körper.

Ich versuchte, die relative Lichtmenge auszudrücken, welche 26 m Wasser durchlassen, indem ich das Tageslicht als Einheit annahm. Zu diesem Behufe setzte ich zwischen das Auge und die



wassergefüllte Röhre Rauchglasplatten bis zum Eintritt der Dunkelheit. Ich brauchte so sechs Platten. Dann betrachtete ich die Lichtquelle durch diese sechs Platten und fügte neue hinzu, wieder bis zum Eintritt der vollständigen Verfinsterung, im ganzen fünfzehn. Diese fünfzehn Platten bieten also den nämlichen Widerstand wie 26 m Wasser. Mit Hilfe des Bunsenphotometers findet man, daß die fünfzehn Platten 99.970% des einfallenden Lichtes absorbieren. Diese Zahl gestattet, den optischen Widerstand einer jeden der übrigen Flüssigkeiten zu berechnen. Das Verhältnis 99.970% erscheint sehr groß; nichtsdestoweniger ist das durch das Wasser gegangene Licht noch sehr deutlich sichtbar infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit des Auges.

Die obige Tabelle zeigt uns noch, daß es keine einfache Beziehung zwischen der Absorptionskraft der untersuchten Flüssigkeiten und ihrem spezifischen Gewicht oder ihrem Molekularvolumen giebt.

HARTLEY und HUNTINGTON, welche mit Hilfe der Photographie die Durchsichtigkeit verschiedener Körper der aliphatischen Reihe<sup>1</sup> untersucht haben, hatten geglaubt, aus ihren Untersuchungen schließen zu können, daß die Durchsichtigkeit abnimmt, je komplizierter die Moleküle werden.

Die Resultate, die ich soeben bekannt gemacht habe, beweisen, daß dieser Schluss absolut irrig ist, wenn man ihn auf das ganze Spektrum ausdehnt. Ich muß daran erinnern, daß die englischen Physiker nur mit einer Flüssigkeitsschicht von  $\frac{3}{4}$  Zoll engl. = 19 mm oder 1368 mal weniger lang als die Schicht, deren ich mich bediente, gearbeitet haben.

Unter diesen Verhältnissen ist es annehmbar, daß die Ungenauigkeit der Resultate die Verf. dazu geführt hat, einen Schluss zu ziehen, der zur Zeit unmöglich als den Thatsachen entsprechend erkannt werden kann. Überdies haben J. L. SORET und A. RILLIET in ihrer schönen Arbeit über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Körper<sup>2</sup> schon die Ansicht ausgesprochen, daß der Schluss von HARTLEY und HUNTINGTON aus den Versuchen, aus denen er gefolgert wurde, nicht klar hervorgeht, und daß man ihn vielmehr den Verunreinigungen, welche die Durchsichtigkeit einschränken, zu verdanken hat.

<sup>1</sup> *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1879.

<sup>2</sup> *Arch. sc. phys. nat.* (1890) 33, 20.

Man sieht jetzt, wie sehr die Zurückhaltung der Herren **SORET** und **RILLIET** begründet war.

Wenn aber die allgemeine Durchsichtigkeit nicht in Beziehung steht zu der Gröfse der Moleküle, liefern diese Körper nichtsdestoweniger ein kürzeres Spektrum, wenn ihre Kohlenstoffkette sich verlängert, ohne dafs man jedoch eine ganz deutliche Proportionalität beobachten kann.

Die wenigen Beobachtungen, welche den Gegenstand dieser Mitteilung bilden, rufen mehrere Fragen wach, deren Lösung nicht ohne Interesse ist. Man kann sich fragen, ob die Nüance der blauen Farbe eines Alkohols in Beziehung steht mit der Zahl der Hydroxylgruppen des Moleküls, d. h. ob die mehrwertigen Alkohole blauer sind als die einatomigen. Welches ist die Rolle des Aldehyd- oder Ketonwasserstoffes bei der Färbung? Allgemeiner: wie ist der Einfluss, den der Ersatz des Wasserstoffes eines Kohlenwasserstoffes durch irgendwelche Atome oder Gruppen ausübt? Die Beantwortung dieser Fragen wird grofse chemische Schwierigkeiten bieten. Ich habe jedoch den Vorsatz, mir Gewifsheit zu verschaffen, ob sie nicht meine Kräfte und meine Mittel übersteigt.

*Lüttich, Institut de chimie générale, 28. Februar 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1896.

---

## Über die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates.

Von

F. W. KÜSTER.

Im letzten Hefte der „Zeitschrift für analytische Chemie“ findet sich eine Abhandlung von R. FRESSENIUS und E. HINTZ<sup>1</sup> „Über eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryts“, deren Ergebnisse hier kurz im Lichte zeitgemäßer Auffassung betrachtet werden sollen.

Die Verf. schliessen zunächst aus ihren Versuchen, daß sich das Baryumsulfat in statu nascendi in etwa 100000 Teilen reinen Wassers löse. Dieses Resultat steht in bemerkenswertem Gegensatz zu denen anderer Forscher, welche sich bei der Ermittlung ihrer Zahlen sehr exakter Methoden bedienen. So fanden F. KOHLRAUSCH und F. ROSE,<sup>2</sup> daß Baryumsulfat bei 18° erst von 436700 Teilen Wasser aufgenommen wird, während F. HOLLEMANN<sup>3</sup> in sehr guter Übereinstimmung die Löslichkeit bei 18.4° zu 1:429700 angiebt. Es ist hierzu zu bemerken, daß die zuletzt genannten Autoren die Löslichkeit bestimmten, nachdem sie nach korrekter Methode für Zimmertemperatur (18°) gesättigte Lösungen von Baryumsulfat in reinem Wasser hergestellt und sich auch in zweckmäßiger Weise davon überzeugt hatten, daß die fraglichen Lösungen wirklich gerade gesättigt waren.

FRESSENIUS und HINTZ hingegen sind sehr wenig kritisch verfahren, indem sie Schlüsse auf die Löslichkeit des Baryumsulfates zogen aus Beobachtungen, von welchen keineswegs nachgewiesen wurde, daß sie in Bezug auf Baryumsulfat gerade gesättigt waren.

Als die Autoren nämlich steigende Mengen von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure in sehr verdünnten Lösungen neutralisierten,

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1896) 35, 170—183.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 241 f.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 12, 130 f.

fanden sie, daß binnen 24 Stunden noch keine Ausscheidung von Baryumsulfat erfolgte, so lange die gebildete Salzmenge 4 mg auf 400 ccm Wasser nicht überstieg. Hieraus schlossen sie, daß 400 ccm Wasser genügen, etwa 4 mg Baryumsulfat in statu nascendi zu lösen, oder, was dasselbe ist, 1 Teil Baryumsulfat wird in statu nascendi von 100000 Teilen Wasser gelöst.

Eine „Löslichkeit in statu nascendi“ kennt nun die Chemie nicht. Unter „Löslichkeit des Baryumsulfates“ kann man einzig und allein nur eine Angabe über die Zusammensetzung derjenigen Lösung verstehen, welche bei der gegebenen Temperatur und in Berührung mit dem festen Salz mit diesem im Gleichgewicht steht. Von einer bestimmten Löslichkeit kann eben nur mit Bezug auf einen bestimmten Bodenkörper gesprochen werden.<sup>1</sup>

Dieser einzig logischen Definition entsprechen nun aber die Versuche von FRESSENIUS und HINTZ ganz und gar nicht, die Autoren haben vielmehr einzig und allein nachgewiesen, daß 1 g Baryumsulfat in 100000 ccm Wasser 24 Stunden lang gelöst bleiben kann, ohne daß sichtbare Ausscheidung erfolgt. Hieraus auf die Löslichkeit des Baryumsulfates zu schließen, ist ebenso unzulässig, wie es falsch wäre, aus dem oft recht langen Bestände übersättigter Lösungen von Natriumhyposulfit z. B. die Löslichkeit dieses Salzes abzuleiten.

Es steht also einstweilen nichts im Wege, die fragliche FRESSENIUS-HINTZ'sche Lösung als eine in Bezug auf Baryumsulfat als Bodenkörper übersättigte anzusehen. Daß diese Lösung sich nicht so augenfällig als übersättigte zu erkennen giebt, wie z. B. die des Natriumhyposulfits, liegt an ihrer außerordentlichen Verdünnung. Die Lösung enthält erst auf 1300000 Mol. Wasser 1 Mol. Baryumsulfat,<sup>2</sup> infolgedessen wird das für die Ausbildung des ersten Kristallkeimes erforderliche Zusammentreffen einiger Baryumsulfatmoleküle in der günstigen Lage nicht leicht und relativ spät eintreten, so daß der Zustand der Übersättigung sehr lange bestehen bleiben kann.<sup>3</sup> Ist nun durch einen glücklichen Zufall doch irgendwo

<sup>1</sup> Vergl. z. B. OSTWALD'S „Grundriss“, S. 149—150.

<sup>2</sup> Assoziation und Ionisation sind hier unberücksichtigt geblieben. That- sächlich ist die Lösung in Bezug auf nicht ionisiertes Baryumsulfat noch sehr viel verdünnter.

<sup>3</sup> Hiernach muß eine Substanz unter sonst gleichen Umständen um so leichter relativ stark übersättigte Lösungen geben, und diese Lösungen müssen

ein Krystallkeim entstanden, so kann derselbe, namentlich wenn die Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, nur äußerst langsam wachsen,<sup>1</sup> denn wegen der relativ großen Abstände der gelösten Salzmoleküle können diese nur relativ spärlich durch Diffusion in die Anziehungssphäre der Krystallkeime gelangen. Die bei der Krystallisation konzentrierterer Lösungen eine so wichtige Rolle spielenden, die Bildung der Krystalle so sehr beschleunigenden Strömungen können hier nicht in Betracht kommen, weil weder die Wärmetönung des Krystallisationsvorganges im Vergleich zu der großen Menge des Lösungswassers nennenswert, noch auch das Volumengewicht der gesättigten und der übersättigten Lösung praktisch verschieden ist.

Wie außerordentlich langsam selbst bei relativ starker Übersättigung die Ausscheidung von Baryumsulfat erfolgt, zeigen einige Versuche der Autoren selbst. Bei No. 7 der Tabelle I (Seite 173) waren 8 mg Baryumsulfat in 400 ccm Wasser erzeugt, die Lösung war also in Bezug auf „Baryumsulfat in statu nascendi“ auch nach Ansicht der Verf. um das Doppelte übersättigt,<sup>2</sup> und doch konnten sie erst nach 4 Stunden eine „kaum bemerkbare Opalescenz“ wahrnehmen, und nach 24 Stunden war erst ein „sehr geringer Niederschlag“ ausgefallen.

Die Überzeugung, daß ihre Lösung mit 4 mg Baryumsulfat in 400 ccm Wasser übersättigt war, hätte sich den Autoren schon aufdrängen müssen, wenn sie ihre in Tabelle I zusammengestellten Resultate kritisch durchmustert hätten. Um dies zu zeigen, muß ich hier drei der Versuche (No. 4, 7 und 8) wiedergeben:

-----  
um so beständiger sein, je schwerer löslich die Substanz ist. OSTWALD („Grundlagen“, S. 70) kommt zum entgegengesetzten Schluß — ich glaube jedoch nur scheinbar; denn er bemißt wohl den Grad der Übersättigung nach der Masse des Salzes, welche die übersättigte Lösung mehr enthält, als die gesättigte Lösung, während mir das Verhältnis der Substanzmengen in der übersättigten und in der gesättigten Lösung für den Grad der Übersättigung ausschlaggebend zu sein scheint. Von relativ gleich stark übersättigten Lösungen von Baryum- und Strontiumsulfat dürfte deshalb die erstere die haltbarere sein, trotzdem das Baryumsalz die weit schwerer lösliche Substanz ist.

<sup>1</sup> Vergl. z. B. W. OSTWALD'S „Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie“, S. 69 f.

<sup>2</sup> Thatsächlich war sie in Bezug auf Baryumsulfat als Bodenkörper mehr als achtfach übersättigt!

No.	In 400 ccm H <sub>2</sub> O erzeugtes BaSO <sub>4</sub>	Beschaffenheit der Lösung nach 24 Stunden	In 200 ccm des Filtrates erzeugte	
			1 ccm BaCl <sub>2</sub> - Lösung (1:10)	1 ccm verdünnte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:5)
4	4	Klar	Nach 2 Minuten beginnende Trü- bung	Nach 1/2 Minute deutlich ge- trübt
7	8	Niederschlag	Nach 3 Minuten beginnende Trü- bung	Nach 1 Minute beginnende Trübung
8	10	Niederschlag	Nach 4 Minuten beginnende Trü- bung	Nach 1 Minute beginnende Trübung

Diese Versuche mit kleinen Zusätzen von Baryumchlorid oder von Schwefelsäure zeigen übereinstimmend, daß die Lösung des Versuches No. 4 die konzentrierteste ist, denn hier entstand jedesmal auf Zusatz der gleichen Menge des fraglichen Reagenzes der Niederschlag am raschesten. Da nun die Filtrate von No. 7 und 8 zum wenigsten gesättigt sein müssen, weil sie sonst unmöglich hätten Niederschläge absetzen können, so muß notwendig die konzentriertere Lösung No. 4 übersättigt gewesen sein.

Interessant ist, daß das Filtrat von No. 8 sich schließlich als die verdünnteste Lösung erwies. Hier war am meisten Baryumsulfat ausgefallen und die größere Anzahl der entstandenen Kristallkeime hatte deshalb auch die in allen Lösungen anfangs vorhandene Übersättigung am weitgehendsten aufgehoben.

Es erscheint sonderbar, daß die Autoren aus diesen doch augenfälligen und sorgfältig gebuchten Beziehungen, die übrigens nicht ganz unbeachtet blieben,<sup>1</sup> nicht die richtigen, so nahe liegenden Schlüsse zogen.

Um nun noch direkt den Beweis zu erbringen, daß die FRESSENIUS-HINTZ'sche Lösung, welche in 400 ccm 4 mg durch Neutralisation von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure entstandenes Baryumsulfat enthielt, in Bezug auf dieses Salz wirklich übersättigt ist, stellte ich die folgenden Versuche an:

In 400 ccm Wasser<sup>2</sup> wurde durch Vermischen höchst sorgfältig

<sup>1</sup> Cf. „Schlußfolgerung 4“ auf S. 180.

<sup>2</sup> Das Wasser war das gewöhnliche destillierte Wasser des chemischen Instituts. Ich verwendete absichtlich nicht das sorgfältig gereinigte Wasser,

titrierter<sup>1</sup> Lösungen von Baryumhydroxyd und Schwefelsäure 0.0040 g Baryumsulfat erzeugt. Die Lösung blieb vollständig klar, wie nach den Angaben von FRESSENIUS und HINTZ nicht anders zu erwarten war.

Die Leitfähigkeit<sup>2</sup> dieser Lösung betrug nun unmittelbar nach der Herstellung 0.000085.<sup>3</sup> Die Temperatur war hier, wie bei allen späteren Messungen 18.3°, also Zimmertemperatur.

Nach einer Stunde war die Lösung noch vollständig klar<sup>4</sup> und die Leitfähigkeit dem entsprechend unverändert 0.000085, es war also noch keine Spur Baryumsulfat auskristallisiert.

Zu einem anderen Teile der Lösung wurde unmittelbar nach der Herstellung etwas ganz reines Baryumsulfat gegeben. Letzteres war durch Fällen einer verdünnten Lösung von reinem Baryumhydroxyd mit etwas überschüssiger, reiner, verdünnter Schwefelsäure gewonnen und 5 Tage lang ununterbrochen mit Wasser durch abwechselndes Dekantieren und Filtrieren ausgewaschen. Die absolute Reinheit des Präparates folgt daraus, daß die Leitfähigkeit des Filtrates während der letzten beiden Tage unverändert blieb. Während der ersten drei Tage jedoch nahm sie ständig langsam ab, ein Beweis, wie hartnäckig das gefällte Baryumsulfat Schwefelsäure zurückhält.

Die Leitfähigkeit der FRESSENIUS-HINTZ'schen Lösung, welche ursprünglich gleich 0.000085<sup>3</sup> gewesen war, fiel nun unmittelbar nach dem Aufschlänmen des Baryumsulfats in ihr

-----  
wie es für Leitfähigkeitsbestimmungen sonst benutzt wird, weil ich möglichst die Versuchsbedingungen von FRESSENIUS und HINTZ inne halten wollte. — Die verwendeten Glasgefäße waren sämtlich aus Jenaer Geräteglas gefertigt und vor dem Gebrauch mit Wasserdampf ausgeblasen.

<sup>1</sup> Die Schwefelsäure wurde dem sehr empfehlenswerten Vorschlage RIMBACH's entsprechend gegen Borax, das Baryumhydroxyd gegen die Schwefelsäure gestellt (vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1893] 26, 171).

<sup>2</sup> Für die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden blaue Platinelektroden angewendet, weil platinierete Elektroden vielleicht durch Adsorption die Konzentration der Lösung verändert hätten. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde vollständig in Abzug gebracht, wie das bei Neutralsalzlösungen geboten erscheint (vergl. W. OSTWALD, *Hand- und Hilfsbuch*, S. 280).

<sup>3</sup> In willkürlichen Einheiten.

<sup>4</sup> Auch nach 14tägigem Stehen konnte noch keine Ausscheidung wahrgenommen werden.

		auf 0.000055,
nach	1 Minute	auf 0.000035,
	„ 2 Minuten	auf 0.000030,
	„ 3 „	auf 0.000026,
	„ 5 „	auf 0.000023,
	„ 10 „	auf 0.000020,
	„ 15 „	auf 0.000020.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zeigt, daß die Leitfähigkeit der FRESSENIUS-HINTZ'schen Lösung nach dem Aufschlännen von Baryumsulfat in ihr anfangs jäh abfällt, bald jedoch verlangsamt sich die Abnahme beträchtlich und schon nach 10 Minuten ist Konstanz eingetreten. Die fragliche Lösung ist demnach hochgradig übersättigt, deshalb erfolgt anfangs durch die Berührung mit dem festen Baryumsulfat eine sehr rasche Krystallisation, der natürlich ein proportionaler<sup>1</sup> Rückgang der Leitfähigkeit parallel läuft. Nach 10 Minuten<sup>2</sup> ist die Übersättigung aufgehoben und die dann konstante Leitfähigkeit von 0.000020 muß der wirklichen Löslichkeit des Baryumsulfates entsprechen. Wenn das richtig ist, so muß auch dieselbe Leitfähigkeit erreicht werden durch Lösen von Baryumsulfat in Wasser. Das ist auch in der That der Fall. Das Wasser sättigt sich übrigens mit einigermaßen beträchtlichen Mengen aufgeschlännten Baryumsulfates so rasch, daß das Anwachsen der Leitfähigkeit kaum verfolgt werden kann.<sup>3</sup>

Ich beobachtete die Leitfähigkeit unmittelbar nach Zusatz des Salzes zum Wasser zu 0.000018; nach 5 Minuten zu 0.000020 und nach 10 Minuten unverändert 0.000020.

Es ist also, wie garnicht anders zu erwarten, für die schließliche Konzentration der gesättigten Lösung von Baryumsulfat gleichgültig, ob man ausgeht von reinem Wasser, das man mit festem Baryumsulfat sättigt, oder ob man durch Synthese von Baryumsulfat in reinem Wasser übersättigte Lösungen herstellt und dann den Überschuss des Salzes durch Einleitung der Krystallisation entfernt. Eine „Löslichkeit in statu nascendi“ giebt es eben nicht.

<sup>1</sup> Proportional, weil bei der außerordentlichen Verdünnung die Ionisation praktisch vollständig ist.

<sup>2</sup> Die Zeit hängt natürlich von verschiedenen Umständen ab.

<sup>3</sup> Trotz der großen Schwerlöslichkeit des Salzes. Andererseits lösen sich Substanzen oft zwar sehr langsam, aber schließlich doch sehr reichlich.



Aus meinen Versuchszahlen läßt sich nun auch die eigentliche Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser ableiten.

Die Leitfähigkeit der übersättigten FRESSENIUS-HINTZ'schen Lösung, welche 0.0040 g Baryumsulfat in 400 ccm enthält, ist 0.000085; die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ist 0.000020. Da nun für diese außerordentlichen Verdünnungen die Leitfähigkeiten proportional den Konzentrationen sind, so ist für 18.3° die Konzentration der gesättigten Baryumsulfatlösung gleich  $0.0040 \frac{0.000020}{0.000085}$  deg in 400 ccm oder die

$$\text{Löslichkeit} = \frac{0.0040}{400} \cdot \frac{0.000020}{0.000085} = 1 : 425000.$$

Dieses Ergebnis bestätigt, obwohl es auf ganz anderer Grundlage gewonnen wurde, vollständig die oben zitierten Angaben von KOHLRAUSCH, ROSE und HOLLEMANN über den Gegenstand.

Ein weiterer, größerer Teil der Publikation von FRESSENIUS und HINTZ beschäftigt sich mit dem **Einfluss, welchen verschiedene Salze und Säuren auf die Löslichkeit des Baryumsulfates ausüben**. Es soll nun hier nur noch kurz gezeigt werden, daß die von den Autoren erhaltenen Resultate nicht nur qualitativ, sondern bis zum gewissen Grade, so weit es die Genauigkeit der Angaben erlaubt, auch quantitativ bei Anwendung bekannter Lehren verständlich werden und durchaus nichts „Eigentümliches“ an sich haben.

Die zweite „Schlußfolgerung“ aus Versuchsreihe I lautet: „Die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser wird aufs Wesentlichste vermindert, wenn das Wasser Chlorbaryum oder freie Schwefelsäure enthält, denn bei Anwendung derselben erfordern 0.5 mg etwas mehr als 200000 Teile Wasser zur Lösung, entsprechend dem etwaigen Verhältnisse 1 : 400000.“

Daß die Löslichkeit des Baryumsulfates durch Baryumchlorid oder Schwefelsäure verringert wird, ist selbstverständlich, da beide Substanzen zur Bildung von Ionen Veranlassung geben, die auch aus dem Baryumsulfat entstehen<sup>1</sup> und Komplikationen durch Bildung komplexer Salze oder dergleichen nicht auftreten. Die An-

<sup>1</sup> Vergl. z. B. W. NERNST, „*Theoretische Chemie*“, S. 421 ff., und W. OSTWALD'S „*Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*“ das Kapitel: „*Das Löslichkeitsprodukt*“, S. 70 ff.

gabe über das Löslichkeitsverhältnis 1:400000 ist gänzlich wertlos, denn einmal ist — gerade wie bei der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser — überhaupt keine exakte Löslichkeitsbestimmung ausgeführt worden, weiter aber läßt sich eine so allgemeine Angabe auch garnicht machen, da ja der Einfluß des Baryumchlorides und der Schwefelsäure auf die Löslichkeit des Baryumsulfates in hohem Grade und in bekannter Weise von der Konzentration dieser Zusätze abhängt.<sup>1</sup>

Die nächste der Schlusfolgerungen, No. 3, lautet: „Ein Zusatz von Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser in noch etwas höherem Grade als ein solcher von Chlorbaryum, denn die in gleichen Wasserlösungen schwefelsauren Baryts gebildeten Trübungen treten durch Schwefelsäure rascher und deutlicher ein als durch Chlorbaryum.“

Diese Schlusfolgerung erscheint in sehr eigentümlichem Lichte, wenn man die Versuche ansieht, aus deren Ergebnissen sie gezogen wurde. Es wurde nämlich sonderbarer Weise immer verglichen die Wirkung von 1 ccm Chlorbaryumlösung (1:10) mit der Wirkung von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5). Das Äquivalentverhältnis dieser Mengen Chlorbaryum und Schwefelsäure ist aber sehr nahe gleich 1 zu 4, so daß die Autoren immer die Wirkung von 1 Äquivalent Chlorbaryum mit der Wirkung von 4 Äquivalenten Schwefelsäure verglichen haben! Und auf derartige Vergleiche sind die quantitativen Angaben gestützt. Die Theorie läßt bekanntlich vorhersehen, daß vergleichbare, d. h. äquivalente Mengen Schwefelsäure und Chlorbaryum gleich wirken, so lange es sich um genügend verdünnte Lösungen handelt.

Die Versuchsreihe II beschäftigt sich mit der Löslichkeit des Baryumsulfates in ziemlich konzentrierten (6.7—10 %) Chlorammoniumlösungen, und mit dem Einfluß von Zusätzen von Chlorbaryum und von Schwefelsäure, die aber auch hier wieder, wie oben, in nicht vergleichbaren Mengen zugegeben wurden.

Zunächst erweist sich das Baryumsulfat bei Gegenwart der recht beträchtlichen Mengen Chlorammonium weit löslicher als in reinem Wasser. Es ist das eine Folge davon, daß die Ionen des sich zunächst auflösenden Baryumsulfates,  $Ba^{++}$  und  $SO_4^{--}$ , zum großen Teil dadurch verschwinden, daß sie mit den in großer Konzen-

<sup>1</sup> Siehe NERNST'S „*Theoretische Chemie*“ und OSTWALD'S „*Grundlagen*“, I. c.

tration vorhandenen Ionen des Chlorammoniums zu den für die Löslichkeit des Baryumsulfates bedeutungslosen Ionen  $\text{BaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  zusammentreten. Das „Löslichkeitsprodukt“  $\text{Ba} \times \text{SO}_4$  geht dadurch weit unter seinen für die Löslichkeit des Baryumsulfates normalen Wert hinunter, so daß immer neue Mengen Baryumsulfat unter Ionenbildung in Lösung gehen können, bis jenes Produkt erreicht ist.<sup>1</sup> Daß auch hier Zusatz von Baryumchlorid und Schwefelsäure hindernd wirken, ist selbstverständlich, daß letzteres Salz aber relativ weniger wirksam ist, liegt daran, daß bei ihm die Ausbildung des allein Ausschlag gebenden Ions  $\text{Ba}^{++}$  in der konz. Chlorammoniumlösung besonders erschwert wird.

Die Versuchsreihe III lieferte das zu erwartende Resultat, daß verdünntere Chlorammoniumlösungen dieselben Erscheinungen zeigen, wie konzentriertere, nur entsprechend abgeschwächt. Die von den Autoren angeführten Zahlen für die Löslichkeit sind aus den mehrerwähnten Gründen hier, wie überhaupt, zu fehlerhaft, um sie für Rechnungen verwerten zu können.

Aus Versuchsreihe IV ergab sich, daß Chlornatrium die Löslichkeit des Baryumsulfates für sich allein und auch bei Gegenwart von Baryumchlorid oder Schwefelsäure in ganz demselben Sinne beeinflusst wie Chlorammonium. Das war nicht anders zu erwarten. Daß eine 2.3 %ige Chlornatriumlösung etwas weniger lösend wirken würde, als eine 2.3 %ige Chlorammoniumlösung, war vorauszusehen, da das Chlornatrium das größere Äquivalentgewicht besitzt. In Betreff der „Thatsache, daß muriatische Mineralwasser nicht selten gelösten schwefelsauren Baryt enthalten“ (S. 122), kann u. a. auf das Schlußkapitel von W. OSTWALD's „Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie“ verwiesen werden.

Die Versuchsreihe V beschäftigt sich mit der Löslichkeit des Baryumsulfates für sich allein und bei Gegenwart von Baryumchlorid resp. Schwefelsäure in 8–10 %iger Salpetersäure.

Da eine so starke Salpetersäure Wasserstoffionen in sehr großer Konzentration enthält, so werden die durch Auflösen von Baryumsulfat in die Säure eingeführten  $\text{SO}_4$ -Ionen zum großen Teil in das mit einer relativ geringen Ionisationstension ausgestattete  $\text{HSO}_4$ -Ion übergeführt, wodurch natürlich die Löslichkeit

<sup>1</sup> Von der kleinen Änderung der Natur des Lösungsmittels kann wohl abgesehen werden.

des Baryumsulfates bedeutend gesteigert wird. Die geringe Konzentration der  $\text{SO}_4$ -Ionen ermöglicht es deshalb auch, relativ viel Baryumchlorid einzuführen, ehe Abscheidung von Baryumsulfat erfolgt. Wenn der eine Faktor des „Löslichkeitsproduktes“ sehr klein wird, muß der andere eben sehr groß gemacht werden, damit das Löslichkeitsprodukt selbst wieder seinen normalen, für das Baryumsulfat charakteristischen Wert erreicht.

Die Konzentration der  $\text{Ba}^{++}$ -Ionen wird zwar in der Salpetersäure auch durch Entstehung von  $\text{BaNO}_3$ -Ionen zurückgedrängt, aber doch nicht in dem Maße als die der  $\text{SO}_4$ -Ionen, weil die Ionisationstension der Gruppe  $\text{BaNO}_3$  weit größer ist als die der Gruppe  $\text{HSO}_4$ ; deshalb ist auch die Lösung gegen Zuführung von  $\text{SO}_4$  empfindlicher als gegen Zuführung von  $\text{Ba}^{++}$ .

Die letzte Versuchsreihe VI unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß die Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt ist. Sie bietet nichts wesentlich Neues.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Angaben von R. FRESSENIUS und E. HINTZ über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser unrichtig sind, während sich die älteren Angaben von FR. KOHLRAUSCH, FR. ROSE und F. HOLLEMANN über denselben Gegenstand vollkommen bestätigten.

2. Es erscheint geboten, auch den Resultaten von R. FRESSENIUS und E. HINTZ über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Wasser bei Gegenwart anderer Salze und Säuren nur qualitativen Wert beizulegen.

3. Die Beobachtungen über die Löslichkeit des Baryumsulfates in Lösungen von Salzen und Säuren bieten durchaus nichts Eigentümliches, sie sind vielmehr in voller Übereinstimmung mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes und der wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten.

4. Auch bei der Bearbeitung relativ einfacher Probleme der analytischen und anorganischen Chemie ist es durchaus erforderlich, die Errungenschaften der modernen allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie zu berücksichtigen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vergl. weiter auch die Arbeit „Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung“ (*Diese Zeitschr.* 11, 165–174).

Dafs letzteres schon beim Laboratoriumunterricht in der analytischen Chemie mit bestem Erfolge geschehen kann, kann der Schreiber dieses aus eigener Erfahrung<sup>1</sup> bezeugen. Es dürfte dies der sicherste und wohl auch der einzige Weg sein, an Stelle von mechanischen und immer im Dunkeln tappenden Arbeitern selbstständig denkende, zielbewufste Analytiker heranzubilden.

---

<sup>1</sup> Vergl. hierzu das Referat über W. OSTWALD'S „*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*“ (*Jahrb. d. Chemie* (1894), S. 69, Schlufsatz). Das dort geäußerte Bedenken dürfte doch lediglich ein theoretisches sein, indem diesbezügliche Versuche wohl nicht angestellt wurden.

*Marburg a. L., Chemisches Laboratorium, den 6. Mai 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1896.

## Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid.

Von

RICHARD LORENZ.

In meiner Arbeit „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens“<sup>1</sup> habe ich bereits eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die zur Ermittlung der Zersetzungsspannung des geschmolzenen Zinkchlorids dienten. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten, welche sich der Ermittlung dieser Größe an geschmolzenen Elektrolyten entgegenstellten, konnten damals feinere Methoden nicht in Anwendung gebracht werden, vielmehr war es schon von Vorteil, eine annähernde Schätzung zu erlangen. Es ist mir nun gelungen, den fraglichen Wert genauer zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde reines, aus Zink und Salzsäure durch Abdampfen und Schmelzen erhaltenes Zinkchlorid in einem Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen. Das Probierröhrchen war in einer Klammer gegen die Ebene des Tisches unter einem Winkel von 45° geneigt, angebracht.

Das Röhrchen wurde in passender Weise mittels 1 oder 2 Bunsenflammen erwärmt. Nachdem der Inhalt des Röhrchens infolge des immer noch in dem Chlorzink vorhandenen Wassers nicht mehr schäumte, wurden vier dünne Kohlenstifte als Elektroden in den Elektrolyten eingesenkt. Dieselben waren in einem für diesen Zweck angefertigten Elektrodenhalter so montiert, daß die zwei oberen Stifte und ebenso die beiden unteren untereinander parallel geschaltet waren. Es bildeten nun die beiden oberen Stifte die Anode, die unteren die Kathode.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 78.

<sup>2</sup> Eine derartige Versuchsanordnung ist bereits in der citierten Arbeit erwähnt und im Querschnitt (Fig. 3) abgebildet.

Während der Elektrolyse steigen die Chlorblasen vermöge der Schiefelage der Elektroden auf beiden Seiten und zwischen denselben rasch in die Höhe und an dem oberen Teile des Probierröhrchens in kontinuierlichem Strome an die Oberfläche. Das Zink tropft von den Kathoden in Form sehr kleiner Kugelchen nach abwärts und rinnt an der unteren Wandung des Probierröhrchens zwischen den Kohlenstäben herab, um sich dann in der Spitze des Röhrchens anzusammeln.

Um die Zersetzungsspannung zu bestimmen, war die Einrichtung so getroffen, daß Ströme aus drei Schaltungssystemen in rasch auszuwechselnder Weise dem Elektrolyten zugeführt werden konnten.

Erstens: ein starker Strom (72 Volt), von der Akkulatorenanlage des Instituts herrührend, der den Zweck hatte, eine schnelle und starke Elektrolyse des eingegebenen Chlorzinks herbeizuführen. Dieser Strom ermöglichte es, den Elektrolyten verhältnismäßig rasch in die verschiedenen Stadien, die er während der Elektrolyse erleidet, nacheinander überzuführen. Letztere sind bereits in der erwähnten Arbeit angeführt. Es ist dort nachgewiesen, daß sich Chlorzink niemals durch bloßes Schmelzen völlig entwässern läßt, daß vielmehr die letzten Spuren von Wasser erst durch Elektrolyse ausgetrieben werden können. Ferner ist erwähnt, daß, ehe aus dem Elektrolyten reines Zink sich abscheidet, zunächst die verunreinigenden Metalle, insbesondere also Blei durch Elektrolyse entfernt werden. Hieraus ergibt sich, daß, ehe die Messung der Zersetzungsspannung vorgenommen wird, die elektrolytische Reinigung der geschmolzenen Elektrolyten nach den verschiedenen Richtungen hin wichtig ist, da man erst während der Elektrolyse ein wirklich ein wandfreies Präparat von Chlorzink erhält. Andererseits war es möglich, die Zersetzungsspannungen während dieser verschiedenen Stadien zu verfolgen.

Der zweite Stromkreis, in welchem das Röhrchen eingeschaltet werden konnte, ermöglichte es die Elektrolyse unter variabler Klemmenspannung am Bade auszuführen. Als Stromquelle diente eine Thermosäule, welche durch einen auf einer langen Latte aufgespannten Konstantendraht von passendem Widerstande kurz geschlossen war. Durch eine auf dem Konstantendraht verschiebbare Klemme war es möglich, von dieser und dem einen Ende des Drahtes eine variable Spannung abzuzweigen. Dieser Stromkreis durchlief dann

ein Ampèremeter und den Elektrolyten. Die Spannung wurde an den Klemmen des Bades durch ein Voltmeter gemessen. In den folgenden Tabellen sind  $E$  und  $i$  die Angaben dieser beiden Instrumente. Gleichzeitig konnte der Gang der Elektrolyse an den Elektroden sehr genau beobachtet werden, er ist in den „Bemerkungen“ notiert.

Der dritte Strom, welcher durch den Elektrolyten zirkulieren konnte, war ein von einem Induktorium hervorgebrachter Wechselstrom, mit Hilfe dessen der Widerstand des Elektrolyten ermittelt werden konnte. Es geschah dies mittels WHEATSTONE'schen Brücke unter Anwendung des Telephons. In den folgenden Tabellen sind die so ermittelten Daten mit  $w$  bezeichnet.

Die Zersetzungsspannung  $\epsilon$  berechnet sich hieraus nach der Formel

$$\epsilon = E' - iw.$$

Anbei einige Messungen und ihre Resultate.

$E$	$i$	$w$	Bemerkung	$\epsilon$ in Volt
0.85	0.03	1.8	Keine deutliche Elektrolyse	0.8
1.00	0.04	1.8	„ „ „	0.93
1.50	0.09	1.8	„ „ „	1.34
1.75	0.15	1.8	Die Elektrolyse beginnt	1.48
2.00	0.29	1.8		1.48
2.15	0.36	1.8	Zink- und Chlorabscheidung in vollem Gange	1.50

Es beziehen sich die voranstehenden Messungen auf einen Elektrolyten, der mittels des starken Stromes zunächst eine Zeit lang elektrolysiert worden war. Doch befand sich derselbe noch nicht völlig über die Anfangsstadien hinaus. Die Entwässerung war zwar möglichst vollkommen, aber noch nicht total beendet. Das (wenige) vorhandene Blei ist vielleicht noch nicht abgeschieden gewesen. Dementsprechend ist der Zersetzungspunkt noch nicht scharf erkennbar. Bei  $E' = 0.85$  gehen bereits 0.03 Amp. durch den Elektrolyten, ohne allerdings deutliche Erscheinungen bezüglich der Zinkabscheidung darin hervorzurufen.

Der Zersetzungspunkt liegt hiernach bei 1.48—1.50 Volt.



Es wurde nun der Elektrolyt abermals anhaltend mit dem starken Strome behandelt und nach einiger Zeit wiederum eine Messung vorgenommen.

$E$	$i$	$w$	Bemerkung	$\epsilon$ in Volt
0.85	0.02	1.7	Keine sichtbare Zersetzung	0.81
1.00	0.03	1.7	" " "	0.95
1.25	0.04	1.7	" " "	1.18
1.50	0.08	1.7	" " "	1.36
1.75	0.14	1.7	Die Elektrolyse beginnt	1.51
2.00	0.28	1.7	Zink- und Chlorabscheidung in vollem Gange	1.52
2.20	0.38	1.7	" " " " " "	1.55

Wie man sieht, hat der Widerstand des Elektrolyten noch ein wenig abgenommen und außerdem tritt der Zersetzungspunkt schon viel schärfer in Erscheinung.

Er befindet sich hiernach bei ca. 1.5 Volt.

Der Elektrolyt wurde nun abermals anhaltend mittels des starken Stromes behandelt, so daß jetzt jede Spur einer Gasentwicklung an der Kathode verschwand, und das ausfallende Metall ganz sicher aus chemisch reinem Zink bestand. Die Resultate der nunmehrigen Messungen sind:

$E$	$i$	$w$	Bemerkung	$\epsilon$ in Volt
0.85	0.00	1.7	Keine Zersetzung	—
1.00	0.00	1.7	" "	—
1.25	0.04	1.7	Schwache Zersetzung	1.18
1.50	0.04	1.7	" "	1.43
1.75	0.15	1.7	Deutliche Zersetzung	1.49
2.00	0.30	1.7	" "	1.49
2.20	0.41	1.7	Lebhafte Zersetzung	1.50

Der Widerstand des Bades ist unverändert geblieben. Der Zersetzungspunkt des Salzes (mitten aus seiner völlig normalen Elektrolyse herausgegriffen), zeigt sich jetzt mit **sehr bedeutender Präzision**. Die Stromstärke ist dementsprechend bei den niedrigeren

Badspannungen völlig auf Null gesunken. Die Zersetzungsspannung beträgt hiernach 1.49—1.50 Volt.

Entsprechend den voranstehenden Daten wird man die Zersetzungsspannung des geschmolzenen reinen Chlorzinks auf 1.5 Volt festsetzen können. Aus den Wärmetönungen berechnet sie sich theoretisch zu 2.1 Volt,<sup>1</sup> doch ist zu bemerken, daß die Temperatur, bei welcher thatsächlich gemessen wurde, zwischen dem Schmelzpunkt des Zinks (419°) und dem Siedepunkt des Chlorzinks (730°) bei ca. 500—600° liegt.

<sup>1</sup> AHRENS, *Elektrochemie* (Leipzig 1896), S. 250.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie, März 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1896.



## Über Verbindungen der niedrigen Molybdänoxyde und -sulfide mit Ammoniak und mit Cyankalium.

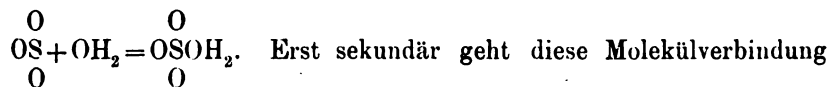
Von

K. VON DER HEIDE und K. A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Im IX. Bande dieser Zeitschrift<sup>1</sup> hat ALFRED WERNER seine Anschauungen über die Konstitution unorganischer Verbindungen auf eine Reihe von Fällen ausgedehnt, deren einheitliche Zusammenfassung unter die Valenztheorie nicht möglich erschien. So führte er die Bildung der Säurehydrate aus Anhydrid und Wasser, der Sauerstoffsalze aus Metalloxyden und Säureanhydrid auf dieselbe Ursache zurück wie die Entstehung der Halogendoppelsalze, der Alkoholätherbenzol- und Ammoniakdoppelverbindungen.

In all diesen Fällen, die man früher teils als eigentlich chemische oder Atomverbindungen, teils als Molekularverbindungen betrachtete und so unnatürlicher Weise von einander trennte, wird nach WERNER die Vereinigung bewirkt durch das Bestreben der Elementar-atome, den angrenzenden Raum in gesetzmäßiger Weise durch andere Atome, Gruppen oder Moleküle auszufüllen. So erklärt sich die Bildung der Schwefelsäure aus dem Anhydrid und Wasser durch das Bestreben des Schwefelatoms, die in der Ebene noch freie vierte Koordinationsstelle besetzt zu haben nach dem Schema:



in eine Valenzverbindung  $\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{S} - \text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  über, wobei die Zweiwertigkeit

<sup>1</sup> l. c. Seite 382.

des Sauerstoffatoms sowie die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms die zweite Phase der Reaktion ermöglicht.

Ganz in derselben Weise wie hier die Bildung der Schwefelsäure aus dem Anhydrid und Wasser erklärt WERNER die Bildung der Sauerstoffsalze aus Säureanhydrid und Metalloxyd.

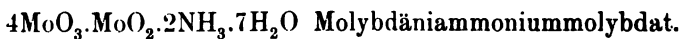
Ist durch die Natur der sich vereinigenden Moleküle die sekundäre Umlagerung in Valenzverbindungen nicht möglich, so bleibt das primäre, dem Bestreben der Raumerfüllung entsprossene Produkt das, was man früher gewöhnlich als Molekülverbindung bezeichnete. Hierher gehören z. B. die Halogendoppelsalze, wie  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl}$ , und die Ätherverbindungen, wie  $\text{AlFl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Eine endgültige Kritik dieser vielseitigen Theorie wird, nach unserer Ansicht, zahlreicher Experimentalarbeiten bedürfen, doch können wir nach den im folgenden mitgeteilten Resultaten wohl sagen, daß die Anschauungen WERNER's zu erfolgreichen Versuchen anregen.

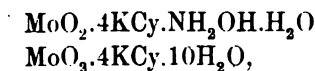
So schlossen wir, daß zur Zusammenlagerung die Verbindungen erster Ordnung, wie Oxyde, Sulfide, Cyanide etc., im allgemeinen um so besser befähigt sein werden, je weiter die Zahl der mit dem Metall verbundenen Sauerstoff-Schwefel-Chloratome von der die Grenze der Aufnahmefähigkeit bezeichnenden Koordinationszahl absteht.

Da nun ein ausgeprägter Basen- oder Säurecharakter der Einzelmoleküle die Eigentümlichkeit des primären Vereinigungsproduktes durch sekundäre Umlagerungen verändern konnte, so wählten wir für unsere hier mitzuteilenden Versuche die niederen Oxyde und Sulfide des Molybdäns, da diese gegenüber neutralen oder basischen Molekülen, wie Cyankalium oder Ammoniak, keine Säurewirkung äußern.

Wir stellten in unten zu besprechender Weise die folgenden Verbindungen dar:<sup>1</sup>



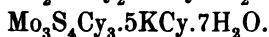
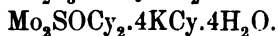
Ferner:



also Verbindungen von Molybdändioxyd mit Cyankalium, Wasser und Hydroxylamin.

<sup>1</sup> Die einschlägige Mitteilung PÉCHARD's (*Compt. rend.* [1894] 118, 804) wird an entsprechender Stelle berücksichtigt werden.

Vom Molybdändisulfid ausgehend erhielten wir:



#### Experimenteller Teil.

Zur Darstellung niederer Molybdänoxyde reduzierten wir Molybdänsäure in salzsaurer Lösung mit Zink und fällten mit Kalilauge das Hydrat des Molybdänsesquioxides. Liefs man dieses unter konz. wässerigen Ammoniak bei sehr vermindertem Luftzutritt monatelang stehen, so oxydierte sich zwar das Hydroxyd zu Dioxyd und schliesslich zu Molybdänsäure, doch konnten wir aufser Ammonmolybdat keine Ammoniakverbindung isolieren.

Unser Streben richtete sich nun darauf, in ammoniakalischer Lösung die Reduktion der Molybdänsäure auszuführen. Hierzu erwiesen sich als geeignet die beiden Basen Hydroxylamin und Hydrazin.

Setzt man zu einer Lösung von Ammoniummolybdat schwefelsaures Hydrazin und soviel Kalilauge, als zur Bindung der Schwefelsäure erforderlich ist, so entsteht alsbald ein blauer Niederschlag von  $\text{Mo}_3\text{O}_9\text{XH}_2\text{O}$ , der beim Erwärmen mit der überstehenden Flüssigkeit rasch in hydratisches Dioxyd übergeht, das sich an seiner rostbraunen, dem Eisenhydroxyd ähnlichen Farbe erkennen läfst.

Irgend eine krystallisierte Verbindung konnten wir indessen trotz mannichfacher Änderung der Mengenverhältnisse nicht darstellen. Erst die Anwendung von Hydroxylamin als Reduktionsmittel führte zu einem befriedigenden Resultate.

Gewöhnliches Ammonmolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  wurde mit der halben Gewichtsmenge salzsauren Hydroxylamins in wässriger Lösung (auf 1 Teil Ammonmolybdat 14 Teile Wasser) auf dem Wasserbade erhitzt. Sehr schnell trat eine rotgelbe Färbung ein und schon nach wenigen Minuten schied sich unter Gasentwicklung ein orangefarbener Niederschlag ab. Bald darauf ging wieder fast alles mit gelbgrüner Farbe in Lösung und nach weiterem  $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei ein Geruch nach Oxyden des Stickstoffes auftrat, wurde die nunmehr grünbraune Flüssigkeit rasch abfiltriert und unter Luftabschluss langsam erkalten gelassen. Nach einigen Stunden schieden sich dunkelrote 3—4 mm grosse

Krystalle ab. Nach dem Äußeren und nach dem optischen Verhalten gehören sie zum trigonalen System.

In Wasser löst sich die Substanz langsam auf mit rotgelber Farbe. Die Lösung ist auch in der Wärme ziemlich beständig.

FEHLING'sche Lösung wird langsam in der Kälte, rascher in der Hitze reduziert.

Kupfersulfat bewirkt eine schön blaugrüne Färbung.

Ammoniakalische Silberlösung wird zu Metall reduziert.

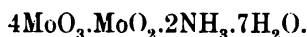
Merkuro- und Merkurisalze liefern fleischfarbene Niederschläge. Bleinitrat fällt gelblich-weiß.

Ferrosalz färbt dunkel, Ferrisalz verändert nicht.

Mit Rhodankalium tritt in saurer Lösung sofort intensive Rotfärbung ein, was das Vorliegen eines niederen Molybdänoxyds beweist. Verdünnte Säuren zersetzen langsam, Essigsäure überhaupt nicht.

Das Absorptionsspektrum in wässriger Lösung ist nicht sonderlich charakteristisch. Grün wird wenig absorbiert, blau fast ganz.

Die Analyse der auf Thon getrockneten Substanz führte auf die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	55.5 %	55.7 % *	55.1 %
N	3.2 %	2.9 %	2.7 %
NH <sub>3</sub>	3.9 %	3.9 %	
H	2.3 %	2.4 %	2.5 %

Der Molybdängehalt \* wurde ermittelt durch Oxydation mit Salpetersäure und darauffolgendes Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut. Das entstandene Molybdäntrioxyd wurde gewogen.

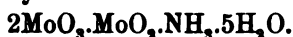
Bei der zweiten Analyse wurde in einem ROSE-Tiegel durch eingeleiteten Wasserstoff in heftiger Glühhitze zu Metall reduziert.

Das Ammoniak wurde durch Kalilauge in der Siedehitze ausgetrieben und in einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure aufgefangen. Die Stickstoffbestimmung geschah nach DUMAS. Da nun die durch Kalilauge freigemachte Ammoniakmenge dem Gesamtgehalte an Stickstoff entspricht, so läßt sich schließen, daß dieser wirklich als Ammoniak und nicht als Hydroxylamin vorliegt, denn letzteres zerfällt in heißer alkalischer Lösung teilweise in Stickstoff, Wasser und Ammoniak.

Um die Oxydationsstufe des Molybdäns festzustellen, wurde mit

$\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung titriert. Auf 96 Teile Molybdän wurden 49.1 Teile Jod verbraucht, was 3.0 Teilen Sauerstoff entspricht. Mit Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung titriert, verbrauchten 96 Teile Molybdän 2.8 Teile Sauerstoff, also etwas weniger. Immerhin ergibt sich aus beiden Daten, daß auf 5 Molybdänatome 1 Atom Sauerstoff aufgenommen wird, was mit der oben stehenden Formel übereinstimmt.

Eine ähnliche Verbindung hat RAMELSBERG<sup>1</sup> bei langem Stehen von in Salzsäure gelöstem Molybdändioxyd mit Ammonmolybdat als braune Krystallmasse erhalten, die in Wasser leicht löslich war und beim Erwärmen in Wasser, Ammoniak und blaues Molybdänoxyd zerfiel. Die Analyse führte zu der Formel:



Diese Substanz stimmt insofern mit der von uns erhaltenen überein, als beide Molybdänammoniummolybdate darstellen.

Am einfachsten faßt man unsere Verbindung als das Ammonsalz einer Säure auf, deren Anhydrid aus dem Zusammentritt von 4 Mol. Molybdäntrioxyd mit 1 Mol. Molybdändioxyd hervorgeht.

Nach WERNER kommen die komplizierteren Säuren, wie Di-, Tri- und Tetrachromsäure in der Weise zustande, daß die in 1 Mol. Chromtrioxyd freie Koordinationsstelle durch ein zweites Mol. derselben Art ausgefällt wird, das dann seinerseits wieder die Fähigkeit besitzt, diesen Vorgang zu wiederholen.

Nun leiten sich die Ammonmolybdate zumeist von solchen, oft recht komplizierten Säuren ab, wie  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{15}(\text{NH}_4)_2$  etc. und ferner scheinen die farbigen Oxyde, wie  $\text{Mo}_3\text{O}_9 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , Verbindungen von Molybdändioxyd mit dem Trioxyde zu sein, da sie beim Behandeln mit Alkalien in diese Substanzen zerfallen.

Demgemäß sehen wir unser Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Ammonmolybdat an als eine Verbindung von Trioxyd und Dioxyd zu einem Säureanhydrid, das sich dann in bekannter Weise mit Ammoniak und Wasser zu einem Ammonsalze vereinigt.

Andere Ammoniakderivate niederer Molybdänoxyde, etwa Analoga der Chromaminbasen darzustellen, gelang nicht. Vielleicht hindert das Bestreben der Molybdänoxyde und Chloride (z. B.  $\text{Mo}_3\text{Cl}_9$ )<sup>2</sup> sich zu komplizierteren Molekülen zusammenzulegen, den Eintritt von Ammoniakmolekülen in die erste Sphäre.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 127, 291.

<sup>2</sup> BLOMETRAND, Journ. pr. Chem. 77, 88; 82, 433.

In hervorragender Weise besitzen aber die niederen Oxyde und Sulfide des Molybdäns die Fähigkeit, sich mit Cyankalium zu vereinigen, wie dies schon PÉCHARD<sup>1</sup> gefunden hat. Wir werden auf seine Resultate an den geeigneten Orten zurückkommen und zunächst eine Verbindung von Molybdändioxyd mit Cyankalium und Hydroxylamin besprechen.

10 g käuflicher Molybdänsäure werden mit einem mäfsigen Überschufs über die zur Bildung des normalen Kaliummolybdats nötige Menge Kaliumhydroxyd versetzt und in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst. Hierauf giebt man eine konz. Lösung von 20 g 99<sup>o</sup>/<sub>100</sub>igem Cyankalium in Wasser zu und trägt in das Gemisch 5 g salzsaures Hydroxylamin ein. Sehr schnell tritt eine äufserst intensive gelbrote Färbung auf, und beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt eine langsame, aber stetige Stickstoffentwicklung, die unter zeitweisem Zusatz einiger Tropfen Kalilauge 2—3 Stunden lang im Gang gehalten wird. Während dieser Reaktion geht die Farbe der Lösung allmählich in ein schönes Rotviolett über. Wenn dieser Punkt erreicht ist, scheidet sich bei genügender Konzentration ein violetter Körper krystallinisch ab. Diesen trocknet man auf Thon, löst in wenig heifsem Wasser und filtriert in starke, kalte Kalilauge hinein.

Es fallen je nach der Stärke der Kalilauge entweder sofort kleine Schuppen aus oder es bilden sich im Verlaufe mehrerer Tage Krystalle, die eine Gröfse von 5 mm erreichen können. Die Ausbeute beträgt 4—6 g. Das auf porösem Thon getrocknete und mit Filtrierpapier geprefste Salz ergab bei der Analyse für



	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	21.9 %	21.9 %	21.5 %
K	35.5 %	35.5 %	34.9 %
C	10.9 %	10.6 %	11.2 %*
N	15.9 %	16.6 %	16.7 %
H	1.2 %	1.4 %	

Zur Molybdän- und Kaliumbestimmung wurde mit rauchender Salpetersäure oxydiert, der Säureüberschuß auf dem Wasserbade verjagt, die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und das Molybdän als Merkursalz gefällt. Nach dem vollständigen Ab-

<sup>1</sup> *Compt. rend.* (1894) 118, 804.



sitzen des Niederschlages wurde filtriert und ausgewaschen. Das Filter wurde getrocknet, der Niederschlag in einen Rose-Tiegel gebracht, das Filter verascht und die Asche mit dem Niederschlag vereinigt. Durch einige Tropfen Salpetersäure konnten beide in dichtere Form gebracht werden, so daß der eingeleitete Wasserstoffstrom keine Verluste durch Verstäuben verursachte. Nach 1stündigem heftigen Glühen im Wasserstoffgas wurde metallisches Molybdän gewogen.

Das Filtrat vom Merkuromolybdat wurde unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz geglüht, so daß das Kalium als Sulfat gewogen wurde.

Die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen im Rohre unter Zusatz von Bleichromat.

Zur Cyanbestimmung wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Silbernitrat auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert und der Niederschlag schliesslich mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Hierdurch wurde das mitabgeschiedene metallische Silber gelöst und das Cyansilber blieb als rein weisser Niederschlag zurück. Dieses wurde als metall. Silber zur Wägung gebracht und der mit \* bezeichnete Kohlenstoffgehalt hieraus berechnet.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach DUMAS. Da aber die Substanz bereits durch trockene Kohlensäure teilweise zersetzt wurde, so liess man zunächst Kohlensäure durch das Verbrennungsröhr streichen, bis die Luft vollständig verdrängt war, dann wurde die mit Bleichromat gemischte Substanz im Schiffchen rasch eingeführt und das Röhr wieder mit dem Kohlensäureapparat verbunden. Nach 2—3 Minuten war die eingedrungene Luftblase verdrängt und die Verbrennung konnte ausgeführt werden, ohne daß die Substanz durch langes Verweilen in einer Kohlensäureatmosphäre zersetzt war.

Der Nachweis des Hydroxylamins bot Schwierigkeiten. Die Destillation mit Natronlauge lieferte 1.9% Ammoniak = 1.5% Stickstoff. Läge aller Stickstoff, der nicht an Kohlenstoff als Cyan gebunden ist, als Ammoniak vor, so hätte uns die Destillation 3.9% Ammoniak liefern müssen. War der Stickstoff als Hydroxylamin vorhanden, so konnte bei der Destillation mit Natronlauge höchstens 1.4% Ammoniak übergehen, eine Zahl, die mit der gefundenen (1.5%) nahe übereinstimmt.

Die Krystalle sind, wie erwähnt, prächtig violett gefärbt und

gehören zum monoklinen System. Beobachtet wurden die Formen (100), (010), (101). Die wässrige Lösung ist rot gefärbt und zeigt eine charakteristische Absorption im Grün. Durch die Einwirkung der Luft entstehen allmählich gelbe Oxydationsprodukte. Aus der wässrigen Lösung fällt Alkohol amorphe Flocken, während Kalilauge den Körper krystallinisch abscheidet.

Verdünnte Säuren zersetzen unter intensiver Rotfärbung, während Cyanwasserstoff entweicht. Diese Färbung deutet auf das Vorliegen von Molybdändioxyd. Dementsprechend färbt auch Rhodankalium in schwach saurer Lösung prächtig rot.

Starke Reduktionsmittel zerstören leicht, so z. B. Zinnchlorür. Natriumamalgam und auch überschüssiges Hydroxylamin zersetzen ebenfalls.

Mercurosalze fällen schwarzbraun, Merkurisalze schmutzig gelblich weifs.

Bleinitrat giebt einen schön rötlichbraunen, Ferrosulfat einen schwarzen, Ferrichlorid einen grünlichen Niederschlag.

Gelbes Schwefelammon verändert in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung auf; durch Ansäuern wird dann Molybdäntrisulfid gefällt.

Da bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Alkalimolybdat und Cyankalium nicht nur dieses, sondern auch Hydroxylamin sich an das niedere Molybdänoxyd anlagerte, so suchten wir nach reduzierenden Mitteln, die sich nicht addieren konnten, um auf diese Weise Verbindungen darzustellen, die neben niederem Oxyd nur Cyankalium enthielten.

Zunächst liefsen wir auf eine mit Cyankalium versetzte Kaliummolybdatlösung 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>iges Natriumamalgam einwirken. Die Flüssigkeit färbte sich bald grün und zugleich trat ein Geruch nach Methylamin auf. Nach einigen Stunden schieden sich kleine, rötliche Krystalle ab, jedoch in sehr geringer Menge; ein erheblicher Teil blieb in der Flüssigkeit gelöst. Diese wurde vom Quecksilber abgossen und wiederholt mit starkem Alkohol ausgeschüttelt, um die überschüssige Natronlauge zu entfernen. Die in Alkohol nicht gelöste, schwer bewegliche Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und von dem suspendierten Schlamm abfiltriert. Das blau gefärbte Filtrat gab auf Zusatz von starker Kalilauge eine weitere Menge der roten Kryställchen.

Als wir aus den später mitzuteilenden Analysen ersehen hatten, dafs dem Körper ebenfalls Molybdändioxyd zu Grunde liege, liefsen

wir direkt auf dieses Oxyd Cyankalium einwirken. Am zweckmässigsten verfährt man folgendermassen:

25 g Molybdäntrioxyd werden mit 50 g Jodkalium und 200 g starker 33%iger Salzsäure versetzt. Schon in der Kälte tritt eine Fällung von grünlich-blauem Oxyd ein. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad und treibt schliesslich das abgeschiedene Jod mit Wasserdampf ab. Nach MAURO und DANESI<sup>1</sup> verläuft die Reaktion nach der Gleichung:  $\text{MoO}_3 + 2\text{HJ} = \text{MoO}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}$ . Hat schliesslich die Flüssigkeit eine an Dichromat erinnernde Farbe angenommen, so vertreibt man den grössten Teil der Salzsäure durch Einengen, neutralisiert mit Kali, wobei eine Zersetzung in Dioxydhydrat und Kaliummolybdat erfolgt, und giebt eine konzentrierte Lösung von 20 g 99%igem Cyankalium zu. Sobald die Farbe in ein prächtiges Blau umgeschlagen ist, versetzt man mit einem grossen Überschuss von Kalilauge. Fast augenblicklich scheiden sich rote Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Thon, nochmals in warmem Wasser gelöst und mit Kalilauge gefällt werden. Die Analyse des auf Thon getrockneten und zwischen Filterpapier gepressten Salzes führte auf die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:		
Mo	16.9 %	16.9 %	16.7 %	16.5 %
K	27.5 %	27.4 %	29.0 %	28.1 %
C	8.45 %	8.3 %	8.4 %	8.7 %
N	9.9 %	9.7 %	10.2 %	
H	3.5 %	3.4 %	3.6 %	

Beim 2stündigen Trocknen über Schwefelsäure verliert die Verbindung 2 Mol. Wasser.

Da die Oxydationsstufe des Molybdäns aus dieser Elementaranalyse nicht mit genügender Sicherheit hervorgeht, so wurde die verdünnt schwefelsaure Lösung mit Permanganat titriert und dabei auf 96 Teile Molybdän 16 Teile Sauerstoff verbraucht. Da Blausäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung Permanganat nicht reduziert, so ergibt sich die Oxydationsstufe des Molybdäns zu  $\text{MoO}_2$ . Bei der Darstellungsweise aus Molybdänyljodür ( $\text{MoO}_2\text{J}$ ) hatte durch die Einwirkung des Alkalis eine Spaltung in Dioxyd und Säure stattgefunden. Es ist daher klar, dass auch reines, etwa durch

<sup>1</sup> FRESSENIUS, *Zeitschr. anal. Chem.* 20, 507.

Zersetzen von blauem Molybdänoxyd ( $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ) mit Ammoniak dargestelltes Dioxyd mit Cyankalium und Kalilauge das rote Salz liefert.

Die Farbe des frischen Präparates ist prächtig blaustichig rot. Die wässrige Lösung ist intensiv blau gefärbt und läßt auf Zusatz von Kalilauge wieder die roten Krystalle fallen. Bei rascher Abscheidung vereinigen sich diese zu Federfahnen ähnlich gruppierten Wachstumsformen, bei langsamer scheiden sich grofse, flächenarme Tafeln aus. Nach gütiger Mitteilung des Herrn Dr. HUTCHINSON zeigen die Tafeln Doppelbrechung und gehören dem rhombischen System an. Das Axenverhältnis ist  $a:b:c=0.7324:1:0.5723$ . Beobachtet wurden die Formen (001), (100), (110), (101), wobei das basische Pinakoid vorherrscht.

Die Reaktionen sind kurz folgende:

Verdünnte Säuren zersetzen in der Kälte nicht. Essigsäure bewirkt in der Hitze einen Farbenumschlag in Grün; allmählich scheidet sich ein amorpher, dunkelschwarzer Niederschlag ab, der in Ammoniak unlöslich ist. Auch konz. Schwefelsäure fällt einen schwarzen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Konz. Salzsäure zersetzt ohne Fällung, dabei geht die Farbe in Braun über. Konz. Salpetersäure entfärbt sofort unter Oxydation. Silbernitrat giebt einen schwarzbraunen Niederschlag, der durch Salpetersäure in weifses Cyansilber übergeführt wird. Kupfersulfat fällt schmutzig grün, Merkurisalze fallen braungelb, Merkurosalze grünlich-schwarz. Der Niederschlag mit Ferrichlorid ist schmutzig grünlich-blau, mit Ferrosulfat schön braungelb gefärbt. Bleiacetat fällt einen voluminösen weifsen Niederschlag.

Gelbes Schwefelammon färbt sofort grün, in der Hitze bildet sich Sulfomolybdat.

Rhodansalze rufen in saurer Lösung eine rote Färbung hervor, die beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht.

Nitroprussidnatrium färbt die Lösung schön grün.

Hydroxylamin färbt zunächst grün, dann entsteht eine gelbbraune Fällung, die sich in Ammoniak mit brauner Farbe löst.

Wir untersuchten nun, ob in der blauen wässrigen Lösung des roten Körpers eine andere, vielleicht weniger Cyankalium enthaltende Verbindung vorliege. Zu diesem Zweck wurden die roten Krystalle wiederholt mit Alkohol behandelt. Dann löste man in Wasser und verdunstete die blaue Lösung über Schwefelsäure. Es schieden sich wieder die roten Krystalle ab. Als aber die warme, wässrige Lösung wiederholt mit Alkohol gefällt wurde und der

Niederschlag schliesslich in wenig Wasser gelöst über Schwefelsäure längere Zeit der Krystallisation überlassen blieb, schieden sich allmählich hellgrünlich-blaue undeutlich krystallisierte Blättchen aus, deren Analyse die Zusammensetzung ergab:



Berechnet:		Gefunden:	
Mo	20.1 %	21.0 %	21.1 %
K	32.5 %	31.7 %	
C	10.1 %	10.6 %	
N	11.8 %	11.9 %	
H	2.1 %	2.3 %	

Demnach unterschiede sich diese Substanz nur durch den Wassergehalt von den roten Krystallen; doch scheint der blaue Körper, den wir analysierten, trotz des einheitlichen Aussehens, kein bestimmtes chemisches Individuum zu sein. Als wir nämlich eine neue, völlig gleich aussehende blaue Krystallisation analysierten, fanden wir Werte, die ziemlich gut auf die Formel  $\text{MoO}_2\text{Cy} \cdot 3\text{KC}y \cdot \text{H}_2\text{O}$  stimmten. Eine dritte Krystallisation war wasserfrei und entsprach ungefähr der Formel  $\text{MoO}_2\text{Cy} \cdot 3\text{KC}y$ , eine vierte endlich liefs auf  $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{KC}y \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  schliessen.

Nun hat PÉCHARD<sup>1</sup> aus Molybdändioxydhydrat und Cyankalium eine schöne blaue Lösung dargestellt, aus der blaue Nadeln krystallisierten, die nach seiner Analyse die Formel  $\text{MoO}_3\text{Cy}_2 + 2\text{KC}y$  besitzen sollten. Leider sind die analytischen Methoden nicht näher angegeben. Unsere blaue Lösung war nun der Darstellungsweise entsprechend offenbar identisch mit der von PÉCHARD erhaltenen. Trotzdem konnten wir nie eine Verbindung erhalten, deren Analyse auch die Angabe dieses Chemikers bestätigt hätte.

Man wird übrigens von vornherein zu der Frage gedrängt, wie sich aus Molybdändioxyd und Cyankalium eine Verbindung mit sechswertigem Molybdän (PÉCHARD's Formel enthält  $\text{MoO}_3\text{Cy}_2$ , also Molybdänylcyanid) bilden soll. Wäre ein Oxydationsprozess etwa durch den Luftsauerstoff im Spiele, so würde sich doch die auch bei Luftabschluss blaue Lösung von Molybdändioxyd in Cyankalium in der Farbe verändern müssen, in demselben Masse als sich die Verbindung des sechswertigen Molybdäns bildet. Auch gibt PÉCHARD an, dass beim Zersetzen mit Säuren schliesslich unter

<sup>1</sup> *Compt. rend.* (1894) 118, 804.

Blausäureabspaltung Molybdändioxyd in Lösung sei, was doch nur durch einen Reduktionsprozess geschehen könnte, da Molybdänylcyanid neben Blausäure zunächst nur Trioxyd liefern kann.

Es müßte also, wenn PÉCHARD'S Angaben richtig sind, zuerst das Molybdändioxyd in der Cyankaliumlösung oxydiert worden sein zu einem Derivat des sechswertigen Metalls, nämlich zum Molybdänylcyanid. Dieses sollte dann in saurer Lösung wieder Dioxyd geben. Doch wird Molybdänsäure in saurer Lösung durch Cyanwasserstoff nur äußerst langsam reduziert und zwar nur bis zum blauen Oxyd  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ .

Wir konnten also aus Molybdändioxyd und Cyankalium nur eine sicher charakterisierte Verbindung darstellen, nämlich die roten Krystalle von der Formel  $\text{MoO}_3 \cdot 4\text{KC}_y \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Vergleicht man hiermit die längst bekannten Metaldoppelcyanide, etwa  $\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{KC}_y$ , so sieht man, wie das Molybdändioxyd eine ähnliche Rolle spielt wie ein Schwermetallcyanür.

Diese Fähigkeit eines Oxydes, mit Cyankalium eine durch Alkalien nicht zersetzbare und auch gegen verdünnte Säuren ziemlich beständige Doppelverbindung zu bilden, erscheint deswegen interessant, weil sie erweist, daß die Ursache der Vereinigung nicht im Bestreben der Cyangruppen, sich unter einander zu binden, zu suchen ist; man wird vielmehr als maßgebend den Zustand des Schwermetallatoms betrachten, das in unserem Falle zunächst nur mit zwei Sauerstoffatomen zu Dioxyd verbunden, darnach trachtet, den angrenzenden noch freien Raum mit den Cyankaliummolekülen zu erfüllen.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Molybdändisulfid hat uns bis jetzt drei verschiedene, wohlcharakterisierte Doppelverbindungen geliefert, von denen wir zunächst die einfachste von der Formel  $\text{Mo}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{KC}_y \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beschreiben wollen.

Zur Darstellung von hydratischem Molybdändisulfid fällten wir eine salzsaure Lösung von Molybdändioxyd mit Schwefelwasserstoff. Das Produkt war schön braunschwarz und löste sich in Cyankaliumlösung mit intensiv grüner Farbe. Beim Versetzen mit Alkohol fiel ein schweres, grünes, allmählich erstarrendes Öl aus. Nach dem Abgießen des Alkohols wurde es, in wenig Wasser gelöst, der Krystallisation überlassen. Je nach der Dauer der Einwirkung von Cyankalium auf Disulfid und je nach der Konzentration lassen sich aus den er-

haltenen, ganz ähnlich gefärbten grünen Lösungen drei verschiedene Verbindungen abscheiden.

Einer milden und kurzdauernden Einwirkung entsprechen grüne Nadelchen von seidenartigem Glanze. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich mit gelblich-grüner Farbe.

Die Lösung giebt mit Merkuronitrat einen olivengrünen, mit Merkurinitrat einen bläulich-grünen Niederschlag. Kupfersulfat fällt rotbraun, Silbernitrat gelblich.

Ferrosalz verändert nicht, Ferrisalz erzeugt eine braune Färbung. Bleisalze geben keine Fällung. Gelbes Schwefelammon bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat. Alkalien verändern nicht. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen in der Kälte nur langsam.

Die Analyse der auf einem Thonscherben getrockneten Substanz führte auf die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	25.0 %	25.1 %	25.7 %
S	12.3 %	12.0 %	
K	30.5 %	30.2 %	30.7 %
C	9.4 %	9.8 %	
H	1.3 %	1.5 %	1.5 %

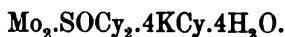
Wir fassen die Substanz als eine Verbindung von Molybdän-sesquisulfid mit Cyankalium auf. Dafs bei der Darstellung aus Disulfid und Cyankalium ein Sesquisulfidderivat entsteht, erklärt sich daraus, dafs Cyankalium auf Schwefelverbindungen reduzierend wirken kann unter Bildung von Rhodankalium.

In den grünen Nadeln selbst ist jedoch kein Rhodankalium enthalten, wie das oben erwähnte Verhalten gegen Ferrisalz erweist.

Weit leichter sind die folgenden komplizierteren Verbindungen zu erhalten.

Läfst man die grüne Lösung des Disulfids in Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum rasch eindunsten, so scheiden sich prächtig rotbraune Nadelchen aus, die öfters eine Länge von 2—3 mm erreichen. Im Wasser lösen sie sich leicht auf. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist der Körper recht beständig. Hydroxylamin zerstört beim Kochen unter Abscheidung eines rostfarbigen Niederschlages.

Die Analyse der auf porösem Thon getrockneten Substanz ergab die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
Mo	30.8 %	29.6 %	29.3 %
S	5.1 %	5.2 %	5.3 %
K	25.0 %	25.4 %	24.7 %
C	11.5 %	11.4 %	
N	13.5 %	13.5 %	
H	1.3 %	1.5 %	

So kompliziert auch die Zusammensetzung des Molybdän-Schwefel-Cyan-Sauerstoffkomplexes erscheinen mag, so läßt sich doch der Bildungsvorgang aus der vorher beschriebenen Molybdän-sesquisulfidverbindung unschwer herleiten.

Zunächst ist die Existenz von Molybdänoxysulfiden durch die Arbeiten von BODENSTAB<sup>1</sup> und KRÜSS<sup>2</sup> festgestellt worden. Letzterer erhielt eine Reihe von Salzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Kaliumsulfhydrat auf z. B. Kaliummolybdat, wobei also Sauerstoff successive durch Schwefel ersetzt wird.

Der umgekehrte Vorgang, der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff in Molybdaten, wurde kürzlich konstatiert.<sup>3</sup> Erwärmt man das dort beschriebene Hexasulfomolybdat  $\text{MoS}_6\text{NH}_4$  mit wässriger Kaliumsulfhydratlösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumpentasulfomolybdat,  $\text{MoS}_5\text{K}$ , während Kaliumsulfomolybdat,  $\text{MoS}_4\text{K}_2$ , neben Oxysulfomolybdaten in Lösung geht. Diese letzteren bilden sich in bedeutenderer Menge, wenn man statt Kaliumsulfhydratlösung eine solche von Kaliumsulfid anwendet. Man erhitzt so lange, bis alles mit gelbroter Farbe gelöst ist, läßt auf 0° erkalten, filtriert ab und fällt mit Alkohol.

Durch Waschen des roten Niederschlages mit verdünntem Sprit, dann mit absolutem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Äther und Trocknen bei 80° erhält man die rote Substanz frei von fremden Beimengungen.

Die Analysen mehrerer so dargestellter Proben gaben:

1) 38.4 % S; 2) 42.6 % Mo, 36.7 % S; 3) 34.1 % S.

Demnach stellen diese roten Präparate zwar keine einheitlichen Körper dar, doch geht aus den Analysen, dem Aussehen im festen Zustande und in Lösung hervor, daß sie Gemische von Oxysulfomolybdaten sind.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem, 78, 186.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 225, 17.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 12, 62.



Es wurde also beim Erwärmen des Persulfomolybdates mit Schwefelkaliumlösung Schwefel teilweise gegen Sauerstoff ersetzt, und so kann es nicht Wunder nehmen, wenn Molybdändisulfid in der alkalisch reagierenden Cyankaliumlösung zu einem Oxysulfid wird.

So ließe sich also die Entstehung eines Körpers wie  $\text{Mo}_3\text{S}_2\text{O} \cdot x\text{KC}_y$  wohl ableiten.

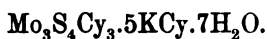
Unsere rotbraunen Nadeln enthalten aber der Analyse zufolge den Komplex  $\text{Mo}_2\text{SOCy}_2$ , der sich von dem vorgenannten durch Austausch eines Schwefelatoms gegen zwei Cyangruppen unterscheidet. Auch dieser Fall ist nicht analogielos, da ja auch andere Metallsulfide, wie Ferrosulfid, beim Behandeln mit Cyankalium den Schwefel gegen Cyan austauschen.

Wesentlich verschieden von den vorher beschriebenen Doppelverbindungen ist das rotbraune Salz insofern, als in ihm ein Teil der Cyangruppe an Molybdän gebunden sein muß, weil auf 4 Kaliumatome 6 Kohlenstoff- und 6 Stickstoffatome treffen.

Doch wird man auch hier annehmen, daß die Ursache, welche die Anlagerung der Cyankaliummoleküle bewirkt, nicht in den an Molybdän gebundenen Cyangruppen zu suchen ist, sondern vielmehr im Schwermetallatom selbst.

Läßt man das rotbraune Salz mit der ursprünglichen Mutterlauge längere Zeit über Schwefelsäure stehen, so treten an seine Stelle allmählich schwarzgrüne Krystalle. Entfernt man den mitausgeschiedenen schwarzen amorphen Niederschlag, z. B. mittels Filtrierpapier oder Schlemmen, und krystallisiert die Substanz einmal aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur um, so erhält man völlig einheitliche, oft 10 mm lange dicktafelige Krystalle, die sich mit schwarzem Augit vergleichen lassen. Im auffallenden Lichte sind sie schwarz, an den Kanten grün durchscheinend.

Die Analyse der zwischen Filtrierpapier getrockneten Substanz führte auf die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:		
Mo	30.4 %	30.5 %	30.2 %	30.2 %
S	13.5 %	13.6 %	13.5 %	13.1 %
K	20.6 %	20.5 %	20.4 %	20.1 %
C	10.3 %	10.2 %	9.6 %	
N	11.9 %	12.5 %	11.1 %	
H	1.5 %	1.9 %	1.3 %	

Die grüne, wässrige Lösung giebt folgende Reaktionen:

Verdünnte Mineralsäuren verändern in der Kälte nicht. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Wärme oxydierend.

Alkalien verändern bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Gelbes Schwefelammon bildet beim Erwärmen Sulfomolybdat.

Kupfervitriol fällt grünlich-gelb, Bleinitrat schmutzig gelb, Merkuronitrat grünblau, Merkurinitrat grünlich-weiß.

Silbernitrat bewirkt einen schön schwarzbraunen Niederschlag, der durch Salpetersäure in Cyansilber übergeführt wird.

Rhodankalium färbt in saurer Lösung gelbbraun, Ferrichlorid rotbraun.

Wie die Analyse zeigt, besitzt dieses grünschwarze Salz unter den bisher dargestellten Schwefelmolybdäncyankaliumverbindungen die komplizierteste Zusammensetzung; trotzdem bildet es sich leichter und ist auch beständiger als die einfacheren Doppelverbindungen.

Nun giebt PÉCHARD in seiner bereits erwähnten Mitteilung an, er habe aus Kaliumsulfomolybdat und ebenso aus Molybdändisulfid mit überschüssigem Cyankalium eine schwarze, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten, der er die Formel  $\text{MoS}_2\text{Cy}_2 \cdot 2\text{KC}_y$  zuschrieb.

Eine solche Verbindung könnte aus Molybdändisulfid nur unter teilweiser Oxydation entstanden sein, da sie Sulfomolybdänylcyanid enthält; beim Zersetzen mit Säuren giebt sie aber nach PÉCHARD Molybdändisulfid und Blausäure, wobei also eine Reduktion eingetreten sein müßte.

Den angegebenen Reaktionen nach stimmt PÉCHARD'S Substanz mit keinem von unseren Präparaten völlig überein, zeigt jedoch einige Ähnlichkeit mit unseren grünschwarzen, dicktafelförmigen Krystallen. Aber die analytischen Resultate sind zu verschieden, als daß die Identität möglich erschiene.

Unsere Erfahrungen im Gebiete der Molybdäncyankaliumdoppelverbindungen lassen sich im Gegensatze zu PÉCHARD'S Angaben dahin zusammenfassen, daß alle diese Körper das Molybdän in niederer, dem Dioxyd oder Sesquioxyd entsprechender Oxydationsstufe, sei es als Oxyd, Sulfid oder Sulfidcyanverbindung enthalten.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1896.

---

## Referate.

### Die Fortschritte der physikalischen Chemie während des Jahres 1895.

Bearbeitet von F. W. KÜSTER.

#### I. Stöchiometrische Untersuchungen.<sup>1</sup>

##### Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Gerade so wie im vorhergehenden Jahre sind auch im Jahre 1895 einige umfangreiche und gewissenhafte Untersuchungen über das Atomgewicht des Wasserstoffes veröffentlicht worden. E. W. MORLEY (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 87—106 und *Amer. Chem. Soc.* 17, 267—275) stellte nicht unbeträchtliche, gewogene Mengen Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff dar. In der Regel wurde bei der Synthese des Wassers außer diesem nur der darin enthaltene Sauerstoff gewogen, während der Wasserstoff nur aus der Differenz ermittelt wurde. Da letzterer nun gerade den kleinsten Anteil am Gewichte des ganzen ausmacht, so mußte bei ihm die Unsicherheit der indirekten Bestimmung ganz besonders schwer ins Gewicht fallen. Dieser Fehler wurde nun vom Verf. vermieden, indem er den Wasserstoff als solchen und zudem noch bei kleinem Volum, nämlich gelöst in Palladium, zur Wägung brachte. Das aus dem Palladiumwasserstoff durch Erhitzen zur Abscheidung gelangte Gas muß zudem noch als außerordentlich rein angesehen werden. 12 Versuche, bei welchen je 3.8 g Wasserstoff zur Verbrennung gelangten, ergaben im Mittel das Verhältnis  $H : O = 1 : 15.8792 \pm 0.00032$  oder

$$O : H = 16 : 1.00761.$$

Das Gewicht von 1000 ccm Sauerstoff unter  $45^{\circ}$  Breite ist 1.42895 g, von 1000 ccm Wasserstoff 0.08987 g, das Verhältnis der Volumgewichte also  $1 : 15.9002$ ; das Verhältnis der Volume, nach welchem sich die Gase vereinigen, ist  $2.0027 : 1$ . Daraus folgt das Verhältnis der Atomgewichte  $H : O = 1 : 15.879 \pm 0.0011$  oder

$$O : H = 16 : 1.00762,$$

also in absoluter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Werte. — Diese Resultate stimmen nun ausgezeichnet mit einem von J. THOMSEN erhaltenen

<sup>1</sup> Die Anordnung des Stoffes ist die von W. OSTWALD in seinem „*Grundriss der allgemeinen Chemie*“ befolgte.

und in *Dieser Zeitschr.* 11, 14—30 veröffentlichten überein; er findet  $H:O = 1:15.8690 \pm 0.0022$  oder

$$O:H = 16:1.008255.$$

Da THOMSEN selbst seine im vorigen Jahre gemachte Angabe, das Atomgewicht des Wasserstoffes sei genau gleich 1, zurückzieht, so haben alle neueren Atomgewichtsbestimmungen des Wasserstoffes übereinstimmend ergeben, daß das Verhältnis  $O:H$  zwischen  $16:1.007$  und  $16:1.008$  liegt (oder alten Stils  $H:O$  zwischen  $1:15.87$  und  $1:15.88$ ). Diese nicht neue Erkenntnis wird aber schwerlich verhindern, daß in Lehrbüchern und Publikationen der längst als falsch gebrandmarkte Wert  $H:O = 1:15.96$  ruhig weiter benutzt wird.

### Stöchiometrie der Gase.

Es ist ein sehr nahe liegender Gedanke, daß wohl eine homogene Mischung zweier Gase von sehr verschieden großem Molekulargewicht durch starkes Zentrifugieren mehr oder weniger weitgehend entmischt werden könnte. In seiner Arbeit „Über den Einfluss der Zentrifugalkraft auf chemische Systeme“ hat G. BREDIG (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] 17, 459—472) diese Frage theoretisch und experimentel untersucht. Ein durch einen weitgebohrten Hahn in der Mitte geteiltes Glarohr von 18 cm Länge wurde mit einem homogenen Gemisch gleicher Volume Wasserstoff und Jodwasserstoff angefüllt und radial in eine Zentrifuge gelegt, die in der Minute etwa 2500 Touren machte. Die Länge des Radius betrug 21 cm. Nachdem die Zentrifuge  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden gelaufen war, wurde angehalten und der Hahn sofort geschlossen. Bei der Analyse zeigte es sich, daß nun das Verhältnis des Wasserstoffes zum Jodwasserstoff im äußeren Rohre bei drei Versuchen gleich  $0.970:1$ ,  $0.975:1$  und  $0.972:1$  war. Der bedeutend schwerere Jodwasserstoff war also thatsächlich unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft am äußeren Ende des Rohres konzentriert worden. Analog würde auch ein am inneren Ende des Rohres befindlicher Wassertropfen bei konstanter Temperatur unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft nach dem äußeren Ende überdestillieren etc. Hiernach kann die freie Energie eines Systemes ebensogut durch eine Zentrifugalkraft wie durch einen Dampfdruck, osmotischen Druck oder elektromotorische Kraft ausgedrückt werden.

H. PETRINI (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 97—117) suchte die Anzahl der Atome, welche ein Gas im Molekül enthält mit dem Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Drucke und bei konstantem Volum in Zusammenhang zu bringen. Bedeutet  $n$  die Anzahl der Atome im Molekül,  $c_p$  die spez. Wärme bei konstantem Druck und  $c_v$  dieselbe bei konstantem Volum, so soll die Beziehung bestehen

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{2n+1}.$$

Bei dem als Beleg beigefügten Versuchsmaterial steigt der Wert von  $n$  bis 26 an. Die berechneten und die wirklich gefundenen Zahlen stimmen im allgemeinen leidlich überein, doch zeigen sich auch recht beträchtliche Abweichungen, sowohl bei Elementen wie bei Halogenen, als auch bei einer ganzen Reihe von Verbindungen, und zwar sind die abweichenden Werte teils zu groß, teils zu klein.

**Stöchiometrie der Flüssigkeiten.**

Im verflossenen Jahre sind wieder eine große Reihe kritischer Daten neu bestimmt worden.

Für das Argon fand K. OLSZEWSKI (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 380—384) als kritische Temperatur  $-121.0^{\circ}$ ; kritischer Druck 50.6; Siedepunkt  $-187.0^{\circ}$ ; Gefrierpunkt  $-189.6^{\circ}$ ; Gasdichte 19.9; Dichte des flüssigen Argons beim Siedepunkt etwa 1.5. Das Argon ist auch als Flüssigkeit farblos. In einer Arbeit „Über die Verflüssigung von Gasen“ gab derselbe Verf. (*Philos. Mag.* [1895] [5] 39, 188—212) noch eine reichhaltige Zusammenstellung kritischer Daten.

	Kritische Temper.	Kritischer Druck (Atmosphären)	K Kochpunkt	E Erstarrungs- punkt	Druck bei E (mm Hg)	Druck bei K	Farbe der Flüssigkeit
H <sub>2</sub>	< -220	20.0	—	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	-146	35.0	-194.4	-214.0	60	0.885	farblos
O <sub>2</sub>	-118.8	50.8	-181.4	—	—	1.124	bläulich
Luft	-140	39.0	-191.4	—	—	—	—
CO	-139.5	35.5	-190.0	-207.0	100	—	fast farblos
NO	-93.5	71.2	-153.6	-167.0	138	—	farblos
CH <sub>4</sub>	-81.8	54.9	-164.0	-185.8	80	0.415	„
O <sub>3</sub>	—	—	-106.0	—	—	—	dunkelblau
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+34.0	50.2	-93.0	< -151.0	—	—	farblos
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+97.0	44.0	-45.0	< -151.0	—	—	„
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+10.0	51.7	-102.5	-169.0	—	—	„
Cl <sub>2</sub>	—	—	—	-102.0	—	—	gelborange
HCl	—	—	—	-116.0	—	—	farblos
HF	—	—	—	-92.3	—	—	„
PH <sub>3</sub>	—	—	-85.0	-133.0	—	—	„
AsH <sub>3</sub>	—	—	-55.0	-119.0	—	—	„
SbH <sub>3</sub>	—	—	-18.0	-91.5	—	—	„
H <sub>2</sub> Se	+138.0	91.0	-41.0	-68.0	—	—	„
SiF <sub>4</sub>	—	—	—	ca. -102.0	—	—	unschmelzbar

Später gab K. OLSZEWSKI (*Naturw. Rundschau* 10, 200) noch die kritische Temperatur des Wasserstoffes zu  $-233^{\circ}$ , den Siedepunkt aber zu  $-243^{\circ}$  an.

Auch kritische Daten von Gemischen wurden studiert. Hierbei ist es naturgemäß von größter Wichtigkeit, daß der Röhreninhalt durch gutes Mischen dauernd homogen erhalten wird. Dies erreichte KUENEN (*Chem. News* 71, 266) in sehr sinnreicher Weise dadurch, daß er in die Röhren einen mit Glas überzogenen eisernen Rührer brachte, der durch einen außen befindlichen rotierenden Elektromagneten in Bewegung gesetzt wurde. Es wurden so die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen von Äthan und Stickoxydul untersucht. Die kritische Temperatur des Äthans ergab sich zu  $32.3^{\circ}$ , die des Stickoxyduls

zu 36.1°. Wurde nun Stickoxydul mit steigenden Mengen von Äthan versetzt, so sank die kritische Temperatur und erreichte mit 25.8° ein Minimum, als von beiden Flüssigkeiten gleiche Volume gemischt waren. Enthielt die Mischung 10 % Äthan, so war die kritische Temperatur 32°.

C. M. GULDBERG (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 1—17) veröffentlichte eine Untersuchung über das Molekularvolum beim absoluten Nullpunkt. Das Volumen einer festen oder flüssigen Substanz, nicht aber das eines Gases, ist beim absoluten Nullpunkt eine bestimmte GröÙe, die unabhängig vom Druck ist und sich nach fünf verschiedenen Methoden berechnen läÙt. Das fragliche Volumen wurde nun auch für eine Reihe von Substanzen auf den angegebenen Wegen und an der Hand der verschiedensten Versuchsdaten ermittelt, und die erhaltenen Resultate waren in der Mehrzahl der Fälle in bemerkenswert guter Übereinstimmung. Auch eine Beziehung des Volums beim absoluten Nullpunkt zum kritischen Volum macht sich bemerkbar, auch kann man die spez. Wärme und die latente Wärme beim absoluten Nullpunkt an der Hand gewisser Annahmen wenigstens angenähert bestimmen.

Schon häufig haben sich Forscher verleiten lassen, aus kleinen Differenzen, welche sich zwischen beobachteten und berechneten optischen Werten zeigten, recht kühne Schlüsse auf die Konstitution der untersuchten Verbindungen zu ziehen. Es mag deshalb auch hier auf eine recht beherzigenswertige diesbezügliche Warnung hingewiesen werden, zu welcher F. ANDERLINI (*Gazz. chim. ital.* [II] 15, 127—162) am Schluss einer sehr ausführlichen Arbeit „Über einige Fragen, welche sich auf die Atomrefraktion des Sauerstoffes beziehen.“ gelangt. Er erklärt es für durchaus ungerechtfertigt, aus kleinen Differenzen optischer Werte Schlüsse auf die Konstitution von Verbindungen zu ziehen. Die Idee, optische Eigenschaften für Konstitutionsbestimmungen zu verwerten, dürfe nicht zur Aufstellung allgemeiner Regeln führen. Nur innerhalb enger Gruppen von chemisch nahe verwandten Verbindungen sei es zulässig, beschränkte Gesetze aufzustellen.

Auch W. F. EDWARDS (*Am. chem. Journ.* 17, 473—506) machte „Einige Bemerkungen über Molekular- und Atomrefraktion.“ Für viele Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Phenole, Aldehyde, Säuren, Äther, Halogensubstitutionsprodukte, Stickstoff- und Schwefelverbindungen berechnete derselbe die Molekularrefraktionen nach der von ihm selbst (*Am. chem. Journ.* 16, 625—634) vorgeschlagenen Formel  $\frac{P(M-1)}{MD}$ , sowie nach den älteren Formeln  $\frac{P(M-1)}{D}$  und  $\frac{P(M^2-1)}{(M^2+2)D}$ .

Die Werte, welche sich für die Atomrefraktionen aus den nach seiner Formel berechneten Zahlen ergeben, sind:

C gesättigt 2.01; C doppelt gebunden 2.66; H 1.64; Hydroxylsauerstoff 1.59; Äthersauerstoff 2.13; Karbonylsauerstoff 3.38; —NH<sub>2</sub> Stickstoff 1.99; —NH Stickstoff 2.35; —N Stickstoff 3.13; Cyanstickstoff 4.79; Cl 7.20; Br 9.95; J 15.22; Sulfhydrilchwefel 8.36 und Sulfokarbonylschwefel 11.85.

Wie bekannt, ist die Molekularrefraktion der chemischen Verbindungen im allgemeinen mit dem Grade ihrer Verdünnung mehr oder weniger veränderlich. Am stärksten ist dieses nach Rechnungen von J. H. GLADSTONE und W. HIBBERT (*Chem. News* 71, 313) von allen bisher untersuchten Substanzen bei der Chlorwasserstoffsäure der Fall, denn diese zeigt als unvermischte Flüssigkeit den Wert 0.30, in 40-prozentiger wässriger Lösung aber

den Wert 0.39 und in noch verdünnteren Lösungen den Wert 0.40. Andere Salze und Säuren zeigen zwar mit zunehmender Verdünnung ebenfalls einen deutlichen Zuwachs der Molekularrefraktion, jedoch ist derselbe nur sehr gering und oft überhaupt nicht mehr nachweisbar. Es wäre wohl von Interesse, den Zuwachs der Molekularrefraktion mit dem Zuwachs der Ionisation zu vergleichen. —

P. WALDEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 245—266) hat 51 optisch aktive Derivate der Bernsteinsäure dargestellt und auf ihr Drehvermögen hin untersucht, hauptsächlich um das GUYE'sche Gesetz vom Asymmetrieprodukt zu prüfen. Das benutzte Material ist insofern für die fragliche Untersuchung sehr geeignet, als es grösstenteils flüssig ist und somit unvermischt zur Messung gelangen konnte. (Ein bedenklicher Übelstand ist es jedoch, daß bei flüssigen Substanzen eines der wichtigsten Kriterien der Einheitlichkeit fortfällt! K.) Der Verfasser fand nun an diesem umfangreichen Material den Satz von GUYE ganz und gar nicht bestätigt. Zu demselben Resultate führte übrigens auch eine spätere Untersuchung desselben Autors (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 705—724) „über optisch aktive Derivate der Phenollessigsäure und über optische Superposition“.

Das Wesen der Multirotation der Dextrose ist immer noch nicht endgültig aufgeklärt, mit ihr beschäftigten sich deshalb mehrere Forscher. Der Vorgang ist ein solcher erster Ordnung. Es muß deshalb, wenn  $\alpha$  die endgültig erlangte, konstante Drehung einer Lösung ist und  $\beta_1$  die Drehung nach  $t_1$  Minuten,  $\beta_2$  aber dieselbe nach  $t_2$  Minuten,

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{\beta_1 - \alpha}{\beta_2 - \alpha} = c$$

sein. A. LEVY (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 301—324) fand nun, daß diese GröÙe nicht nur für ein und dieselbe Versuchsreihe konstant bleibt, sondern auch für alle Versuche, bei welchen der Gehalt der Lösung sich von 0.9—5% änderte. Von sehr großem Einfluß erwies sich aber die Temperatur, indem eine Steigerung von nur 0,15° die Konstante um 5% vergrößerte. Sehr interessant ist die beschleunigende Wirkung der Säuren, so daß hier eine kleine Zusammenstellung gegeben werden soll:

	Multirotations- Rückgangs- beschleunigung $\frac{1}{10}$ normal	Elektrisches Leit- vermögen $\frac{1}{1}$ normal	Katalyse von Methylacetat	Inversion von Rohrzucker
Salzsäure	100.0	100.0	100.0	100.0
Salpetersäure	99.0	99.6	91.0	100.0
Trichloressigsäure	96.7	62.3	68.2	75.4
Schwefelsäure	72.0	65.1	73.9	73.2
Dichloressigsäure	62.4 <sup>1</sup>	25.3	23.0	27.1
Monochloressigsäure	17.3	4.9	4.3	4.8
Essigsäure	4.7	1.42	0.34	0.4
Propionsäure	1.6	0.33	0.30	—

<sup>1</sup> Der Verf. führt die Zahlen teilweise mit 3 Dezimalstellen an, was in Hinblick auf die wirklich erreichte Genauigkeit ganz sinnlos ist.

Die Reihenfolge der nach ihrer beschleunigenden Wirkung geordneten Säuren ist also dieselbe, in welche sie sich nach der Leitfähigkeit, katalytischen Wirkung gegen Methylacetat und Inversionsvermögen gegen Rohrzucker stellen. Indessen sind doch die auf Salzsäure gleich 100 bezogenen Verhältniszahlen keineswegs dieselben. Im Gegensatz zu den Säuren wirken Alkohol und Kochsalz verzögernd auf den Rückgang der Multirotation, und zwar, wie der Verfasser meint, weil beide die Ionisation des Wassers zurückdrängen. Natriumsulfat aber wirkt beschleunigend, weil es z. T. hydrolysiert wird in  $\text{NaHSO}_4$ , und das sehr wirksame  $\text{NaOH}$ . Ebenso wirkt Natriumacetat, aber noch viel energischer, weil bei ihm die Hydrolyse viel weiter geht. Bei freien, starken Basen schliesslich ist die Beschleunigung so gross, dass sie nicht mehr messbar ist, schwache Basen aber, wie z. B. Harnstoff, fördern die Reaktion in sehr wohl messbarer Weise. Das Wesen der Multirotation sucht der Verfasser in Übereinstimmung mit JAKOBI in der allmählichen Entstehung eines Hydrates in der Lösung.

Mit der Birotation der Glykose beschäftigte sich sehr eingehend HEINRICH FREY (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 193—218). Zunächst zeigte es sich, dass viele der von früheren Forschern gemachten Angaben teils ungenau, teils direkt falsch sind. In absolutem Methylalkohol und Äthylalkohol wurde ebenso wie in Wasser und in verdünnten Alkoholen das starke Zurückgehen der spezifischen Drehung beobachtet. Die Enddrehungen wurden in den Alkoholen aber weit langsamer erreicht, unter sich waren sie bei Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol fast gleich, aber sehr verschieden von der Enddrehung in Wasser. In verdünnten Alkoholen stellte sich Abhängigkeit vom Verdünnungsgrade des Alkoholes heraus. Wurden zu der Methylalkohollösung indifferente Substanzen hinzugegeben, wie Harnstoff, Diphenylamin, Phenol, Naphtalin und Succinimid, so wurde die Enddrehung dadurch nur wenig geändert, desto mehr aber wurde die Geschwindigkeit der Änderung der Drehung beeinflusst, und zwar wirkte nur Harnstoff beschleunigend, alle anderen Substanzen aber mehr oder weniger stark verzögernd. Die zur Untersuchung gelangten Säuren, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Oxalsäure, beschleunigen sehr stark, und zwar in der Reihenfolge ihrer Affinitätskoeffizienten. Die Glykose bildet nun auch ein krystallisiertes „Hydrat“, deren Lösung mit der des amorphen Zuckers identisch ist, sowohl in Bezug auf das Volumgewicht, wie auch auf das optische Verhalten. Der Verfasser ist desalb geneigt, die Ursache der Multirotation der Glykose in einer in der Lösung derselben innerhalb der Moleküle sich vollziehenden Konfigurationsänderung zu suchen. Der FISCHER'sche Erklärungsversuch (*Ber.* 23, 2626), wonach der Grund der Änderung des Drehvermögens eine langsam fortschreitende Hydratisierung sei, ist seines Erachtens unhaltbar. Es muss hier jedoch bemerkt werden, dass noch garnicht erwiesen ist, dass das sogenannte „Hydrat“ ein wirkliches Hydrat ist, es ist das vielmehr recht unwahrscheinlich, wie die erwähnte Identität der Lösungen andeutet. Viel wahrscheinlicher ist es, dass das „Hydrat“ eine ganz gewöhnliche Krystallstrukturverbindung ist. Auch die vom Verfasser angegebene Thatsache, dass Wasserstoff und Hydroxylionen sehr stark beschleunigend wirken, scheint auf etwas anderes, als auf eine Konfigurationsänderung hinzudeuten.



### Stöchiometrie der Lösungen.

Der großen Bedeutung, welche die Lösungen für die theoretische Chemie haben, entspricht auch die große Zahl der im Berichtsjahr veröffentlichten Arbeiten, welche sich mit ihnen beschäftigen.

C. HOITSEMA (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 1—42) hat die Verbindung von Palladium mit Wasserstoff, welche durch VAN'T HOFF'S Abhandlung über „feste Lösungen“ so wichtig geworden ist, aufs neue sehr ausführlich und sorgfältig untersucht. Die seiner Zeit von TROOST und HAUTEFEUILLE über diesen Gegenstand publizierten Resultate hatten zu der Annahme geführt, daß Wasserstoff von Palladium zunächst unter Entstehung der Verbindung Pd<sub>2</sub>H aufgenommen werde, die dann ihrerseits weiteren Wasserstoff auflöse. Es ist nun von neuem unter sehr wechselnden Versuchsbedingungen und mit Aufbietung aller erdenklichen Sorgfalt ermittelt worden, wie es sich mit der Aufnahmefähigkeit des Palladiums für Wasserstoff verhält. Das Metall wurde als Blech, Schwamm, und Mohr angewendet, die Drucke änderten sich und die Temperatur wuchs von 20—200° in Abständen von 10°. Gleichzeitig mit den Resultaten des Verfassers werden auch einige bisher nicht publizierte Messungen ROOZEBOOM'S mitgeteilt. Die nach den Zahlenwerten konstruierten Druckkurven zeigen nun durchgehens ein nahezu horizontales Mittelstück, das aber nicht scharf gegen den vorhergehenden und nachfolgenden, ansteigenden Teil der Kurve absetzt, sondern kurze Übergänge zeigt. Die Länge der horizontalen Teile wird mit steigender Temperatur immer geringer. Zu beachten ist auch, daß die entsprechenden Kurven nicht ganz zusammenfallen, wenn das Metall in seinen verschiedenen Formen zur Anwendung gelangt. Der zweite Knick der Kurven tritt ein, wenn bei den angegebenen Temperaturen je ein Grammatom Palladium die folgenden Grammatome Wasserstoff absorbiert hat:

10°	50°	100°	120°	150°	180°	
0.60	0.58	0.54	0.50	0.44	0.37	Grammatome.

Aus diesen Resultaten folgert der Verfasser, daß die bisher angenommene Verbindung Pd<sub>2</sub>H nicht existiert, er schließt vielmehr aus der Gestalt der Druckkurven auf das Vorhandensein zweier, mit einander nicht mischbarer Lösungen von Wasserstoff in Palladium. Läßt man nun die Annahme gelten, daß keine Verbindung zwischen dem Metall und dem Gase besteht, sondern daß sämtlicher Wasserstoff im Palladium nur gelöst ist, so folgt unter Anwendung des HENRY'Schen Gesetzes, daß der Wasserstoff in den verdünnten Lösungen in der Gestalt von Einzelatomen vorhanden ist (?), bei höheren Drucken aber in Gestalt von Doppelatomen.

E. P. PERMAN (*Chem. News* 71, 256) glaubt „Die Existenz von Hydraten und Doppelverbindungen in Lösungen“ durch Versuche nachgewiesen zu haben. Er giebt an, daß der Druck des Ammoniaks über seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von Chlornatrium oder Glaubersalz nicht geändert werde, wohl aber durch Zusatz von Natriumsulfat (wasserfrei), das den Druck erhöht. Der Verfasser deutet dies so, daß das Natriumsulfat durch Übergang in Glaubersalz der Lösung Wasser entziehe, wodurch diese dann allerdings in Bezug auf das Ammoniak konzentrierter würde. Das Krystallwasser des Glaubersalzes wirke deshalb auch nicht verdünnend auf die Ammoniaklösung, weil es auch in der Lösung an das Salz gebunden bleibe. Andere Versuche ergaben, daß die

Spannung des Ammoniaks über seiner wässerigen Lösung zurückgeht, wenn Chlorsilber eingetragen wird; diese Thatsache war übrigens schon bekannt.

Die **blaue Jodstärke und die molekulare Struktur der „gelösten“ Stärke** wurde von F. W. KÜSTER (*Liebig's Ann.* 283, 360—380; siehe auch *Ber.* 28, 783—785) eingehend studiert. Die blaue Jodstärke hat bisher als chemische Verbindung gegolten, wenn sich bislang auch die verschiedenen Forscher durchaus nicht über die Zusammensetzung derselben hatten einigen können. Die vorliegende Untersuchung ergab nun, daß der fraglichen Substanz auch wirklich keine bestimmte Zusammensetzung zukommt, daß vielmehr der Jodgehalt der „Jodstärke“ im engsten Zusammenhange mit dem Jodgehalt der umgebenden Flüssigkeit steht. Denn wenn man Stärke, sowohl feste, wie auch durch längeres Kochen mit Wasser „gelöste“ mit Lösungen von Jodjodkalium steigender Konzentration behandelt, so findet man, daß sich das titrierbare Jod stets nach einem ganz bestimmten Verhältnis zwischen der Stärke und der wässerigen Lösung verteilt. Dem kontinuierlichen Steigen des Jodes in der Lösung läuft auch ein kontinuierliches Steigen des Jodes in der Stärke parallel. Von einem bestimmten Verhältnis des Jodes in der Jodstärke zur Stärke kann demnach nicht die Rede sein, **die Jodstärke ist also keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke.** Hierdurch findet auch die auffällige blaue Farbe der Substanz ihre Erklärung. Eine weitere Konsequenz dieser Auffassung ist die, daß die „gelöste“ Stärke keine Lösung von Stärke in Wasser, sondern umgekehrt eine Lösung von Wasser in Stärke ist, welche letztere durch Aufnahme von wenig Wasser (bei niedriger Temperatur) nur quillt, durch Aufnahme von viel Wasser (bei höherer Temperatur) aber sich verflüssigt, wie ja ähnliche Verhältnisse für viele andere Substanzen, z. B. Salicylsäure, längst bekannt sind. Die so durch Wasseraufnahme verflüssigte Stärke, welche ihrerseits kaum spurenweise in Wasser löslich ist, schwimmt dann in Gestalt sehr fein verteilter Tröpfchen in dem überschüssigen Wasser, so daß sie tatsächlich gelöst erscheint. Diese wohlbegründete Auffassung erklärt nun auch ungewohnen die sonst ganz unverständliche Thatsache, daß selbst die konzentriertesten „Lösungen“ von Stärke weder osmotischen Druck, noch Siedepunktserhöhung, noch Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Die Übertragung auf andere „kolloidale“ Lösungen liegt auf der Hand.

F. M. RAULT (*Compt. rend.* 121, 187—189) hat „Über osmotische Erscheinungen, die zwischen Äther und Methylalkohol bei Anwendung verschiedener Diaphragmen auftreten“, berichtet. Zwei mit sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten gefüllte Zellen wurden durch eine dazwischengelegte Membran getrennt und mit Manometern versehen. Als so Schweinsblase zwischen Methylalkohol und Äthyläther eingeschaltet wurde, fand Druckzunahme auf der Seite des Äthers statt, Abnahme aber auf der Seite des Alkohols. Auch in ein Gemisch von einem Teil Äther und vier Teilen Methylalkohol diffundierte noch reiner Methylalkohol unter Drucksteigerung hinein. Die Erscheinung erklärt sich daraus, daß die Schweinsblase nur für den Methylalkohol durchlässig ist, nicht aber für den Äther. Als jedoch die Schweinsblase durch eine Kautschukmembran ersetzt wurde, trat gerade die umgekehrte Erscheinung ein. Auf der Seite des Methylalkohols stieg der Druck auf 50 Atmosphären an.

Eine neue Methode zur Bestimmung isosmotischer Konzentrationen ist von H. KÖPPE (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 261—288) ausgearbeitet worden. Zentrifugiert man

Blut, so steht das Volumen der sich absetzenden Blutkörperchen zu dem Gesamtvolumen des Blutes in einem bestimmten Verhältnis. Wird nun der osmotische Druck des Blutserums durch Auflösen fremder Substanzen in ihm geändert, so ändert sich auch gleichzeitig das Verhältnis der erwähnten Volumina. Setzt man also Salzlösungen zu dem Blute, so wird das relative Volum der Blutkörperchen abhängig vom osmotischen Druck der Lösung. Bei gleichem relativem Volum muß der osmotische Druck in der Lösung derselbe sein, es können also derartige Versuche mit Blutkörperchen dazu dienen, um isosmotische Lösungen auszumitteln. Für verschiedene Substanzen, Elektrolyte und Nicht-elektrolyte, auf diesem Wege ausfindig gemachte isosmotische Konzentrationen sind in ziemlich guter Übereinstimmung mit auf anderen Wegen gefundenen Werten; für Elektrolyte wurde natürlich die Ionisation berücksichtigt. — Ähnliche Versuche stellte auch S. G. HEDIN (*Zeitschr. physik. Chem.* 17, 164—170) an, indem er defibriniertes und mit 0.1% Natriumoxalat sterilisiertes Tierblut (KÖPPE bediente sich seines eigenen, für jeden Versuch frisch abgezapften Blutes) in graduierten Thermometerröhrchen von 70 mm Länge mit Salzlösungen zentrifugierte und feststellte, welche Lösungen ein gleiches Volumen der Blutkörperchen ergaben, wie eine 1%ige Salpeterlösung. Die von diesem Forscher so ermittelten Ionisationswerte sind durchschnittlich etwas größer, als die von KÖPPE mitgeteilten, sie stimmen mit den auf kryoskopischem Wege und durch Leitfähigkeit erhaltenen besser überein. Ammoniumsalze und Alkalikarbonate konnten übrigens nicht untersucht werden, weil sie das Hämoglobin zerstörten.

Eine ausführliche Experimentaluntersuchung „Über die Dampfspannungen von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten“ ist von C. E. LINEBARGER (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 615—652; 690—718) unternommen worden. Die benutzten Apparate waren ähnlich denen, welche von WILL und BREDIG für ihre Molekulargewichtsbestimmungsmethode konstruiert wurden. Sie wurden auch ganz ebenso mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt und gewogen. Nachdem im Thermostaten bei 34.8° eine gemessene Luftmenge hindurch geleitet war, ergab eine neue Wägung den Gesamtdampfverlust. Um auch den Partialdruck der einzelnen Dampffarten ermitteln zu können, wurden die Flüssigkeitspaare so gewählt, daß sich die Analyse immer auf eine acidimetrische Titration, Halogen- oder Schwefelbestimmung zurückführen ließe. Kontrollbestimmungen ergaben, daß die Methode recht brauchbare Resultate liefert, namentlich wenn die Dampfspannung weniger als 100 mm Quecksilber beträgt. Für Gemische aus Benzol oder Toluol mit Chlor- oder Brombenzol erwies sich der Dampfdruck der Bestandteile als nach der Mischungsregel berechenbar aus der molekularprozentischen Zusammensetzung der Flüssigkeit. Bei den Gemischen von Chloroform mit Benzol oder Toluol lassen sich nur letztere ebenso berechnen, das Chloroform selbst aber ist nur bis zu Konzentrationen von 20 Molekularprozenten der aromatischen Kohlenwasserstoffe proportional dem Gehalt an Chloroform, indem bei kleinerem Gehalt an letzterem seine Spannung kleiner ist, als die nach der Mischungsregel berechnete. Analoge Resultate ergaben sich bei ähnlichen anderen Gemischen. Andere Verhältnisse jedoch wurden angetroffen, als ein Bestandteil der Flüssigkeitsmischung die komplexe Moleküle bildende Essigsäure war. Legt man hier bei den Rechnungen ein bestimmtes Molekulargewicht der Essigsäure zu Grunde, so findet man die Spannungen des Benzols und Toluols nicht proportional den Molekularprozenten der Lösung.

nimmt man aber umgekehrt Proportionalität an, so berechnen sich rückwärts veränderliche mittlere Molekulargewichte der Essigsäure bei veränderlicher Konzentration. Die interessanten Zahlen sollen hier wiedergegeben werden:

° Essigsäure in der Lösung	Molekulargewicht der Essigsäure		
	in Benzol bei 25°	in Benzol bei 35°	in Toluol bei 35°
10	161	158	159
20	166	164	163
30	172	167	168
40	177	173	170
50	186	182	188
60	198	193	196
70	208	203	204
80	218	213	213
90	231	227	228
100	244	240	240

Das physikalische Molekül der flüssigen Essigsäure bestünde also hiernach aus vierfachen chemischen Molekülen, ein Resultat, das mit dem von RAMSAY und SCHIELDS bemerkenswert gut übereinstimmt. Es ist hiermit also ein neuer Weg gefunden, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu ermitteln.

M. RULOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 572—584) hat eine gelegentlich von W. NERNST angegebene Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes konzentrierter Lösungen ausgearbeitet. Das Prinzip der Methode ist, die Zusammensetzung einer Lösung zu ermitteln, welche bei gegebener Temperatur mit „Eis“ im Gleichgewicht ist. Man kann diese Ermittlung augenscheinlich auch als Bestimmung der Löslichkeit des Eises in der gelösten Substanz auffassen. Bei der Ausarbeitung der Methode erwies es sich zunächst schwierig, niedrige, genügend konstante Temperaturen herzustellen. „Kryohydrate“, welche man durch einfaches Mischen von Salzen und Schnee herstellt, sind nicht fein genug verteilt, um wirklich konstante Temperaturen zu geben. Bereitet man aber die Kryohydrate umgekehrt so, daß man konzentrierte Salzlösungen gefrieren läßt, so behalten sie die kryohydratische Temperatur bis zum vollständigen Erstarren mit genügender Konstanz bei. Durch zweckentsprechendes Mischen verschiedener Salze lassen sich so alle möglichen Temperaturen zwischen 0 und  $-30^{\circ}$  herstellen und genau festhalten.

Der Gefrierpunkt von wässriger Chlorwasserstofflösung würde so bis zu einer 43fach normalen Säure verfolgt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nahm in ganz regelmäßiger Weise von 36,7 bis 61,9 zu. Die Einzelwerte weichen von den seiner Zeit von PICKERING erhaltenen, höchst unregelmäßigen, nur wenig ab; es zeigt dies von neuem, was man von den PICKERING'schen Aussagen mit ihren Knicken und Hydraten zu halten hat. — Chlorkalium gab die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nur wenig veränderliche Werte, langsam abnehmend, um bei den größten Konzentrationen wieder zu steigen. Essigsäure wurde bis zu 11,19fach untersucht; die

molekulare Erniedrigung nahm stetig von 19.4—10.0 ab. Der niedrigste beobachtete Gefrierpunkt war  $-27.47^{\circ}$ .

A. COLSON (*Compt. rend.* 120, 991—993) stellte Versuche „Über das Erstarren von Lösungen bei konstanter Temperatur“ an. 2 $\frac{1}{2}$ -%ige Lösungen von Benzoesäure, Essigsäure, Naphtalin, p-Dichlorbenzol und m-Dinitrobenzol in Phenol wurden komprimiert, bis das Lösungsmittel auszukristallisieren begann. Der Verfasser konnte eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht der gelösten Substanzen und dem erforderlichen Drucke nicht auffinden. Als aber solche Lösungen von Dichlorbenzol, Essigsäure und Naphtalin untersucht wurden, die ungefähre Gefrierpunktserniedrigungen von  $1^{\circ}$  ergaben, erwies sich der für  $1^{\circ}$  Erniedrigung erforderliche Druck als nahe gleich, wie zu erwarten war.

Analog will A. LEDUC (*Compt. rend.* 120, 436—439) die Erniedrigung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Lösungen dadurch bestimmen, daß er den Druck mißt, bei welchem ein mikroskopisch beobachtetes Eiskryställchen mit der fraglichen Lösung im Gleichgewicht ist. Da der Druck einer Atmosphäre den Gefrierpunkt des Wassers nur um  $0.0076^{\circ}$  erniedrigt, so entspräche der noch leicht meßbare Druckunterschied von 1 mm Quecksilber einem Temperaturunterschied von weniger als  $0.00001^{\circ}$ . Wenn die Messung des Druckes hier die einzige Schwierigkeit wäre, dann wäre auch der Gedanke nicht übel.

In einer Arbeit „Über die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten“ hält HARRY C. JONES (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 243—293) seine früheren Resultate (*Zeitschr. phys. Chem.* 11, 110—116 und 529—551) NERNST und ABEON (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 681—693) gegenüber aufrecht, obwohl er gegen die exakten Ausführungen dieser nichts tatsächliches einzuwenden und auch nichts wesentlich Neues vorzubringen weiß. Er muß übrigens selbst zugeben, daß der von ihm gar nicht beachtete Einfluß der Kältemischung auf den Stand des Thermometers recht groß ist, so daß die Angabe von Zehntelmilligraden gänzlich wertlos erscheint. NERNST und ABEON (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 658—661) weisen denn auch in einer kurzen Entgegnung „Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen“ die Einwendungen von JONES gebührend zurück.

Warum die Lösungen des Jodes in verschiedenen Lösungsmitteln so sehr verschieden gefärbt sind, ist schon öfters von verschiedenen Forschern zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Die verschiedenen Färbungen sind teilweise auf ein verschiedenes Molekulargewicht des gelösten Jodes zurückgeführt worden, teilweise hat man auch angenommen, daß das Jod mit Molekülen des Lösungsmittels zu komplexeren Aggregaten zusammentrete. GAUTIER und CHARPY z. B. haben auf Grund ihrer Versuche behauptet, den Siedepunktbestimmungen nach bilde das Jod in seinen braunen Lösungen mit Äther und Acetophenon Moleküle  $J_4$ , in den roten und violetten Lösungen mit Benzol und Schwefelkohlenstoff aber seien die normalen Moleküle  $J_2$  vorhanden. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten auch noch kürzlich G. KRÜSS und E. THIELE (*Diese Zeitschr.* 7, 52), obwohl inzwischen von verschiedenen Seiten festgestellt war, daß entgegen den Angaben von GAUTIER und CHARPY richtige Gefrier- und Siedepunktbestimmungen für alle Lösungen das einfache Molekulargewicht  $J_2$  ergeben. E. BECKMANN und A. STRICK (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 107—35) haben deshalb von neuem die Frage „Über die Molekulargröße des Jodes in Lösungen“ wieder aufgegriffen. Kryoskopische Versuche mit

den Lösungsmitteln p-Xylol, Äthylbromid, Bromoform, Naphtalin, Eisessig und Urethan führten sämtlich wieder zu dem Molekulargewicht  $J_2$ , ebenso verdünntere Lösungen in Benzol, konzentriertere jedoch gaben ein grösseres Molekulargewicht. Es ist das jedoch nicht darauf zurückzuführen, daß hier das Jod wirklich komplexere Moleküle bilde, der Grund für die Abnormität ist vielmehr der, daß die Voraussetzung für das Erhalten richtiger Werte, das Ausfrieren des reinen Lösungsmittels, nicht zutrifft, indem das Benzol beim Auskrystallisieren Jod aufnimmt, wodurch natürlich die Depression zu klein, das Molekulargewicht also zu groß ausfällt. Zieht man diesen Umstand in Rechnung, so wird auch hier das Molekulargewicht des Jodes normal. Da sich übrigens das Verhältnis der Konzentrationen des Jodes im flüssigen und im krystallisierten Benzol als konstant erwies, so muß man schließen, daß sich das Jod auch im krystallisierten Benzol mit der Molekulargröße  $J_2$  löst.

Läßt man Lösungen von Jod in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthylchlorid, Benzol, Äthylalkohol, Methylalkohol, Methylal oder Aceton kochen, so verdampft immer Jod mit. Bei der Bestimmung der Siedepunkterhöhungen muß das natürlich berücksichtigt werden. Bringt man dementsprechende Korrekturen an — die Formeln hierfür finden sich angegeben — so berechnen sich wieder für alle Lösungen normale Molekulargewichte des gelösten Jodes, obwohl die Lösungen teils violett, teils rot und teils braun sind — also wieder in voller Übereinstimmung mit den kryoskopischen Versuchen.

Die Verteilung des Jodes zwischen den siedenden Lösungsmitteln und dem Dampfraum wurde ebenfalls untersucht. Die Verteilungsverhältnisse erwiesen sich bei wechselnden Konzentrationen konstant und auch hieraus muß bekanntlich auf gleiches Molekulargewicht des Jodes in beiden Phasen geschlossen werden. Für den Dampfraum ist diese Größe ohne Zweifel  $J_2$ , sie muß es demnach auch für die Lösungen sein.

Als weiteren Beweis für die Verschiedenheit des Jodes in seinen braunen und violetten Lösungen führten GAUTIER und CHARPY an, daß Bleiamalgam beim Schütteln mit den violetten Lösungen grünes Quecksilberjodür, mit den braunen aber gelbes Bleijodid gebe. Aber auch hier haben sich die Autoren nur in ziemlich plumper Weise täuschen lassen, indem dieser scheinbare Unterschied nur auf die sehr verschiedene Löslichkeit des Quecksilberjodides in den fraglichen Flüssigkeiten zurückzuführen ist. Bei 23° löst nämlich

Chloroform	Benzol	Äther	Aceton	Äthylalkohol und Methylalkohol
0.071 %	0.247 %	0.551 %	2.005 %	2.00 %
				3.975 %

Quecksilberjodid.

Schüttelt man nun das Amalgam mit Jod, gelöst in solchen Flüssigkeiten, welche entstehendes Quecksilberjodid reichlich aufnehmen, so wird durch das Herauslösen des letzteren das ebenfalls auftretende Bleijodid isoliert, außerdem setzt sich das gelöste Quecksilberjodid rasch mit Blei unter Bildung weiterer Mengen von Bleijodid un. Unter den Quecksilberjodid wenig lösenden Flüssigkeiten aber wird ersteres durch das überschüssige Metall rasch zu Jodür reduziert.

Der Grund für die verschiedenen Farben der Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich also einstweilen noch nicht angeben.

Zu einem abweichenden Resultat bezüglich der **Molekulargröße des gelösten Jodes** kam übrigens A. A. JAKOWKIN (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 585—594) gelegentlich einer Arbeit „**Zur Frage über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln**“. Der Verf. stellte fest, daß das Verteilungsverhältnis des Jodes zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, Bromoform und Wasser, Tetrachlorwasserstoff und Wasser, und ebenso von Brom zwischen diesen Flüssigkeitspaaren nicht konstant ist, sondern sich mit der Konzentration mehr oder weniger stark ändert. Er schließt hieraus, daß das Jod und Brom in den konzentrierteren Lösungen des organischen Lösungsmittels komplexere Moleküle bilde. Dieser Schluss erscheint indessen keineswegs einwandfrei, denn der Verteilungssatz gilt doch nur für verdünnte Lösungen, in welchen das Lösungsmittel durch die Aufnahme der gelösten Substanz in seiner Natur nicht wesentlich verändert wird. Wenn aber, wie im hier vorliegenden Falle, eine der benutzten Lösungen in 1000 ccm 692 g Substanz gelöst enthält, so kann man eine solche Lösung weder zu den verdünnten rechnen, noch kann man annehmen, daß die Natur des Lösungsmittels in ihr unverändert sei. Man darf also auch nicht den Verteilungssatz auf sie ohne weiteres anwenden wollen.

Wenn wir auch durch die Arbeiten OSTWALD's und anderer über die Abhängigkeit der **Volumänderungen bei der Neutralisation** von der Natur der Säure und der Base genügend orientiert waren, so war doch über die Abhängigkeit dieser Volumänderungen von der Konzentration und Temperatur nichts bekannt. Diese Lücke unseres Wissens auszufüllen hat G. TAMMANN (*Zeitschr. phys. Chemie* 16, 91—96 und 139—146) unternommen. Er bestimmte für sehr verschiedene Konzentrationen die Volumvermehrung, welche auftritt, wenn ein **Grammäquivalent Säure** mit einem **Grammäquivalent Base** neutralisiert wird. Für Chlorwasserstoff und Natriumhydroxyd ist diese Ausdehnung für alle Konzentrationen von 0.1—0.005fach normal nahezu konstant 23 ccm. Für **schwächere Säuren** wird die Ausdehnung um so größer, je verdünnter die Lösungen sind. Für dasselbe Konzentrationsintervall steigt die Ausdehnung bei der Schwefelsäure von 15.3—22.4 ccm, bei der Essigsäure von 11.7 auf 13.0 ccm und bei der Monochloressigsäure von 12.8 auf 16.8 ccm. Wahrscheinlich würden für unendliche Verdünnung alle Säuren den Grenzwert von 23 ccm erreichen. Es entspricht dieses Verhalten dem Ionisationsgrade der Säuren.

Man kann nun die Volume von Lösungen unter der Annahme berechnen, daß im Inneren einer Lösung der Binnendruck größer ist, als im Lösungsmittel selbst, und daß eine Vermehrung des Binnendruckes auf das Volum der Lösung in ähnlicher Weise wirkt, wie eine Vermehrung des äußeren Druckes. Die AMAGAT'schen Versuche ergaben weiter eine Beziehung zwischen dem **äußeren Druck** und dem Volumen. Wendet man diese Beziehung auf die **Änderung des inneren Druckes** bei der Neutralisation an, so zeigen die berechneten Zahlen eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den bei der Neutralisation beobachteten Volumänderungen. Besonders gut aber ist die **Übereinstimmung**, welche zwischen der Abhängigkeit der **Zusammendrückbarkeit** und der Ausdehnung bei der Neutralisation von der Temperatur besteht.

„Über die Volume einiger wässriger Salzlösungen zwischen 100° und 150°“ handelt eine Arbeit von K. ZEPERNICK und G. TAMMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, [1895] 659—670). Die Volumina einer Wassermenge von 0° unter verschiedenen Drucken verhalten sich ebenso wie die Volumina der Wassermenge bei 120

bis 130° unter denselben Drucken. Wenn sich nun die Lösungen ebenso verhalten, so müßten auch die bei 0° gleichen Volume verschieden konzentrierter Lösungen bei 120—130° wieder gleich werden. Um dies experimentell zu prüfen, wurden zwischen 100 und 150° dilatometrische Bestimmungen der Wärmeausdehnung von Wasser und wässerigen, verschieden konzentrierten Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorwasserstoff, Chlorcalcium, Natriumhydroxyd und Natriumsulfat gemacht, und zwar bei dem herrschenden Atmosphärendruck plus einem Überdruck von 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> m Quecksilber. Die Resultate entsprachen im Mittel den erwarteten Werten.

In einer weiteren Arbeit „Über die spezifischen Wärmen der Lösungen“ konnte G. TAMMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 625—644) zeigen, daß man, ausgehend von den Wärmeausdehnungen der Lösungen, die spezifischen Wärmen derselben mit großer Annäherung berechnen kann, daß die unverstandene Thatsache der Wärmekapazitätsverminderung bei der Auflösung von Salzen eine Folge der Erhöhung des Binnendruckes ist, und daß der Parallelismus zwischen Wärmekapazität und Volumänderung bei der Neutralisation und der Verdünnung seine gemeinsame Ursache in der Binnendruckänderung bei diesen Prozessen findet.

Auch die Abhängigkeit der Volume von Lösungen vom Druck wurde von G. TAMMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 620—636) untersucht. Der Verfasser geht von der Annahme aus, daß Änderungen des äußeren Druckes gleiche Änderungen des inneren Druckes hervorrufen, und daß gleichen Änderungen des inneren und des äußeren Druckes gleiche Volumänderungen entsprechen. Unter dieser Voraussetzung wurde an der Hand von Versuchen anderer Forscher eine Formel berechnet, aus welcher die nach Änderung des äußeren oder inneren Druckes eintretenden Volumänderungen bestimmt werden können. Die berechneten Zahlen fallen jedoch mit den wirklich beobachteten teilweise nicht zusammen. Es wird deshalb noch die weitere Annahme gemacht, daß durch den Druck in der Lösung Reaktionen hervorgerufen werden, die dann auch bei Steigerung des inneren Druckes durch Vergrößerung der Konzentration eintreten müßten. Aus der Abhängigkeit der Kompressibilität von der Konzentration lassen sich nun korrigierte Formeln herleiten, bei deren Benutzung die beobachteten und die berechneten Zahlen gut übereinstimmen. Hierdurch wird es ermöglicht, aus den leicht zu bestimmenden Wärmeausdehnungen der Lösungen die schwer zu ermittelnde Kompressibilität abzuleiten.

Die Beziehungen zwischen „Dissoziation und optischer Drehung aktiver Salzlösungen“ wurden von E. RIMBACH (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 671—676) untersucht. Nach der Theorie kommt einem optisch aktiven Salze im ionisierten und im nicht ionisierten Zustande je ein ganz bestimmtes, im allgemeinen verschiedenes Drehungsvermögen zu. Es müßte deshalb möglich sein, aus Messungen an verschieden konzentrierten wässerigen Lösungen, in welchen das Salz verschieden stark ionisiert ist, den Ionisationsgrad zu berechnen. Ist  $[\alpha]_0$  die Drehung des gar nicht ionisierten Salzes,  $[\alpha]_\infty$  die des vollkommen in seine Ionen gespaltenen und  $[\alpha]$  die wirklich beobachtete Drehung, so wäre, wenn sich keine störenden Nebeneinflüsse geltend machten, der Ionisationsgrad  $n$  augenscheinlich gegeben durch die Gleichung

$$n = 100 \frac{[\alpha]_\infty - [\alpha]_0}{[\alpha]_\infty - [\alpha]_0}$$



Bei Messungen, welche mit Hilfe des sehr leicht löslichen Rubidiumtartrates angestellt wurden, wurde gefunden  $[\alpha]_{\infty} = 19.51$  und  $[\alpha]_0 = 25.63$ . Die aus diesen Messungen für  $n$  ermittelten Werte stimmten jedoch sehr wenig mit den aus der Leitfähigkeit ermittelten Ionisationsgraden überein, so daß augenscheinlich Störungen durch Hydratbildung, Hydrolyse und dergleichen Platz greifen. Strahlen verschiedener Wellenlänge, durch „Strahlenfilter“ hergestellt, ergaben keinen Unterschied in den Resultaten.

G. MAGNANINI (*Atti R. Accad. dei Lincei di Roma* 4, [II], 60–63) hat Versuche mit Dimethylviolursäure, Isonitrosodiketohydriden und Dichlorchinondimalonsäureäther angestellt, um die Hypothese von der Färbung der Ionen zu prüfen. Die beobachteten Thatsachen stimmten mit den Forderungen der Theorie überein.

### Stöchiometrie kristallisierter Körper.

Wenn es zur Ermittlung der Molekulargröße homogener, gasförmiger und flüssiger Substanzen auch schon eine ganze Anzahl gangbarer Wege gab, so war es doch noch nicht möglich gewesen, über die Molekulargröße homogener, kristallisierter Substanzen etwas zu erfahren. Auch hier wurde jetzt das erste Resultat erzielt. In einer „Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen“ betitelten Arbeit machte F. W. KÜSTER (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 257–373; siehe auch *Verh. der Vers. deutscher Naturf. und Ärzte* [1894] 104–109) Mitteilung über die Naphtolmenge, welche Wasser aus isomorphen Mischungen von  $\beta$ -Naphtol und Naphtalin aufzunehmen vermag. Mit dem Naphtolgehalt der isomorphen Mischungen steigt auch der Naphtolgehalt des Wassers, das mit diesen Mischungen im Gleichgewicht steht, jedoch nicht bis zu Ende, wo der Bodenkörper reines Naphtol ist. Die Konzentration der Naphtollösung erreicht vielmehr schon früher nach kontinuierlichem Anstieg ein Maximum, um dann plötzlich zu einem gewissen, nur bis zum Ende konstant bleibenden Werte abzufallen. Dieser Wert entspricht also der Löslichkeit des reinen Naphtols.

Betrachtet man zunächst den ansteigenden Teil der Löslichkeitskurve, so ergibt sich aus dem gekrümmten Verlaufe derselben, daß kein konstantes Verteilungsverhältnis des Naphtols zwischen der festen und der flüssigen Phase besteht. Das Molekulargewicht des Naphtols in der Lösung und im Bodenkörper muß also ein verschiedenes sein. Nun erweist sich aber das Verhältnis  $\sqrt{K_m} : K_w$  als durchaus konstant, worin bedeutet  $K_m$  die räumliche Konzentration des Naphtols in der isomorphen Mischung und  $K_w$  dieselbe im Wasser. Hieraus folgt, daß das physikalische Molekül des kristallisierten Naphtols in der isomorphen Mischung doppelt so groß ist, als das der im Wasser gelösten Substanz. Letzteres ist das Einfache, also ist das der Krystalle  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}]_2$ . Aus der Isomorphie von Naphtol und Naphtalin folgt zugleich, daß das Krystallmolekül des Naphtalins  $[\text{C}_{10}\text{H}_8]_2$  ist. Es können nun in der isomorphen Mischung aber auch gemischte Moleküle  $[\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}]$  auftreten, und diese an sich schon sehr wahrscheinliche Annahme macht nun auch den sonst unverständlichen, ohne Analogie dastehenden weiteren Verlauf der Löslichkeitskurve verständlich. So lange in dem Bodenkörper Naphtalin vorherrscht, werden die Krystallmoleküle Naphtalin  $[\text{C}_{10}\text{H}_8]_2$  und Naphtolnaphtalin  $[\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}]$

sein, während reines Naphtol nicht oder doch nur sehr untergeordnet vorkommt. Es wird also hier die durch Zusatz von Naphtalin mehr oder weniger verminderte Löslichkeit des Naphtols aus dem Naphtolnaphtalin  $[C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_8O]$  zur Beobachtung gelangen, und zwar ist die Löslichkeit dieser Substanz für sich allein größer, als die des reinen Naphtols. Herrscht aber bei fortschreitender Vermehrung des Naphtolgehaltes dieses schliesslich im Bodenkörper vor, so müssen in letzterem notwendig auch Moleküle  $[C_{10}H_8O]_2$  auftreten, wodurch die Löslichkeit plötzlich zu der dieser Substanz im unvermischten Zustande abfallen muss, welche Forderung mit der Beobachtung thatsächlich übereinstimmt.

Einen zweiten Weg zur Ermittlung der Molekulargröße der Substanzen in der behandelten isomorphen Mischung bieten die von NERNST und dem Verfasser entwickelten und geprüften Gesetzmäßigkeiten über Löslichkeitsverminderung. Es handelt sich hier um die Verminderung der Löslichkeit des Naphtols in Wasser durch Zusatz von Naphtalin zum Naphtol. Der Verfasser konnte zeigen, dass die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Löslichkeitsverminderung hier nur dann zum Vorschein kommen, wenn man die Annahme macht, dass die sich lösende Substanz die Moleküle  $[C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_8O]$  besitzt, die die Löslichkeit vermindern aber  $[C_{10}H_8]_2$ . Beide Wege führen zu dem nämlichen Resultate, dass die Krystallmoleküle des Naphtalins und des  $\beta$ -Naphtols doppelt so groß sind, als die Moleküle dieser Substanzen im gasförmigen Zustande.

W. MUTHMANN und O. KUNTZE (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 368—378) haben die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare untersucht, da die Autoren jedoch keinen Versuch gemacht haben, ihr experimentelles Material wissenschaftlich zu verwerten, so bietet die Abhandlung selbst weiter kein Interesse. A. FOCK (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2734—2742) hat nun aber das Versäumte inzwischen nachgeholt, indem er die von Jenen mitgeteilten Thatsachen in bekannter Weise zur Bestimmung der Größe des Krystallmoleküls benutzte. Der Verteilungssatz lässt sich hier nicht ohne weiteres auf die Verteilung eines der beiden isomorphen Salze in der festen und in der flüssigen Phase anwenden, weil ein im allgemeinen großer und nicht bekannter Teil des Leiters in der wässrigen Lösung in seine Ionen gespalten ist, und weil dieser gespaltene Anteil für die Verteilung zwischen Bodenkörper und Lösung direkt keine Rolle spielt. Der Verfasser glaubt jedoch diesen störenden Faktor in vielen Fällen, wenn auch nicht ganz, so doch zum größten Teil, eliminieren zu können; denn „nach NERNST (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 381) ist ja bei Salzen mit gleichnamigem Ion der Ionisationszustand von beiden gleich demjenigen der Gesamtkonzentration.“ Der Referent versteht zwar diesen Satz nicht, der sich auch an der zitierten Stelle gar nicht findet, der Verfasser meint aber augenscheinlich den hier zur Anwendung kommenden ARRHENIUS'schen Satz, dass zwei Lösungen mit einem gemeinschaftlichen Ion ihren Dissoziationszustand beim Vermischen nicht ändern, wenn sie jenes Ion in gleicher Konzentration enthalten (*Zeitschr. phys. Chem.* 2, 284 ff.). Es ist deshalb die Annahme zulässig, dass in Lösungen einer Reihe isomorpher Mischkrystalle Proportionalität zwischen den Gesamtkonzentrationen eines der Komponenten und den Konzentrationen des nicht ionisierten Anteils besteht, wenn die Komponenten der Mischkrystalle ein gemeinsames Ion bilden und bei sonst näher Verwandtschaft molekularprozentisch nahe gleich löslich sind, denn dann ist

nahe gleiche Konzentration des gemeinsamen Iones in den gesättigten Lösungen sehr wahrscheinlich.

Für die isomorphen Mischungen aus primärem Kaliumphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , und primärem Kaliumarseniat,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , ergibt sich nun ziemlich gute Konstanz der Verteilung der einzelnen Salze zwischen der festen und der flüssigen Phase, woraus folgt, daß diese Salze in wässriger Lösung — soweit sie nicht ionisiert sind — und im Krystall dasselbe Molekulargewicht besitzen. Für  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{KClO}_4$  folgt analog, daß sich die gelösten, nicht ionisierten Salzmoleküle beim Eintritt in die Krystalle verdoppeln. Was nun das dritte Salzpaar,  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{RbMnO}_4$ , anbetrifft, so weist der Verfasser nach, daß die von MUTHMANN und KUNTZE aus ihren Beobachtungen abgeleitete Schlußfolgerung, die Salze bildeten keine vollständige Mischungsreihe, falsch ist. Auch die Zahlen dieser Reihe scheinen, so weit sie zuverlässig sind, für Doppelmoleküle in den Krystallen zu sprechen. Der Verfasser kommt also hier zu dem schon früher von F. W. KÜSTER (siehe das vorstehende Referat und *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 357—373) ebenfalls erhaltenen Resultat, daß die physikalischen Moleküle krystallisierter Substanzen entweder nicht oder doch nur wenig komplizierter sind, als die Moleküle von Flüssigkeiten oder Gasen.

RICHARD LÖWENHERZ (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 70—90) untersuchte „Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern.“ Als mit Hilfe des BECKMANN'schen Apparates die Molekulardepression des Glaubersalzes beim Zusatz anderer Substanzen bestimmt wurde, ergab sich für die Nichtleiter Harnstoff, Glykokoll, Traubenzucker, Formamid und Glycerin in guter Übereinstimmung der Wert 32.6. Von Elektrolyten lieferten Natriumsalze, wie das Chlorid, Chromat, Karbonat, Persulfat und auch das tertiäre Orthophosphat dieselbe Zahl, weil ihre Ionisation in der mit Natriumionen überhäuften Lösung auf einen unbedeutenden Betrag zurückgedrängt wird. Für das Persulfat wird die auch sonst als die richtig erwiesene Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bestätigt. Daß das tertiäre Phosphat fast normale Werte ergab, muß überraschen, weil man auf weitgehende Hydrolyse in das sekundäre Salz und Natriumhydroxyd gefaßt sein mußte. Die Abweichungen betragen aber nur 15%. Sulfate anderer Metalle, wie Kalium, Ammonium und Lithium, lieferten um das doppelte zu große Molekulardepressionen (etwa 68), weil sie sich in die Ionen  $\text{M}^+$  und  $\text{MSO}_4^-$  spalten, deren Entwicklung durch die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{NaSO}_4^-$  der Lösung nicht behindert werden kann. Ein weiterer Zerfall des Ions  $\text{MSO}_4^-$  wird aber praktisch unmöglich gemacht, weil die Konzentration des dadurch entstehenden Anions in der Lösung eine bereits zu große ist.

Werden Kombinationen anderer Ionen hinzugegeben, wie Chlorkalium, Kaliumnitrat, -Chromat oder Karbonat, so fallen die Depressionen infolge doppelter Umsetzung zu groß aus.

Ein weiterer Teil der Arbeit bringt im Anschluß an die Arbeit GOLDSCHMIDT's den Nachweis, daß die Temperatur maximaler Löslichkeit von Glaubersalz in einer 12%igen Harnstofflösung zusammenfällt mit dem Schmelzpunkt von Glaubersalz, dem eine entsprechende Menge Harnstoff zugegeben ist. Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve von Natriumsulfat und Glaubersalz war nämlich  $29.85^\circ$ , die Schmelztemperatur  $29.26^\circ$ . Harnstoff erhöht also, wie es nach GOLDSCHMIDT's Resultaten zu erwarten war, die Löslichkeit des Glaubersalzes, vermindert aber die des Natriumsulfats.

Die experimentell zu 32.6 gefundene Molekulardepression des Glaubersalzes wurde theoretisch aus der Schmelzwärme zu 36 und aus der Tension der Lösung zu 33.8 abgeleitet.

Gelegentlich einer Untersuchung „Über die Löslichkeit überschmolzener Flüssigkeiten“ beobachtete L. BRUNER (*Compt. rend.* 121, 59–60), wie nicht anders zu erwarten, daß überschmolzenes Natriumhyposulfit in Alkohol leichter löslich ist, als das krystallisierte Salz gleicher Temperatur.

„Beiträge zur Kenntnis der Kryohydrate“ lieferte M. ROLOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 325–356 als Auszug aus einer Preisschrift der philos. Fakultät, Göttingen). Konstruiert man einmal die Kurve, welche die Löslichkeit irgend einer Substanz in einer Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur angiebt, und zweitens die Kurve der entsprechenden Gefrierpunktserniedrigung, so liefert der Durchschnitt beider Kurven den kryohydratischen Punkt, bei welchem sich bei fortschreitender Wärmeentziehung beide Substanzen unverbunden nebeneinander abscheiden. Die fraglichen Kurven wurden für vier Substanzpaare experimentell bestimmt. Der kryohydratische Punkt liegt für Benzoesäure-Benzol bei 4.2° mit einem Benzoesäuregehalt von 5.1%; für Essigsäure-Benzol bei –8.6° mit 35.8%; Essigsäure; für Naphtalin-Diphenylamin bei 32.45° mit 30.1% Naphtalin. Auch der Einfluß des äußeren Druckes auf die Lage des kryohydratischen Punktes wurde untersucht. Rechnung und Versuch ergaben in guter Übereinstimmung, daß für Naphtalin-Diphenylamin der kryohydratische Punkt für etwa 33 Atmosphären Druck um 1% steigt. Als den Paaren dritte Körper hinzugegeben wurden, die sich entweder nur in einem oder aber auch in beiden Substanzen lösten, wurden die zu erwartenden Erscheinungen beobachtet.

A. POISSOT (*Bull. Soc. Chim.* [3], 13, 312–316) teilt in einer Publikation „Über die Kryosalze“ mit, daß er diese mikroskopisch untersucht habe. Da er hierbei Kryställchen reinen Eises erkennen konnte, so nimmt er an, daß die von GUTRY angegebene sehr komplizierte Zusammensetzung vieler Kryosalze nicht den Thatsachen entspreche, daß vielmehr die wahre Zusammensetzung einfacheren molekularen Verhältnissen entspreche. Es ist in der That kaum zu glauben, daß dem Verfasser, wie vielen seiner Landsleute, das Wesen der Kryohydrate immer noch nicht klar geworden ist. Es ist ganz erstaunlich, wie wenig man sich jenseits des Rheines im allgemeinen um die deutsche Litteratur zu kümmern scheint. Würden dort die Lehrbücher der theoretischen Chemie von NERNST und OSTWALD mehr studiert werden, so bliebe wohl ein guter Teil der alljährlichen Arbeiten zum Ruhme ihrer Verfasser unpubliziert.

Wendet man die Massenwirkungsgesetze auf den Fall gesättigter, wässriger Salzlösungen und unter Berücksichtigung der Ionisation an, so gelangt man zu den beiden folgenden Sätzen: 1) „Die nicht ionisierte Menge des Salzes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt konstant, wenn ein anderes Salz zugesetzt wird.“ 2) „Das Produkt der Mengen der Ionen des die Lösung sättigenden Salzes bleibt ebenfalls konstant.“ Da die Gültigkeit dieser Schlüsse noch nicht genügend erwiesen schien, so unternahmen A. A. NOYES und CH. G. ABBOT (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 125–138) „Eine Prüfung des Prinzips der Löslichkeitsbeeinflussung und einen Vergleich der daraus und aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Dissoziationswerte“. Sind  $m_0$  und  $m'$ , die Löslichkeiten zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion in Wasser,  $m$  und  $m'$  die Löslichkeiten bei gleich-

zeitiger Anwesenheit der Salze, und  $\alpha_0$  und  $\alpha'_0$ ,  $a$  und  $a'$  die entsprechenden Ionisationsgrade, so ergeben sich bei Anwendung der zu prüfenden Sätze augenscheinlich die Gleichungen

$$m_0(1-\alpha_0)=m(1-a) \text{ und}$$

$$m'_0(1-\alpha'_0)=m'(1-a')$$

für die nicht ionisierten Anteile, und

$$m_0^2\alpha_0^2=ma(ma+m'a') \text{ und}$$

$$m'_0{}^2\alpha'_0{}^2=m'a'(ma+m'a')$$

für die Ionen.

Da diese 4 Gleichungen nur die 4 unbekanntten Größen  $\alpha_0$ ,  $\alpha'_0$ ,  $a$  und  $a'$  enthalten, so lassen sie sich auflösen.

Als Versuchsmaterial geeignet erwiesen sich das Chlorid, das Sulfoeyanat und das Bromat des Thalliumoxyduls, deren Lösungen bei 40° 0.025; 0.028 und 0.022fach normal sind.

Für 100  $\alpha_0$ , d. i. der Ionisationsgrad des in reinem Wasser gesättigten Salzes, ergaben sich die Werte:

für TlCl aus Kombination mit	{	TlSCN : 86.5 ± 0.7
		TlBrO <sub>3</sub> : 86.5 ± 0.7
für TlSCN aus Kombination mit	{	TlCl : 86.7 ± 0.4
		TlBrO <sub>3</sub> : 86.6 ± 0.4
für TlBrO <sub>3</sub> aus Kombination mit	{	TlCl : 89.9 ± 0.4
		TlSCN : 91.1 ± 0.7

die endgültigen, wahrscheinlichen Werte sind hiernach:

für TlCl 86.5 ± 0.3; für TlSCN 86.6 ± 0.3; für TlBrO<sub>3</sub> 90.3 ± 0.4.

Die vorzügliche Übereinstimmung der Werte für jedes Salz aus den beiden unabhängigen Versuchen rechtfertigt den Schluss, daß die den Rechnungen zu Grunde gelegten Löslichkeitsprinzipie streng gültig sind.

Zur Kontrolle der für den Ionisationsgrad erhaltenen Werte wurden dieselben weiter noch aus den molekularen Leitfähigkeiten der Salze in gesättigter Lösung und in den Lösungen  $\nu=1000$  und  $\nu=1667$  bestimmt. Es ergab sich hier 100 $\alpha_0$  (wie oben bei 40°)

für TlCl 86.6 ± 0.1; für TlSCN 85.5 ± 0.1; für TlBrO<sub>3</sub> 89.0 ± 0.1.

Hierdurch ist bewiesen, daß die Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmethode bei der Bestimmung des Ionisationsgrades zu denselben Resultaten führen.

Weiter ist nun auch endgültig festgestellt, daß das Massenwirkungsgesetz auf die Änderung der Ionisation von Salzen mit der Verdünnung nicht anwendbar ist. Der Sachverhalt ist hier vielmehr der folgende: Das Produkt der Mengen der Ionen steht bei verschiedenen Verdünnungen nicht in einem konstanten Verhältnisse zu der Menge des undissoziierten Salzes, wohl aber hat das jeder Menge undissoziierten Salzes entsprechende Produkt der Ionen einen bestimmten Wert, welcher von der relativen Menge der Ionen ganz unabhängig ist. Vorstehendes ist bislang jedoch nur für relativ verdünnte Lösungen bis 0.03fach normal erwiesen.

Eine interessante Arbeit über „Molekulare Löslichkeitserhöhung“ verdanken wir H. GOLDSCHMIDT (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 145—163). Eine Substanz hat im allgemeinen in Wasser eine andere Löslichkeit, als ihr „Hydrat“. Der Durchschnitt beider Löslichkeitskurven ist die Umwandlungstemperatur. Bei der Umwandlungstemperatur hält sich die Dampfspannung aus dem „Hydrat“

und aus der Lösung das Gleichgewicht. Mit abnehmender Temperatur fällt die Spannung des Hydrates rascher, als die der Lösung. Durch Zusatz eines Fremdkörpers zur Lösung wird nun die Spannung der Lösung verringert, die des Hydrates aber nicht, der Schnittpunkt der Kurven, die Umwandlungstemperatur, geht also herunter. Nun wird nach NERNST die Löslichkeit der wasserfreien Substanz selbst durch Zusatz kleiner Mengen indifferenten fremder Substanzen nicht beeinflusst, die Löslichkeit des „Hydrates“ muß deshalb bei Gegenwart des Fremdkörpers entsprechend steigen, damit der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven mit dem erniedrigten Umwandlungspunkte zusammenfällt. Die Löslichkeit eines Hydrates muß deshalb auch durch äquimolekulare Mengen aller Nichtelektrolyte gleich stark erhöht werden, woraus sich ein neuer Weg der Molekulargewichtsbestimmung ergibt.

Diese Forderungen der Theorie wurden mit Hilfe des p-Nitrophenolnatriums geprüft, daß mit 2 und mit 4 Molekülen Krystallwasser erhalten werden kann. Versuche mit dem Dilatometer ergaben, daß sich das Tetrahydrat nahe bei  $36^{\circ}$  in das Dihydrat und Wasser spaltet, während sich aus der Lage der Löslichkeitskurven der Umwandlungspunkt in guter Übereinstimmung zu  $35.79^{\circ}$  ergab. Weiter wurden die Löslichkeiten der beiden Hydrate in reinem Wasser und in normalen, wässerigen Lösungen von Harnstoff, Glycerin, Aceton, Acetonitril, Propionitril, Urethan und Äthylalkohol untersucht. Beide Substanzen wurden von den wässerigen Lösungen in der That reichlicher aufgenommen, als von reinem Wasser, nur die äthylalkoholhaltige Lösung verhielt sich wie Wasser selbst. Glycerin, Harnstoff, Aceton und Propionitril vermehrten die Löslichkeit fast im selben Grade, Acetonitril etwas weniger, Urethan etwas mehr. Die Löslichkeitserhöhung durch diese 6 Substanzen war übrigens für das Tetra- und für das Dihydrat nahezu die nämliche. Daß Äthylalkohol die Löslichkeit beider Substanzen nicht vermehrt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß der Alkohol die Löslichkeit der wasserfreien Substanzen selbst vermindert. Berechnet man auf theoretischer Grundlage das Verhältnis der molekularen Löslichkeitserhöhungen der beiden Hydrate, so findet man, daß diese Zahlen bei Harnstoff, Glycerin, Aceton und Urethan mit den experimentell erhaltenen nahe übereinstimmen.

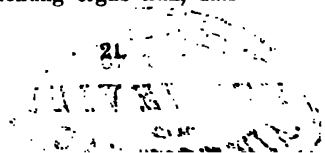
Ein sehr interessantes „Zusammenfließen und Ausheilen fließend weicher Krystalle“ beobachtete O. LEHMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 91–96), als er die Krystallisation von Seife (Kaliumoleat) aus Alkohol unter dem Mikroskope verfolgte. Die Krystalle dieser Substanz sind doppeltbrechend und wahrscheinlich quadratisch, sehr weich, so daß sie äußerem Drucke fließend nachgeben. Berühren sich nun zwei Individuen verschiedener Orientierung, so verwachsen sie sehr rasch, indem sich das kleinere Exemplar dreht, bis beide gleich orientiert sind. Splitter größerer Individuen fließen rasch in symmetrische Gestalt zurück. Stücke starrer Krystalle heilen sich nun auch aus, aber nur langsam und durch Vermittelung des Lösungsmittels, während hier bei den zähflüssigen Krystallen der Ölseife die Oberflächenspannung die Verschiebung der Teile bewirkt. Die inneren, orientierenden und fixierenden Kräfte des Krystalles bedingen im Verein mit der Oberflächenspannung die Gestalt des Krystallindividuums.

Von vielen Forschern wird bekanntlich immer noch angenommen, daß die Symmetrie eines Krystalles durch die Symmetrie der ihn aufbauenden Moleküle bedingt sei, obwohl sich die Notwendigkeit dieser Forderung ganz

und gar nicht einsehen läßt, indem sich auch die unsymmetrischsten Moleküle — und Mangel an Symmetrie dürfte die Regel im Bau der Moleküle sein — nach den allersymmetrischsten Punktsystemen anordnen lassen. H. TRAUBE (*Jahrb. Mineral.* [9. Beilageband 1895], 625—630) beschreibt nun in einer Abhandlung „Über die Krystallformen regulärer und optisch einaxiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen“, einige Alaune, deren molekulare Asymmetrie durch das starke Drehungsvermögen der Lösungen erwiesen ist, die aber dennoch ganz gewöhnliche reguläre Krystalle bilden, die sich der Polarisationssebene des Lichtes gegenüber indifferent verhalten. Der Coniineisenalaun ist, seinen Ätzfiguren nach zu schließen, regulär tetratoëdrisch, für seine Lösung ist  $[\alpha]_D = +0.53^\circ$ . Der entsprechende Aluminiumalaun zeigt dieselben Eigenschaften, nur ist bei ihm  $[\alpha]_D = +0.68^\circ$ . Beide Alaune dürften mit den gewöhnlichen wohl nicht isomorph sein. Der ebenfalls optisch aktive Laurineenkampher,  $C_{10}H_{16}O$ , erwies sich als hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch mit negativer Doppelbrechung.

Über die blaue Jodcholalsäure hat F. W. KÜSTER (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 156—163; siehe auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 783—785) gearbeitet. Wie der Verf. nachgewiesen hat (siehe weiter oben), ist die blaue Jodstärke keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in gequollener resp. durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärke. Es lag nun mehr als nahe, diese Auffassung auch auf die der Jodstärke in vielen Stücken so ähnliche Jodcholalsäure zu übertragen. Die Untersuchung zeigte jedoch, daß dies nicht gerechtfertigt ist. Denn als Cholalsäure aus alkoholischen Lösungen von Jodjodkalium wechselnder Konzentration abgeschieden wurde, fiel die Säure unverändert aus, so lange die Konzentration des Jodes hinter einem Gehalte von 0.020 g in 100 ccm zurückblieb. Als jedoch diese Grenze allmählich überschritten wurde, trat mehr und mehr die blaue Substanz neben der unveränderten weißen Verbindung auf, während die Konzentration der Mutterlauge für das Jod immer 0.020 g in 100 ccm blieb. Die Cholalsäure nahm aber nur so lange das überschüssige Jod aus der Lösung fort, bis sie für jedes Mol. ein Mol. Jod gebunden hatte, das dann noch überschüssige Jod blieb in der Lösung. Von einer Verteilung des Jodes zwischen der Säure und der Lösung kann also nicht die Rede sein. Die Substanz charakterisiert sich vielmehr als eine sich dissoziierende Verbindung, deren Dissoziationsdruck gerade dem osmotischen Druck einer Jodlösung das Gleichgewicht hält die in 100 ccm 0.020 g Jod enthält. Weitere Versuche thaten nun aber dar, daß die Verbindung nur in krystallisierter Form besteht, indem auch in konzentrierten Lösungen das gesamte Jod in freiem Zustande vorhanden ist. Das Jod (resp. Jodjodkalium) spielt also in den Krystallen der blauen Jodcholalsäure ganz dieselbe Rolle, wie Wasser, Alkohol, Benzol etc. in den entsprechenden Krystallen mit „Krystallwasser“, „Krystallalkohol“, „Krystallbenzol“ und dergl. Die blaue Jodcholalsäure ist also eine ausgesprochene Krystallstrukturverbindung, deren Existenz an die Struktur des Krystalles gebunden ist.

Rotes und gelbes Quecksilberoxyd werden gemeinhin für verschiedene Körper gehalten, indem das erstere krystallisiert, das zweite aber amorph sein soll. Hiergegen sprach die Thatsache, daß sich beide Formen nach VARET in Cyanwasserstoffsäure mit gleicher Wärmetönung lösen. Eine von W. OSTWALD (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 159—160) veranlafte Untersuchung ergab nun, daß die elektromotorische Kraft eines Elementes



Hg | rotes Oxyd | Kalilauge | gelbes Oxyd | Hg  
gleich Null (oder höchstens = 0.001 Volt) ist. Hieraus folgt, daß beide Quecksilberoxyde identisch sind. Sie verhalten sich zu einander, wie Kaliumbichromat in Krystallen und als Pulver, von welchem ersteres ja auch rot, letzteres aber mehr gelb ist.

Auf Grund einiger an isomorphen Mischkrystallen gemachten Beobachtungen waren H. AMBRONN und M. LE BLANC (*Ber. der math.-physik. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. der Wissensch. zu Leipzig* [2. Juli 1894], 173—184) zu dem Schlusse gelangt, wir seien nicht mehr berechtigt, von isomorphen Mischungen zu sprechen, insofern man mit dem Worte Mischung eine molekulare Durchdringung bezeichnen wolle, es sei vielmehr angebracht, fortan von isomorphen Gemengen zu sprechen. Dieser Auffassung über das Wesen der isomorphen Mischkrystalle trat F. W. KÜSTER (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895], 16, 525—528) in einer „Über das Wesen isomorpher Mischungen“ betitelten Notiz entgegen, indem er darauf hinwies, daß die von den genannten Verfassern gemachte Annahme mit einigen wohl studierten Eigenschaften dieser Gebilde in unvereinbarem Widerspruch stehe. Auch konnte er zeigen, daß keine der von AMBRONN und LE BLANC gemachten Beobachtungen wirklich zu den von jenen gezogenen Schlüssen führe, indem dieselben auch ungezwungen mit der alten, wohl begründeten und gut gestützten Auffassung vereinbar seien.

Eine „Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf elektrischem Wege“ wurde von A. E. BAUR (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895], 18, 180—182) ausgeführt. Mit Hilfe umkehrbarer Elektroden aus Quecksilber und Merkurphosphat wurde die Umwandlungstemperatur des  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zu 36.5 bis 36.8° ermittelt. Bei dem Doppelsalz  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$  versagte aber die Methode, weil das Quecksilberjodid durch das Quecksilber der Elektrode zu rasch zu Jodür reduziert wird. Die gesuchte Temperatur scheint etwa 50° zu sein, doch hat es den Anschein, als ob es sich gar nicht um eine eigentliche Umwandlung in eine andere Form derselben Substanz handle, sondern um einen Zerfall des Doppelsalzes unter Ausgabe von Quecksilberjodid.

J. VIOLLE (*Compt. rend.* 120, 868—869) fand, daß die mittlere spezifische Wärme des Graphits oberhalb 1000° nach der Formel  $C_p^t = 0.355 + 0.00006t$  wächst. Als Siedepunkt des Kohlenstoffes ergibt sich hieraus die Temperatur von 3600°, da 1 g Graphit bei der Abkühlung von seiner Siedetemperatur bis zum Nullpunkt 2500 Cal. abgeben soll. Nähere Angaben fehlen noch.

### Systematik.

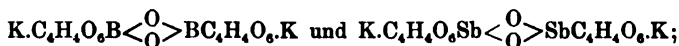
Eine Untersuchung „Über komplexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und Bleies“ hat L. KAHLBERG (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 577—619) angestellt. Wenn man Bleioxyd mit Kaliumtartratlösung digeriert, so löst sich das Bleioxyd unter Freiwerden von Kaliumhydroxyd auf. Die naheliegende Vermutung, daß hierbei eine komplexe Verbindung entstehe, wurde durch die Messung der elektromotorischen Kraft der Lösung gegen Bleiacetat und Bleielektroden bestätigt. Unter Zuhilfenahme des Gefrierpunktes der Lösung liefs es sich wahrscheinlich machen, daß in ihr das Salz  $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6\text{Pb})_2$  enthalten sei, dessen zweiwertiges, negatives Ion vielleicht nach der Formel  $\text{CO}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CO}_2 - \text{Pb} - \text{O} - \text{Pb} - \text{CO}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CO}_2$  konstituiert ist.



Ganz analog ist die Formel des Salzes der FEHLING'schen Lösung  $K_2(C_4H_5O_6Cu)_2$ ; auch hier enthält die Lösung keine Kupferionen, vielmehr ist das Kupfer Bestandteil komplexer Ionen. Wenn man zu den Salzen Kalilauge hinzugibt, so wird dieselbe teilweise durch die Hydroxylgruppen der komplexen Ionen neutralisiert, so daß ein großer Teil der mit der Kalilauge eingeführten Hydroxylionen verschwindet, was sich aus dem Verhalten der Lösung gegen Superoxydelektroden mit Sicherheit nachweisen läßt.

Löst man in den rechtsdrehenden Alkalitartraten wachsende Mengen Bleioxyd auf, so wird die Drehung allmählich kleiner und geht schließlic in Linksdrehung über. Das komplexe Plumbotartration dürfte hiernach linksdrehend sein.

Für das Kaliumboryltartrat und für das Kaliumantimonyltartrat ergaben sich die Formeln



in Lösung bilden sie neben Kaliumionen die entsprechenden, verschiedenen, komplexen, bor- resp. antimonhaltigen Ionen, welche für das Drehungsvermögen bestimmend sind. Das Drehungsvermögen bleibt deshalb auch in den verdünntesten, äquivalenten Lösungen beider Salze verschieden, während es gleich werden müßte — gleich dem aller Tartrate — wenn auch das Bor und das Antimon bei fortschreitender Verdünnung abgespalten würden.

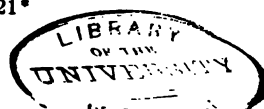
Auch von anderen alkalischen Lösungen, in denen Kupferoxyd und Bleioxyd durch organische Substanzen (Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Glycerinsäure, Weinsäure, Salicylsäure, Äthylenglycolsäure, Glycerin, Erythrit, Mannit, Rohrzucker, Biuret) in Lösung gehalten wird, muß man auf Grund ihres elektromotorischen Verhaltens annehmen, daß in ihnen kaum Blei- oder Kupferionen enthalten sind, daß die Metalle vielmehr mit den organischen Substanzen zu komplexen Verbindungen zusammengetreten sind. Zu demselben Schluß führt bekanntlich auch das analytische Verhalten der fraglichen Lösungen.

## II. Verwandtschaftslehre.

### Thermochemie.

Wie nicht anders zu erwarten, sind im verflossenen Jahre wiederum von einer ganzen Reihe von Forschern viele thermochemische Daten veröffentlicht worden. Da derartige mehr oder weniger zusammenhangslose Einzelbestimmungen jedoch kaum allgemeines Interesse beanspruchen können, so soll auf diese Arbeiten hier nicht eingegangen werden.

An der Hand der VAN'T HOFF'schen Gleichung, die auch mit Hilfe der PLANCK'schen Gleichgewichtsformel entwickelt werden konnte, berechnete M. RUDOLPHI (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 277—300) aus den von RAUPENSTRAUCH und SEDLITZKY gemachten Löslichkeitsbestimmungen die Lösungswärme gewisser Silbersalze. Die erhaltenen Zahlen sind aber nicht direkt die Lösungswärmen, weil noch die Ionisationswärmen mit in die Werte eingegangen sind. Der Grad der Ionisation wurde aus der Leitfähigkeit der Silbersalze der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure in gesättigter Lösung zwischen 25 und 60° hergeleitet. Da hierfür auch die Kenntnis der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung notwendig war, so



wurde das Silbernitrat bei denselben Temperaturen gemessen. Die hierbei für verschiedene Verdünnungen erhaltenen Werte gaben bei Berechnung nach der OSTWALD'schen Formel

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{v\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)}$$

keine Konstante, wohl aber, wenn man  $\sqrt{v}$  statt  $v$  einsetzte.

Die Werte der Konstanten sind dann bei

25°: 1.03; 30°: 1.07; 40°: 1.115; 50°: 1.18 und 60°: 1.145.

Andere gute Leiter lassen ähnliches beobachten; Chlorsäure, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumbromid, Kadmiumnitrat, Kaliumsulfat und Natriumchlorid geben konstante Werte, wenn man  $\sqrt{v}$  für  $v$  einsetzt, wie aus den Messungen von OSTWALD, KOHLRAUSCH, WEBSHOFEN, KRANNHALS und GROTTJAN hervorgeht. Bei Kaliumchlorid z. B. fällt die Konstante zwischen 50.3 und 82.0° nur von 1.64—1.59; beim Ferrocyankalium zwischen 18 und 99.4 von 0.161 auf 0.139. Aus diesen Daten läßt sich nun die Ionisationswärme der untersuchten Salze berechnen. Aus der wirklichen Lösungswärme  $L$  und der Ionisationswärme  $Q$  wurde dann die Lösungswärme  $W$  eines Moleküls nicht ionisierten Salzes abgeleitet, jedoch sind nach H. JAHN (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 550—551) die für die wirklichen Lösungswärmen des undissociierten Stoffes angegebenen Zahlen infolge Benutzung einer falschen Formel unrichtig. Es sind vielmehr bei 25° C. die Lösungswärmen für das Acetat —4.45 Kal., für das Propionat —5.13 Kal., für das Butyrat —4.41 Kal. und für das Valerat —4.18 Kal. Auch J. J. VAN LAAR (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 545—549) machte auf das Versehen aufmerksam.

### Photochemie.

A. BESSON (*Compt. rend.* 121, 125—128) stellte Versuche „Über einige oxydierende Eigenschaften des ozonisierten und des von der Sonne bestrahlten Sauerstoffs“ an. Hiernach wirkt der Sauerstoff unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bei vielen Oxydationsvorgängen gerade so, als wenn er Ozon enthielte. Er oxydiert  $C_2Cl_4$  zu  $CCl_3.COCl$  und  $COCl_2$ ;  $PCl_3$  zu  $POCl_3$ ; aus den Jodiden des Phosphors macht er Jod frei u. s. w.

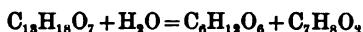
Die Einwirkung der infraroten Strahlen auf das Schwefelsilber wurde von H. RIGOLLON (*Compt. rend.* 121, 164—166) studiert. Von zwei dünnen Schichten Schwefelsilber, die durch Elektrolyse hergestellt waren, wurde die eine beleuchtet, die andere nicht, während sie in eine Salzlösung eingetaucht waren. Noch weit im Infrarot konnte eine Wirkung der Strahlen mit Hilfe des Galvanometers nachgewiesen werden. Im Sonnenspektrum z. B. konnten die Minima bei 0.96  $\mu$ , 1.04  $\mu$  und 1.16  $\mu$  erkannt werden. Im aktivsten Teil des infraroten Spektrums zeigte das Elektrometer bei 1.4 mm Spaltweite 3—4 Millivolt an. Unabhängig von der Lösung ist die bestrahlte Platte immer negativ.

### Chemische Mechanik.

RAOULT PICTET (*Chem. Ztg.* 19, 425—426) machte weitere Mitteilungen über chemische Reaktionen bei sehr tiefen Temperaturen und zwar beziehen sich die

diesmal veröffentlichten interessanten Versuche auf Reaktionen zwischen Gasen. So vermögen sich z. B. Stickstoffoxyd und Sauerstoff bei  $-120^{\circ}$  nicht mehr zu vereinigen, ja, eine Mischung von Chlor und Wasserstoff wird sogar schon bei  $-25^{\circ}$  nicht mehr durch intensives Magnesiumlicht zur Explosion gebracht. Schwefeldioxyd und Chlor haben bei  $-60^{\circ}$  ihre bleichende Wirkung vollkommen verloren.

A. A. NOYES und W. J. HALL (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 240—244) untersuchten die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren, und zwar durch Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Malonsäure bei  $95^{\circ}$ . Der Verlauf der Reaktion



war der einer Reaktion erster Ordnung, gerade so wie die Zuckerinversion, und zwar erwies sich die relative Wirksamkeit der verglichenen Säuren für beide Vorgänge gleich, wie das auch zu erwarten war. Die Wirksamkeit der Salzsäure steigt etwas schneller, als die Konzentration, obwohl doch die Konzentration der Ionen etwas langsamer zunimmt, als die Gesamtkonzentration.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Amine und Alkylammoniumsalze wurde von N. MENSCHUTKIN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1398—1407) untersucht, indem er bei  $100^{\circ}$  in zugeschmolzenen Röhren immer je 2 Mol. Ammoniak resp. Amin auf je 1 Mol. Alkylbromid einwirken ließ, und zwar gelöst in dem 15fachen Volum Benzol. Nach gemessenen Zeiten wurden die Röhren unter Wasser zerdrückt und der Stand der Reaktion durch Titration des gebildeten bromwasserstoffsäuren Salzes mit Silberlösung ermittelt. Da die Reaktion bimolekular ist, muß ihr Verlauf der bekannten Gleichung

$$dx : dt = (A - x) \cdot B - x) \cdot c$$

genügen. Weil nun  $A = 2B$  im vorliegenden Falle ist, so folgt

$$c = \log \frac{A - x}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

Vergleicht man die mit Hilfe dieser Gleichung aus den experimentellen Daten berechneten Konstanten mit einander, so ergibt sich, daß dieselben innerhalb sehr weiter Grenzen veränderlich sind, nämlich von  $0.5 \cdot 10^{-6}$  bis  $59954 \cdot 10^{-6}$ , ordnet man aber die Amine nach der Geschwindigkeit ihrer Konstanten, so bleibt die Reihenfolge bei den verschiedenen Halogenalkülen dieselbe. Auf eine Reihe weiterer Gesetzmäßigkeiten, welche sich aus den Versuchen ergeben haben, kann hier nicht weiter eingegangen werden; es mag hier nur noch hervorgehoben werden, daß die Fähigkeit des Stickstoffes in den fünfwertigen Zustand überzugehen im engen Zusammenhange mit der Natur der mit ihm verbundenen Elemente oder Gruppen steht, so daß man es durch geeignete Kombination derselben in der Hand hat, die Fähigkeit, fünfatomige Verbindungen zu erzeugen, herbeizuführen oder zu vernichten.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypoiodits ist von A. SCHWICKER (*Zeitsch. phys. Chem.* 16, 308—314) untersucht worden. Da sich die Substanz gemäß der Gleichung



in Kaliumjodid und Jodkalium umgesetzt, so mußte der Vorgang als ein solcher 3. Ordnung aufgefaßt werden, für den dann die Beziehung

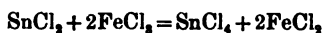
$$2A^3k = \frac{1}{t} \frac{x(2A-x)}{(A-x)^2}$$

gegolten hätte. Ist überschüssige Kalilauge zugegen, so verläuft die Umsetzung sehr rasch, und zwar charakterisiert sie sich nach Ansicht des Verfassers in diesem Falle als eine Reaktion zweiter Ordnung, indem innerhalb der einzelnen Versuchsreihen nicht der obige, sondern der folgende Ausdruck Konstanz zeigt:

$$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$$

Jedoch ist der Einfluß der Konzentration, sowie des Überschusses an Kalilauge außerordentlich groß, so daß sich für die verschiedenen Versuchsreihen die Konstante  $K$  von 0.0245—9.731 ändert. — Arbeitet man mit neutralen Lösungen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein und der Ausdruck für  $k$  verliert die Konstanz, wendet man jedoch überschüssiges Jod an, so liefert die obenstehende Gleichung für einen Vorgang dritter Ordnung konstante Werte.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid wurde von A. A. NOYES (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 546—561) untersucht. Der nach der Gleichung

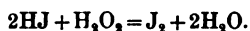


stattfindende Vorgang erlitt in neutraler Lösung gewisse Störungen, im großen und ganzen jedoch bot er das Bild einer Reaktion dritter Ordnung, wie eine solche bisher noch nicht beobachtet worden war. Die unter der Voraussetzung eines Vorganges dritter Ordnung bezeichneten Konstanten zeigten sich in den meisten Versuchsreihen nur wenig veränderlich. Die Abweichungen untereinander aber sind weit geringer, als wenn man die Konstanten für eine Reaktion zweiter Ordnung berechnet. Ein Überschuss von Eisenchlorid wirkt vielmehr beschleunigend als ein solcher von Zinnchlorür. Auch dieser Umstand deutet nach des Verfassers Ansicht auf den dritten Grad der Reaktion hin. — Zusatz von Salzsäure ändert den Reaktionsverlauf in einen solchen zweiter Ordnung um, jedoch ist der Übergang kein vollständiger. Dies erklärt das Ergebnis von KAHLENBERG (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 314—323).

In einer „Beitrag zur Kenntnis der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reaktionen“ betitelten Arbeit untersuchte A. A. NOYES (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 118—132) die Frage, ob die Ordnung einer polymolekularen Reaktion von der Zahl der miteinander reagierenden Moleküle, oder aber von der Zahl der Substanzen abhängt. Es giebt nun zwei verschiedene Methoden die Ordnung einer Reaktion festzustellen. Nach der ersten untersucht man, ob die berechneten Konstanten der verschiedenen Ordnungen im Verlauf der fortschreitenden Reaktion innerhalb der einzelnen Versuchsreihen konstant sind, nach der anderen arbeitet man mehrere Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen durch und vergleicht die jedesmal auf eine bestimmte Stufe der Reaktion bezogenen Konstanten der verschiedenen Ordnungen bei den unabhängigen Versuchsreihen. Der Verfasser hält nur die zweite Methode

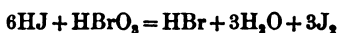
für zuverlässig, weil hierbei die Störungen durch den Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit der Reaktion fortfallen.

Jodwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd setzen sich um nach der Gleichung



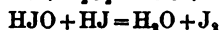
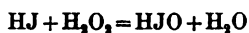
Da hier 3 Moleküle miteinander reagieren, die 2 verschiedenen Substanzen angehören, so könnte es sich um eine Reaktion zweiter oder dritter Ordnung handeln. Berechnet man die Versuche von MAGNANINI nach der ersten Methode, so erhält man nahe konstante Zahlen, wenn man annimmt, daß es sich um eine Reaktion dritter Ordnung handelt. Benutzt man aber die zweite Methode, so findet man, daß nur die Konstanten zweiter Ordnung vom Wechsel der Konzentrationen unabhängig sind. Hiernach wäre also die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd eine solche zweiter Ordnung. Die Berechnung der Versuche SCOTT's führt zu dem nämlichen Ergebnis.

Auch die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure

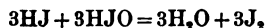
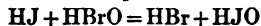
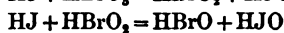
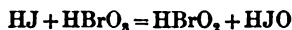


erweist sich so als eine solche zweiter Ordnung, wie aus Versuchen hervorgeht, die ebenfalls von MAGNANINI und SCOTT ausgeführt worden sind.

Zerlegt man die besprochenen Reaktionen in die Einzelvorgänge

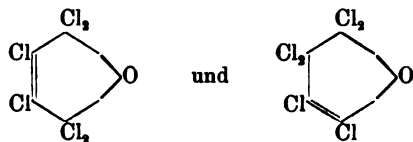


und



und nimmt an, daß nur die jedesmal zuerst geschriebenen Vorgänge meßbarer Zeit bedürfen, während die folgenden Vorgänge momentan verlaufen, so erscheinen die Reaktionen in der That bimolekular, also als solche zweiter Ordnung.

Für den Verlauf einer umkehrbaren Reaktion erster Ordnung war bisher noch kein Beispiel bekannt. Diese Lücke hat F. W. KÜSTER (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 161—179) durch die eingehende Untersuchung der wechselweisen Umwandlung der beiden Hexachlorketo-R-pentene ausgefüllt. Den Pentenen kommen die Konstitutionsformeln



zu. Beide wandeln sich durch Erhitzen bis zu einem bestimmten Gleichgewicht glatt ineinander um. Sie können leicht nebeneinander bestimmt werden, weil das eine von ihnen mit Anilin in alkoholischer Lösung quantitativ in ein fast unlösliches Anilid übergeht, während das andere unverändert in Lösung bleibt.

Die Umwandlung der einen, bei 28° schmelzenden Substanz (die andere schmilzt bei 92°) wurde dadurch herbeigeführt, daß dieselbe in Mengen von je 1 g in kleine Röhren eingeschmolzen in den Dampf siedenden Nitrobenzols

(210<sup>1</sup>/<sub>7</sub>,<sup>0</sup>) eingegangen und nach bestimmten Zeiten analysiert wurde. Ist  $t$  die Zeit,  $c$  die Geschwindigkeit der Reaktion in dem einen,  $c'$  in dem anderen Sinne und  $x$  der Bruchteil der umgesetzten Substanz, so muß nach den Forderungen der Theorie der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{c'}{c}\right)x}$$

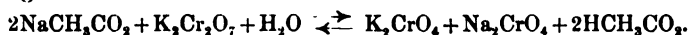
konstant sein. Die Versuchsergebnisse waren hiermit im Einklang. Das  $x$  des Gleichgewichtes, gewöhnlich mit  $\xi$  bezeichnet, ergab sich zu 0.386. Bei nur wenig höherer Temperatur, bei 237<sup>3</sup>/<sub>4</sub><sup>0</sup>, wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit schon verzehnfacht gefunden,  $\xi$  aber war fast unverändert geblieben, indem es auf 0.393 gestiegen war. Bei 300.5<sup>0</sup> war die Umwandlungsgeschwindigkeit so groß geworden, daß sie sich nicht mehr mit Sicherheit bestimmen liefs, das Gleichgewicht wurde mit  $\xi=0.46$  erreicht.

Das für gewöhnlich bei 28<sup>0</sup> schmelzende Hexachlorketo-R-penten kommt, wie gelegentlich dieser Untersuchung bemerkt wurde, auch noch in einer anderen Modifikation vom Schmelzpunkt 8<sup>0</sup> vor. Es ist also ein neues Beispiel für physikalische Isomerie. Die Schmelzen beider Formen sind direkt identisch, woraus hervorgeht, daß die physikalische Isomerie an den kristallisierten Zustand gebunden ist. Für die Annahme, daß die Kristallmoleküle der verschiedenen Formen einer physikalisch isomeren Substanz verschieden seien, liegen gar keine Anhaltspunkte vor, die einfachere Annahme ist demnach jedenfalls vorzuziehen, daß die Verschiedenheit der kristallisierten Formen nur auf verschiedene Anordnung identischer Moleküle zurückzuführen ist.

L. MAQUENNE (*Compt. rend.* [II], 121, 424—427) führte eine interessante Untersuchung über die Explosion endothermischer Gase aus. Er ermittelte die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosionswelle in endothermen Gasen fortpflanzt, wenn die Explosion durch einen Zusatz von Knallquecksilber eingeleitet wird. Ein Liter Stickoxydul wurde schon durch 0.1 g Knallquecksilber vollständig zersetzt, aber 0.2 des letzteren konnten in einem Liter Acetylen nur eine geringe Reaktion hervorrufen. In einem Bleirohr von 10 m Länge liefs sich die Entfernung messen, bis zu welcher sich bei Anwendung verschiedener Mengen Knallquecksilber die Zersetzung des Acetylen fortpflanzte. Bei 1 g Zündsatz war diese Entfernung 5 m, bei 1.5 g fast 10 m, also jedenfalls viel weiter, als sich die unmittelbare Wirkung des Knallquecksilbers erstreckte.

#### Chemische Verwandtschaft.

J. H. KASTLE und B. C. KEISER (*Amer. Chem. Journ.* 17, 443—449) versuchten eine Bestimmung der Affinität von Säuren auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe von Kaliumbichromat, indem sie zur wässerigen Lösung des Alkalisalzes der zu untersuchenden Säure Kaliumbichromat setzten. Ist die fragliche Säure nicht zu stark, so erfolgt Farbänderung, indem z. B. für Natriumacetat die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



Die rote Farbe des Bichromates geht dabei mehr oder weniger in die gelbe des Chromates über. Die Messung wird so ausgeführt, daß man zu der

ursprünglichen Bichromatlösung so lange titrierte Natronlauge giebt, bis beide Flüssigkeiten dieselbe Nüance zeigen. Die untersuchten Säuren stellten sich so nach steigender Affinität in die Reihenfolge Buttersäure, Essigsäure, Krotensäure, Benzoësaure, Ameisensäure und Bromessigsäure.

Die OSTWALD'schen Affinitätskonstanten dieser Säuren sind: 0.00149; 0.00180; 0.00204; 0.0060; 0.0214 und 0.138. Die ermittelte Reihenfolge ist also die richtige.

Für starke Säuren erwies sich die Methode nicht anwendbar.

M. RUDOLPHI (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 385—426) untersuchte die Gültigkeit der OSTWALD'schen Formel zur Berechnung der Affinitätskoeffizienten. Wie bekannt, läßt die OSTWALD'sche Formel bei vielen anorganischen Salzen und Säuren im Stich. Der Verfasser hat nun gefunden, daß für sehr viele anorganische Salze und Säuren, unter denen sich auch die weitgehendst ionisierten, wie Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium, finden, der Ausdruck

$$\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 : \sqrt{v} \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = k$$

für  $k$  einen, auch für die verschiedensten Verdünnungen, nahezu konstanten Wert liefert.

Für wechselnde Temperatur schwanken die Werte von  $k$  in manchen Fällen unregelmäßig um den Mittelwert, in anderen nehmen sie mit steigender Temperatur regelmäÙig ab. — J. H. VAN'T HOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 300 bis 302) bemerkt hierzu, daß der Ausdruck

$$\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{3/2} : \sqrt{v} \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = k$$

eine noch bessere Konstanz ergebe. Nun ist  $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{1}{v}$  die Konzentration der Ionen  $C_i$ ;  $\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) \cdot \frac{1}{v}$  die Konzentration des nicht ionisierten Anteils des Salzes  $C_s$ ; es ist also auch

$$\frac{C_i^3}{C_s^2} = k.^1$$

Eine physikalische Deutung dieses Ausdruckes läßt sich einstweilen noch nicht geben. Eine noch etwas andere Gestalt gab F. KOHLRAUSCH (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 662) der Formel. Für  $\frac{C_i^3}{C_s^2} = k$  kann man nämlich auch schreiben

$$\frac{C_i}{C_s} = \frac{k}{C_s^{1/2}}$$

und, indem man weiter beachtet, daß  $C^{1/2}$  die lineare Dichtigkeit der Moleküle oder  $C^{-1/2}$  den mittleren Abstand derselben,  $r$ , darstellt, so erhält man

$$\frac{C_i}{C_s} + kr,$$

als eine überraschend einfache Beziehung.

<sup>1</sup> Der OSTWALD'sche Ausdruck geht analog über in  $\frac{C_i^3}{C_s} = k$ .

### Hilfsmittel.

Die große Mehrzahl der praktisch arbeitenden und forschenden Chemiker hat sich des reichen Schatzes von Hilfsmitteln, welchen die physikalische Chemie bietet, bisher so gut wie gar nicht bedient, insbesondere haben gerade die in neuerer Zeit wieder mehrfach aufgenommenen Forschungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie vielfach eine Beschaffenheit, als ob jene Hilfsmittel gar nicht vorhanden wären. Häufig werden Fragen des langen und breiten erörtert, aber schliesslich doch unentschieden gelassen, über welche einige wenige messende Versuche völlig ausreichende Antwort gegeben haben würden. Noch immer wird der Trugschluss, daß das, was aus einer Lösung auskristallisiert, auch in ihr in gleicher Beschaffenheit enthalten sei, täglich begangen; und dieser Schluss ist eine unerschöpfliche Quelle von Irrtümern und Widersprüchen. W. OSTWALD (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 427—445) hat es deshalb unternommen, durch einen Aufsatz „Über physikochemische Meßmethoden“ die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die fraglichen Methoden hinzulenken und eine Anweisung zu geben, wo dieselben mit Aussicht auf Erfolg anzuwenden sind.

Einige Fragen der für den Chemiker so wichtigen Temperaturmessung fanden im Berichtsjahre experimentelle Bearbeitung.

H. GRÜTZMACHER (*Zeitschr. Instrum. Kunde* [1895], 250—262) veröffentlichte eine nach in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Arbeiten berechnete Tabelle über die „Reduktion der Ausgaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> und 122<sup>III</sup>, sowie aus Resistenzglas auf das Luftthermometer“. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Temperaturen von 0—200°. Die Maximalabweichung des Borosilikatglases 59<sup>III</sup> war -2.9 Centigrade bei 30°; die des Barytborosilikatglases 122<sup>III</sup> nur +1.5 Centigrade bei 60° und die des Resistenzglases -13.0 Centigrade bei 40°. Die Maxima der Abweichungen liegen also bei sehr verschiedenen Temperaturen und die Jenenser Gläser erwiesen sich als unvergleichlich besser, als das Stützerbacher Glas. Durch geeignete Kombination der beiden ersten Gläser müßte sich ein fast abweichungsfreies Thermometer erhalten lassen. 122<sup>III</sup> ist das beste aller bisher bekannt gewordenen Thermometergläser. Leider ist es sehr böß zu bearbeiten.

D. BERTHELOT (*Compt. rend.* 120, 831—834) hat eine neue Methode der Temperaturmessung ausgearbeitet. Bei der Bestimmung von Temperaturen mit Hilfe von Luftthermometern entsteht immer eine gewisse Unsicherheit dadurch, daß das Volumen des Thermometergefäßes durch eine oft wenig zuverlässige Inter- oder Extrapolation ermittelt werden muß. Nun hat sich erwiesen, daß der Brechungsindex eines Gases nur von seiner Dichte, nicht aber von seiner Temperatur abhängig ist. Auf diesen Satz gründet der Verfasser die Temperaturmessung, indem er einen Lichtstrahl mit Hilfe eines Interferenzspiegels in zwei zerlegt, von denen der eine durch das erwärmte Gas, der andere durch dasselbe Gas von gewöhnlicher Temperatur geht. Letzteres Gas wird nun so lange verdünnt, bis beide Gase wieder denselben Brechungsindex zeigen, der Minderdruck des nicht erwärmten Gases gestattet dann, seine Dichte und damit auch die Dichte und Temperatur des erwärmten Gases zu berechnen. Siedepunktbestimmungen mit Wasser, Alkohol und Anilin ergaben Zahlen, welche



nur einige Centigrade<sup>1</sup> von den wirklichen Siedepunkten abweichen. Der Verfasser glaubt die Methode noch so umgestalten zu können, daß sie auch die Messung der Temperaturen in Hochöfen und elektrischen Öfen gestattet.

Ein neuer Refraktometer wurde als Universalapparat für refraktometrische und spektrometrische Untersuchungen von C. PULFRICH (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 294 bis 299) konstruiert. Der Apparat ist wesentlich der vom Verfasser schon vor mehreren Jahren beschriebene (*Zeitschr. Instrum. Kunde* [1888], S. 47 ff.) und vielfach bewährte, jedoch ist er durch gewisse Änderungen und Hinzufügung von Nebenapparaten noch vielseitiger in der Anwendung geworden. Man kann jetzt mit ihm nicht nur das Brechungsvermögen bei Zimmertemperatur bestimmen, eine Heizvorrichtung gestattet auch bei höheren Temperaturen zu arbeiten, also z. B. auch die Brechung erst höher schmelzender Substanzen im flüssigen Zustande zu messen, was den Apparat ganz besonders wertvoll macht. Ferner ist auf die Bestimmung von Brechungs- und Dispersionsunterschieden von solchen festen resp. flüssigen Substanzen ganz besonders Rücksicht genommen, welche sich in ihrem optischen Verhalten nur wenig voneinander unterscheiden, der Apparat ist somit auch als Differenzrefraktometer eingerichtet. Die Firma C. ZEISS in Jena verbürgt die Vorzüglichkeit der Konstruktion.

In einer „Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrößen III“ betitelten Arbeit teilten E. BECKMANN, G. FUCHS und V. GERNHARDT (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 473—513) zahlreiche Bestimmungen derjenigen Konstanten von Lösungsmitteln mit, welche für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode benutzt werden. Auf die fraglichen Größen hin untersucht wurden: 12 Kohlenwasserstoffe und nicht dem Wassertypus HOH angehörende Substitutionsprodukte derselben; Wasser und 7 Alkohole; 7 Äther und Ester; 3 Aldehyde und Ketone; 4 oberhalb 200° siedende Flüssigkeiten, nämlich Kampher, Menthon, Menthol und Glycerin. Von diesen Substanzen wurde die molekulare Siedepunkterhöhung auf dreifachem Wege abgeleitet, nämlich aus Siederversuchen, aus Druckänderungen und mit Hilfe der TROUTON-SCHIFF'schen Regel. Die erhaltenen Zahlen zeigen im allgemeinen eine leidliche Übereinstimmung, die größten Abweichungen zeigen die nach der TROUTON-SCHIFF'schen Regel berechneten. Die Durchschnittswerte der molekularen Siedepunkterhöhungen aus Siederversuchen mit und ohne Substanz sind in einer besonderen Rubrik zusammengestellt. Weiter wurden die latenten Verdampfungswärmen aus Siederversuchen und Druckänderungen abgeleitet und mit älteren Beobachtungen zum Vergleich zusammengestellt. Auch hier ist im Durchschnitt genügende Übereinstimmung zu verzeichnen. Als von besonderem Interesse mögen hier noch die mit Aceton, Nitroäthan, Propionitril und Methylpropylketon erhaltenen Resultate hervorgehoben werden, weil RAMSAY und SCHIELDS (*Zeitschr. phys. Chem.* [1893], 12, 433) aus der Oberflächenspannung der ersten drei Substanzen auf ihr Assoziationsbestreben geschlossen haben. Die Siedepunktbestimmungen führten nun insofern zu einem auffallenden Resultat, als Propionitril und Nitroäthan als Lösungsmittel von Säuren diese in Einzelmoleküle spalten, sich also wie Säuren oder Alkohole verhalten, was nicht zu erwarten war, da diese Substanzen substituierte Kohlenwasserstoffe

<sup>1</sup> Hier, wie auch sonst immer, 1 Centigrad =  $\frac{1}{100}^{\circ}$  Celsius, 1 Milligrad =  $\frac{1}{1000}^{\circ}$  Celsius u. s. w.

sind, die nicht dem Wassertypus entsprechen. Für Aceton war die relativ große dissoziierende Kraft schon früher bekannt. Bei Gefrierversuchen mit Benzol als Lösungsmittel haben die vier Substanzen normale, ein Assoziationsvermögen nicht verratende Werte ergeben. Sie stellen sich in dieser Hinsicht also nicht den Alkoholen und Säuren an die Seite. Von Interesse würde es sein, die Dielektrizitätskonstanten dieser Verbindungen zu bestimmen.

Nach Versuchen von G. AMPOLA und C. MANUELLI (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5], 4, I, 382—387) ist Bromoform, das bei  $7.8^{\circ}$  schmilzt, ein empfehlenswertes und bequemes Lösungsmittel für kryoskopische Versuche. Seine molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist 144. Benzol, Naphtalin, p-Xylol, Paraldehyd, Thiophen und Chloroform ergaben normale Molekulargewichte, Äthylloxalat aber ein zu großes, jedoch blieb dasselbe für alle Konzentrationen konstant. Essigsäure und Isobuttersäure gaben, wie nicht anders zu erwarten, doppelte Molekulargewichte. Bei Alkoholen, Phenol und Thymol waren die Resultate die nämlichen, wie man sie mit Benzol und p-Xylol als Lösungsmittel erhält. Anilin zeigte bei genügender Verdünnung richtige Zahlen, Dimethylanilin und Chinolin für alle Verdünnungen.

Eine außerordentlich wirkungsvolle „Expansionstuttpumpe“ hat A. RARS (*Zeitschr. Instrum. Kunde* 15, 146—150) beschrieben. Es handelt sich um eine automatische Quecksilberluftpumpe, bei welcher die Bewegung des Quecksilbers durch Expansion der Luft sehr beschleunigt wird. Die Pumpe ist von dem Mechaniker M. STUHL, Berlin N., Philippstraße, zu beziehen. Sie evakuiert einen Raum von 4 l Inhalt binnen einer halben Stunde auf  $\frac{1}{1000}$  mm Druck. Die Verdünnung kann so weit getrieben werden, daß der Partialdruck der Luft nur noch  $\frac{1}{600000}$  bis  $\frac{1}{300000}$  mm Quecksilber beträgt.

#### Litteratur.

Der Büchermarkt des Jahres 1895 hat eine ganze Reihe von Werken gebracht, die für den Physikochemiker von mehr oder weniger großer Bedeutung sind. An erster Stelle müßte hier die „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften“ von W. NERNST und A. SCHÖNFLIES genannt werden, jedoch ist das Buch schon früher in dieser Zeitschrift ausführlich besprochen worden.

Über das Gebiet der Elektrochemie erschienen mehrere, teils kurz gefasste, teils auch ausführlichere Lehrbücher. Das bereits im Vorjahre eingehend gewürdigte, groß angelegte Werk W. OSTWALD'S „Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre“ liegt jetzt vollendet vor (Leipzig, bei VEIT und Comp., 1152 Seiten mit 260 Nachbildungen geschichtlicher Originalfiguren. Preis 28 Mk.).

Von den kleineren Büchern verdient das von R. LÜPKE verfasste hervorgehoben zu werden. Die „Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie“ (Berlin, bei JULIUS SPRINGER; 150 Seiten. Preis gebunden 3.80 Mk.) bezwecken die Thatsachen und Lehren der modernen Elektrochemie auch solchen Lesern in möglichst klarer und einfacher Weise zugänglich zu machen, welche nicht über große Vorkenntnisse, namentlich auch in der Mathematik, verfügen. Und zwar geschieht dies Schritt für Schritt und fast ausnahmslos an der Hand einfacher, zweckmäßig gewählter und durch Figuren veranschaulichter Versuche, die übrigens sämtlich als Vorlesungsversuche brauchbar sind, da sie weder an die Zeit, noch an die Apparate und sonstigen Hilfsmittel große Anforderungen

stellen. Die Theorie der Lösungen und der osmotischen Erscheinungen ist, als unentbehrliche Grundlagen der Elektrochemie, in besonderen Kapiteln ausführlich behandelt worden. Die Darstellung der bei der Elektrolyse von Bleisalzen eintretenden Verhältnisse (Seite 15) ist eine wenig glückliche. Die OSTWALD'sche Gleichung (Lehrbuch der allg. Chem. II<sup>1</sup>, S. 969) wäre angebrachter gewesen. Auch ist es pädagogisch nicht richtig, für  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zu setzen  $\text{PbN}_2\text{O}_6$ ; wohin sollte man da bei komplizierteren Säureresten kommen?

Weit umfangreicher ist der „Grundriss der Elektrochemie“ von H. JAHN angelegt (Wien, bei A. HÖLDER, 311 Seiten; Preis geb. 9.50 Mk.). Dieses Buch benutzt im Gegensatz zum LÖPKE'schen einen umfangreicheren, mathematischen Apparat und ist auch durch die Darbietung eines ausführlichen zahlenmäßigen Materials wertvoll. — Das „Lehrbuch der Elektrochemie“ von M. LE BLANC (Leipzig, bei O. LEINER; 226 Seiten; geb. 5.80 Mk.) nimmt sowohl dem Umfange, wie auch der Art der Darstellung nach eine Art Mittelstellung zwischen den beiden vorstehend erwähnten Büchern ein. Da der Verfasser als eifriger Mitarbeiter auf dem Gebiete der Elektrochemie bekannt ist, so ist es selbstverständlich, daß das Buch nicht nur voll und ganz vom modernen Standpunkte aus geschrieben ist, sondern daß es auch manches Neue enthält. Es ist nicht nur für Studierende der Naturwissenschaften bestimmt, sondern auch für Techniker und andere, die sich für Elektrochemie interessieren. Es ist deshalb nach Möglichkeit allgemeinverständlich gehalten; stellenweise ist der Verfasser in diesem Bestreben sogar etwas sehr weit gegangen.

Der Wichtigkeit und regen Bearbeitung des Gebietes entsprechend hat die Elektrochemie in dem von W. NERNST und W. BORCHERS bearbeiteten „Jahrbuch der Elektrochemie“ nun auch ihren eigenen Jahresbericht erhalten. Der erste Jahrgang (Halle, bei W. KNAPP; 274 Seiten; Preis 10 Mk.) umfaßt die Berichte über die Fortschritte des Jahres 1894, und zwar hat NERNST den theoretischen, BORCHERS den technischen Teil verfaßt. Die Namen der Bearbeiter verbürgen zur Genüge die Gediegenheit des den Lesern Gebotenen.

VON G. FUCHS ist eine „Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Gefrier- und Siedepunktmethode“ erschienen (Leipzig, bei W. ENGELMANN; 41 Seiten mit 18 Figuren; Preis 1.20 Mk.). Die Thatsache, daß der Verfasser Schüler und Assistent BECKMANN's ist, bürgt dafür, daß diese Anleitung auf der Höhe der Zeit steht und auch alles das enthält, was der Anfänger und weniger Geübte zur Überwindung von Schwierigkeiten zu beachten hat. Das Büchlein entspricht einem wirklichen Bedürfnis und wird sicher in keinem Laboratorium fehlen.

J. LANDAUER hat eine kleine Monographie über Spektralanalyse erscheinen lassen (Braunschweig, bei FRIEDR. VIEWEG und Sohn; 174 Seiten, mit 44 Holzschnitten und 1 Spektraltafel; Preis 4 Mk.), die manchem Fachgenossen gewifs recht willkommen sein wird. Das vorliegende Buch ist ein etwas erweiterter Neudruck des betreffenden Artikels aus FEHLING-HELL's Neuem Handwörterbuch der Chemie. Trotz ihrer verhältnismäßigen Kürze giebt die Schrift in abgerundeter Form ein klares Bild des heutigen Standes der Spektralanalyse, sowohl ihrer Grundlagen, wie auch ihres Entwicklungsganges und ihrer Anwendungen. Sie wird so einem fühlbaren Mangel abzuhefen sehr geeignet sein. Besonders hervorzuheben ist noch grofse Vollständigkeit der Litteraturnachweise und Zuverlässigkeit des Zahlenmaterials.

Aus der Feder K. VON BUCHKA's erschienen „**Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie**“, (Stuttgart, bei FERD. ENKE, 348 Seiten, Preis 10 Mk.). Die mit grossem Fleiss zusammengestellten Tabellen verfolgen den Zweck, das ausserordentlich umfangreiche einschlägige Material, welches in kleinen Hand- und Lehrbüchern nur unvollständig, in grösseren zerstreut und unübersichtlich enthalten war, so zusammenzustellen, dass es bei Arbeiten im Laboratorium und am Schreibtisch jederzeit ohne nennenswerten Zeitverlust benutzt werden kann. Sehr wertvoll ist, dass fortlaufend die Quelle der gegebenen Zahlen angeführt ist. Dass in der „Tabelle der chemischen Elemente“ (Seite 2 ff.) die Atomgewichte auf Wasserstoff als Einheit bezogen sind, ist zu bedauern, dass der Sauerstoff aber immer noch mit dem schon längst als viel zu gros erkannten Wert 15.96 aufgeführt ist, ist unverständlich.

VON OSTWALD'S **Klassikern der exakten Wissenschaften** (Leipzig, bei WILHELM ENGELMANN) ist zu nennen: No. 58 CARL WILHELM SCHEELE, **Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer** (1777), herausgegeben von W. OSTWALD, (112 Seiten mit 5 Textfiguren. Preis 1.80 Mk.). — No. 66. J. W. DOEBEREINER und MAX PETTENKOPF, **Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systemes der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwicklung der Lehre von den Triaden der Elemente**, herausgegeben von LOTHAR MEYER (34 Seiten, Preis 0.60 Mk.).

Der von den Zuhörern mit so viel Beifall aufgenommene, gelegentlich der 67. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte gehaltene Vortrag VIKTOR MEYER'S „**Probleme der Atomistik**“ ist im Buchhandel erschienen. (Heidelberg, CARL WINTER'S Universitätsbuchhandlung; 45 Seiten, Preis 1 Mark). Die gewaltigen Hilfsmittel, mit welchen ausgerüstet der Verfasser jetzt von neuem an die Bearbeitung der Frage nach der Dampfdichte elementarer Stoffe bei sehr hohen, früher nie erreichten Temperaturen, herantritt, lassen entsprechende Resultate erhoffen. Dampfdichten, welche auf den Zerfall elementarer Atome hindeuten, sind bisher nicht beobachtet worden, die diesbezüglichen, von den Tageszeitungen mehrfach gebrachten Meldungen beruhen auf Missverständnissen der Berichterstatter. Auch der zwei Tage später, anlässlich derselben Versammlung von W. OSTWALD gehaltene Vortrag „**Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus**“ liegt gedruckt vor. (Leipzig, bei VERT u. Co., 36 Seiten, Preis 1 Mark und Zeitschrift für physik. Chem. 18, 305—320). Beide Vorträge stehen in einem bemerkenswerten Gegensatze zu einander. Während der Vertreter der Experimentalchemie bemüht ist, Probleme der Atomistik zu lösen, sehen wir den hervorragendsten Lehrer und Forscher auf dem Gebiete der physikalischen Chemie gegen die Grundlagen eben dieser Atomistik zu Felde ziehen. Die erdrückende Mehrheit aller naturwissenschaftlich geschulten Menschen begegnet sich in der Annahme, dass die Dinge sich aus bewegten Atomen zusammensetzen und dass für die physische Welt kein anderes Verständnis gefunden werden kann, als indem man sie auf Mechanik der Atome zurückführt. Gegen diese Auffassung, welche OSTWALD als den wissenschaftlichen Materialismus bezeichnet, wendet er sich. Er unternimmt es darzuthun, dass diese Auffassung unhaltbar ist, dass die mechanistische Weltansicht den Zweck nicht erfüllt, für den sie ausgebildet worden ist; dass sie mit unzweifelhaften und allgemein bekannten und anerkannten Wahrheiten in Widerspruch tritt. Er fordert deshalb, dass diese wissenschaftlich unhaltbare Anschauung

aufgegeben und womöglich durch eine andere und bessere ersetzt werde, die energetische. Die rein energetische Auffassung der Naturerscheinungen würde die wissenschaftliche Welt von einem gewaltigen, nicht immer segensreichen Wust hypothetischer Annahmen befreien, sie bringt aber auch das berühmt-berüchtigte Du Bois-Reymond'sche „ignorabimus“ zu Fall. Während im mechanistischen Lager die Materie als das Reale gilt, als deren Äußerungen die einzelnen Energieformen erscheinen, sieht der Energetiker in der Energie das Reale, die Materie aber schrumpft zu einem Nichts zusammen, wenn sie der Energie entkleidet gedacht wird.

Die Energetik soll zunächst eine hypothesenfreie Naturwissenschaft ermöglichen, sie ist der Weg, auf welchem die so vielfach mißverständene Forderung KIRCHHOFF's, die sogenannte Naturerklärung durch die Beschreibung der Erscheinungen zu ersetzen, ihrem richtigen Sinne nach erfüllt werden kann. Wenn sie auch gegenwärtig das umfassendste Prinzip für die Bewältigung der natürlichen Erscheinungen ist, so dürfte sie das doch nicht für alle Zukunft bleiben, denn es lassen sich jetzt schon Punkte bezeichnen, welche durch die bekannten Hauptsätze der Energetik nicht gedeckt werden, und welche daher auf das Vorhandensein von Prinzipien hinweisen, die über diese hinausgehen. Aber die Energetik soll neben diesen neuen Sätzen bestehen bleiben, sie soll nicht das Loos sämtlicher mechanistischer Hypothesen teilen, die ausnahmslos nur aufgestellt wurden, um früher oder später als unbrauchbar wieder gänzlich beseitigt zu werden.

Der bekannte, viel besprochene Vortrag WILLIAM CROOKES' „Die Genesis der Elemente“ (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und Sohn, 41 Seiten, Preis 1 Mark) ist in gänzlich neuer, von W. PREYER herrührender Übersetzung erschienen. Ebenso wie der durch seine zügellose Phantasie ausgezeichnete Vortrag selbst wird auch manche Stelle in den vom Übersetzer herrührenden „Zusätzen“ bedenkliches Kopfschütteln beim Leser hervorrufen. Wissen wir denn z. B. wirklich, „dafs in den außerordentlich kleinen Räumen des feinen Protoplasma-maschenwerkes eine der Grundbedingungen jeder chemischen Reaktion im gewöhnlichen Sinne, nämlich die Massenwirkung, fortfällt“?

V. v. RICHTER's „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ ist in achter Auflage Neubearbeitet von H. KLINGER erschienen (Bonn, bei FRIEDR. COHEN, 521 Seiten, Preis geb. 10 Mk.). Wenn das vorliegende Lehrbuch auch in erster Linie bestimmt ist, dem angehenden Chemiker die erforderlichen Kenntnisse in der anorganischen Experimentalchemie zu übermitteln, so muß es für den Physikochemiker doch von hervorragendem Interesse sein zu sehen, wie weit und von welchem Standpunkte aus in einem der weitverbreitetsten und zweifellos auch besten Lehrbücher derart die modernen Lehren der theoretischen Chemie berücksichtigt worden sind. Dem jetzigen Herausgeber muß nun nachgerühmt werden, dafs er sichtlich bemüht ist, in dieser Hinsicht billigen Anforderungen gerecht zu werden. Warum er aber z. B. immer noch den Wasserstoff als Einheit der Atomgewichte beibehalten hat, ist schwer zu verstehen, nachdem diese Wahl als unlogisch und praktisch nicht aufrecht zu erhalten genügend oft gebrandmarkt worden ist. Die Zahl 15.96 für Sauerstoff hielt der Verfasser anfangs für einen Druckfehler, spätere Angaben über die Molekulargewichte sauerstoffhaltiger Verbindungen überzeugten ihn jedoch, dafs das leider nicht der Fall ist. Die Darstellung bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des

Glaubersalzes (Seite 333, 334) ist immer noch unzutreffend, obwohl der Herausgeber sichtlich bemüht war, hier zu verbessern, wie die Änderungen der vorhergehenden Auflage gegenüber vermuten lassen. Das Mißlingen des Versuches ist schwer zu verstehen, da doch der Fall im „kleinen OSTWALD“ (Seite 151 bis 152 der ersten Auflage) besonders ausführlich besprochen ist. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, daß es sehr wünschenswert wäre, wenn in der nächsten Auflage des Lehrbuches auch hier und da von der graphischen Darstellungsmethode Gebrauch gemacht würde, die gerade da unersetzlich ist, wo es sich darum handelt, den Zusammenhang zwischen Temperatur und Löslichkeit zu zeigen. Die außerordentliche Nützlichkeit und vielseitige Anwendbarkeit der graphischen Methoden kann dem jungen Chemiker nicht früh genug zum Bewußtsein gebracht werden. Wäre diese Methode hier bei dem Falle des Glaubersalzes angewendet worden, so hätte der Herausgeber sich sofort durch den Augenschein überzeugen können, daß es sich hier unmöglich um den allmählichen Zerfall des „Hydrates“  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  in der Lösung handeln kann, daß vielmehr die sprunghafte Änderung des Bodenkörpers den Knick in der Kurve veranlaßt. — Daß der Graphit auch amorph vorkomme, ist wohl ein Irrtum. Die Sicherheit, mit welcher auf Seite 296 aus der Erscheinung der Polymorphie auf die Existenz komplizierter „Krystallmoleküle“ geschlossen wird, ist durchaus ungerechtfertigt; ebenso wenig ist ein Zusammenhang zwischen Krystallform und Krystallmolekül nachgewiesen, sondern sogar recht unwahrscheinlich.

Von F. KRAFFT's „Kurzem Lehrbuch der Chemie“ ist die „Anorganische Chemie“ ebenfalls in neuer, zweiter Auflage erschienen (Leipzig und Wien, bei FRANZ DEUTICKE, 502 Seiten, Preis 11 Mk.). Auch der Verfasser dieses Lehrbuches war sichtlich bemüht, den Lehren der physikalischen Chemie nach bestem Können Rechnung zu tragen. Aber auch er ist z. B. an der Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfates gescheitert, das „Hydrat“  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  soll in der Lösung des Glaubersalzes vorhanden sein und bei Temperatursteigerung über  $33^\circ$  allmählich zerfallen. Die ausschlaggebende Rolle des „Bodenkörpers“ bleibt gänzlich unerwähnt. Auch die Darstellung der Beziehungen zwischen Hydrat und krystallwasserhaltiger Substanz, wie sie auf Seite 374 erfolgt ist, dürfte sich kaum aufrecht erhalten lassen. Der Verf. scheint überhaupt mehr von der Hydrattheorie, als von der ARRHENIUS'schen Ionisationshypothese zu halten, wie die Ausführungen auf Seite 377 zeigen. Es kann der Ionisationshypothese wohl kaum zum Vorwurf gereichen, daß sie sich mit seit 100 Jahren herrschenden Ansichten nicht verträgt, weit schlimmer wäre es, wenn sie mit Thatsachen in Widerstreit geriete. Die Überschwefelsäure entsteht durch Zusammentritt zweier primärer Schwefelsäurereste,  $\text{HSO}_3$ , nicht aber durch Einwirkung sekundärer Reste,  $\text{SO}_3$ , auf Wasser, wie auf Seite 379 angenommen wird. Auch die auf derselben Seite gegebene Darstellung der Elektrolyse von Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden entspricht nicht der jetzt herrschenden Lehre.

## Über „Zwillingselemente“.

Von

RICHARD LORENZ.

Mit einer Tafel.

Mit dem Namen Zwillingselemente bezeichne ich Elemente, deren Atomgewichte der Gröfse nach sehr nahe an einander liegen. Die Eigenschaften derartiger Elemente weisen vielfache Beziehungen auf. Als Typus eines „Zwillings“ kann man Kobalt und Nickel ansehen. Ihre Atomgewichte sind fast gleich, ihr chemisches Verhalten und Vorkommen zeigt grofse Ähnlichkeit, ihre Trennung bereitet Schwierigkeiten. Während aber diese Beiden schon oft als zusammengehörig betrachtet wurden, ist man nicht darauf aufmerksam geworden, dafs auch andere Elemente in ähnlichem Verhältnis zu einander stehen. Im folgenden soll dies gezeigt werden.

Von den sämtlichen uns bekannten Elementen bilden eine grofse Zahl zu je zwei und zwei derartige „Zwillinge“, für die die oben angegebenen Merkmale in sehr hervorragender und augenfälliger Weise stimmen. Um die Zwillingselemente aufzusuchen, denken wir uns sämtliche Elemente nach der Gröfse des Atomgewichtes geordnet. Wir bilden nun zwischen je zwei auf einanderfolgenden die Differenzen. Es hat sich ergeben, dafs diese nicht gröfser wie 1.4 Einheiten, in den meisten Fällen kleiner oder ungefähr gleich 1 ist, wenn Zwillingselemente vorliegen. Sehr anschaulich treten die Zwillingselemente sofort in Erscheinung, wenn man sich an einer geraden Linie, die in gleiche Abstände geteilt ist, z. B. unter Anwendung von Koordinatenpapier, die Elemente nach ihrem Atomgewicht so einzeichnet, dafs die mit geradzahligem Atomgewicht auf die eine Seite der Linie, die mit ungeradzahligem Atomgewichte auf die andere Seite der Linie zu stehen kommen. Zu diesem Zwecke müssen wir die Atomgewichte abrunden. In dieser Weise ist die beigegebene Tafel gezeichnet. Die Atomgewichte der Elemente sind auf 0=16 bezogen. Die Ab-

rundung der Atomgewichte ist nur zur Erleichterung der Zeichnung und der Übersicht vorgenommen worden, und ist in keiner Weise notwendig zur Ableitung oder Begründung der im folgenden zu besprechenden Regelmäßigkeiten. Ein Blick auf die Tafel läßt uns die besprochene Beziehung sofort erkennen. Immer ein ungeradzahliges und ein geradzahliges Element bilden zu je zwei und zwei einen Zwilling.

Der erste, den wir finden, ist Bor, Kohlenstoff. Auf  $O=16$  bezogen, ist das Atomgewicht des Kohlenstoffes (OSTWALD) 12.003, das des Bors 11.0. Die Differenz beider ist 1.003. Die beiden Elemente bilden also einen Zwilling. Dafs hier sich mannigfache Ähnlichkeiten zeigen, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Beide Elemente gehören zu den Schwerschmelzbarsten, die wir kennen. Sie bilden beide den amorphen, graphitartigen und diamantartigen Zustand, und krystallisieren in letzterem sogar zusammen, als Borsdiamant. Beide gehorchen dem DULONG-PÉRIE'schen Gesetz nicht. Natrium und Magnesium bilden einen Zwilling.  $Mg=24.38$ ,  $Na=23.058$ . Differenz 1.322. Auch diese Elemente weisen mannigfaltige Ähnlichkeiten unter einander auf. Die beiden folgenden Elemente, Aluminium und Silicium, bilden einen Zwilling. Ihre Atomgewichte sind 28.40 beziehentlich 27.08. Differenz 1.32. Schwefel und Phosphor bilden ebenfalls einen Zwilling.  $S=32.063$ ,  $P=31.03$ . Differenz 1.033. In chemischer Hinsicht lassen sich die beiden Elemente sehr wohl vergleichen. Kalium und Calcium bilden einen Zwilling. Ihre Atomgewichte sind 40 und 39.136. Ihr gemeinschaftliches Vorkommen und manche Beziehungen der Metalle selbst weisen sie auch in chemischer Hinsicht an einander. Zwillingselemente sind ferner Chrom und Vanadin, mit den Atomgewichten 52.15 und 51.21, Differenz 0.94; dann Mangan und Eisen mit den Atomgewichten 56.0 und 55.09 und der Differenz 0.91. In chemischer Hinsicht steht dieser Zusammenstellung nichts im Wege. Der Zwilling Kobalt und Nickel ist schon erwähnt. Selen und Brom haben die Atomgewichte 79.07 und 79.963 und bilden entsprechend der Atomgewichtsdifferenz 0.893 ebenfalls einen Zwilling. Man kann ihn seinem chemischen Verhalten nach sehr wohl mit dem Zwilling S. P. in Vergleich stellen. Wiederum sind es zwei Metalloide, welche dieses Paar ausmachen. Das folgende ist Silber und Palladium, mit den Atomgewichten 107.938 und 106.7, Atomgewichtsdifferenz 1.238. Antimon und Zinn sind ebenfalls Zwillingselemente. Das Atom-



gewicht des Zinns ist nach den zuverlässigen Bestimmungen von A. CLASSEN (0=16) 119.1, das Atomgewicht des Antimon<sub>3</sub> ist 120.29. Die Atomgewichtsdifferenz beträgt 1.19, sie bilden also einen Zwilling. Beide sind Halbmetalle und besonders charakterisiert durch das Verhalten ihrer Schwefelverbindungen, infolgederen sie sich auch analytisch folgen. Tellur und Jod wechseln, wie bei Kobalt und Nickel, zufolge verschiedener Atomgewichtsbestimmungen die Reihenfolge ihrer Stellung zuweilen. Nehmen wir Tellur=127.6 (STAUDENMEIER)<sup>1</sup> oder rund 128, so ist die Atomgewichtsdifferenz, da das Atomgewicht des Jods 126.864 ist: 0.736 bis 1.136; jedenfalls bilden diese Elemente einen Zwilling. In chemischer Hinsicht besitzen sie vielfache Ähnlichkeiten. Beide sind schwere Metalloide und verhalten sich zu einander wie Brom und Selen, oder Schwefel und Phosphor. Der nächste Zwilling ist Wolfram und Tantal. Atomgewichte 184.0 und 182.8. Differenz 1.2. Auch Blei und Wismut mit den Atomgewichten 208.01 und 206.911, die Atomgewichtsdifferenz 1.099, sind Zwillingselemente.

Es ist somit gelungen 14 Paare, also 28 Elemente, aufzufinden, die man als „Zwillingselemente“ bezeichnen kann.

In der folgenden Tabelle sind sie zusammengestellt.

		Atomgewicht	Differenz
1	Bor	11.0	} 1.009
	Kohlenstoff	12.003	
2	Natrium	23.058	} 1.322
	Magnesium	24.38	
3	Aluminium	27.08	} 1.32
	Silicium	28.40	
4	Phosphor	31.03	} 1.033
	Schwefel	32.063	
5	Kalium	39.136	} 0.864
	Calcium	40.0	
6	Vanadin	51.21	} 0.94
	Chrom	52.15	

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 169.

		Atomgewicht	Differenz
7	Mangan	55.09	} 0.91
	Eisen	56.0	
8	Nickel	58.71 (H=1)	} 0.66
	Kobalt	59.37 (H=1)	
9	Selen	79.07	} 0.893
	Brom	79.963	
10	Palladium	106.7 <sup>2</sup>	} 1.238
	Silber	107.938	
11	Zinn	119.1	} 1.19
	Antimon	120.29	
12	Jod	126.864	} 0.736
	Tellur	127.6	
13	Tantal	182.8	} 1.2
	Wolfram	184.0	
14	Blei	206.94	} 1.099
	Wismut	208.01	

Man kann hiernach den Satz aussprechen:

Eine große Anzahl von Elementen besitzt Atomgewichte, die zu je zwei und zwei sehr nahe an einander liegen und sich höchstens um 1.4 Einheiten unterscheiden; die Eigenschaften dieser Elemente zeigen vielfache Beziehungen.

**Die Verteilung der Zwillingselemente über die Atomgewichtsreihe.**

Betrachten wir die Lage der Zwillingselemente auf der Zahlenreihe, so fällt es in die Augen, daß eine große Menge derselben ganz unmittelbar hinter einander liegen. So z. B. folgt auf [Na, Mg], [Al, Si] und [P, S]. Dann liegen hinter einander [Vd, Cr] [Mn, Fe] und [Ni, Co]. Die soeben genannten Zwillinge sind so verteilt, daß immer sowohl ihre geradzahigen Elemente als ihre ungeradzahigen sich um die (abgerundete!) Atomgewichtsdifferenz 4 unterscheiden.

Man hat nämlich:

Na	Differenz	Mg	Differenz
28.058	} 4.022	24.38	} 4.02
Al		Si	
27.08	} 3.95	28.40	} 3.663
P		S	
31.0		32.063	

ferner:

Vd 51.21  Mn 55.09	}	3.88	Cr 52.15  Fe 56.0	}	3.85
--------------------------------	---	------	-------------------------------	---	------

Extrapolieren wir nun das hier gefundene System der Zwillinge über die ganze Atomgewichtsreihe, d. h. machen wir die Annahme, daß jeder Zwilling von dem vorhergehenden sich um die abgerundete Atomgewichtsdifferenz 4 oder ein Multiplum von 4 unterscheidet, so erhalten wir das überraschende Ergebnis, daß alle 14 vorhin aufgefundenen Zwillinge in dieses Schema hineinpassen.

Die (abgerundeten) Atomgewichte ihrer Elemente unterscheiden sich stets um 4 oder ein Multiplum von 4.

In der folgenden Tabelle sind diese Verhältnisse zahlenmäßig zusammengestellt:

	Differenz		Differenz
B = 11.0	}	12.058 : 3 = 4.01	C = 12.003
Na = 23.058			Mg = 24.38
Al = 27.08	}	4.022	Si = 28.40
P = 31.03	}	3.95	S = 32.063
K = 39.136	}	8.106 : 2 = 4.02	Ca = 40.0
V = 51.21	}	12.074 : 3 = 4.01	Cr = 52.15
Mn = 55.09	}	3.88	Fe = 56.0
Se = 79.07	}	23.98 : 6 = 3.99	Br = 79.963
Pd = 107.7	}	28.63 : 7 = 4.09	Ag = 107.938
Sn = 119.1	}	11.4 : 3 = 3.8	Sb = 120.29
J = 126.864	}	17.764 : 2 = 3.8	Te = 127.6
Ta = 182.8	}	55.936 : 14 = 3.99	Wo = 184.0
Pb = 206.94	}	24.14 : 6 = 4.02	Bi = 208.01

Die neben einander stehenden Elemente der vorstehenden Tafel sind Zwillingselemente (z. B. B, C oder Mn, Fe), die unter einander stehenden, sind nach der Größe des Atomgewichts geordnet.

**Die Verteilung derjenigen Elemente, welche keinen Zwilling bilden (Einzelelemente) über die Zahlenreihe.**

Wir haben im vorhergehenden Kapitel gesehen, dafs, wenn wir das Schema, nach welchem einige hinter einander folgenden Zwillinge verteilt sind, über die ganze Zahlenreihe extrapolieren, wir zu allen übrigen Zwillingen gelangen, es zeigt sich aber ein weiteres.

Die zwischen den Zwillingen stehenden Einzelelemente befinden sich ebenfalls an den von der Zwillingsregel geforderten Plätzen.

Dies trifft für fast alle bekannten Elemente zu, und besonders bemerkenswert ist, dafs es am besten zutrifft, wenn wir das Atomgewicht am sichersten kennen (mit wenigen Ausnahmen) und dort nicht zutrifft, wo auch die Atomgewichte weniger genau sind.

So bildet z. B. Phosphor und Schwefel einen Zwilling [31, 32]. Der folgende Zwilling müfste die abgerundeten Atomgewichte [35, 36] besitzen, der nächste [39, 40]. Letzterer wird in der That durch die Elemente Kalium und Calcium gebildet, der mittlere ist unbesetzt. Zwischen dem Schwefel und Kalium liegt aber das Chlor. Wir finden nun dies mit dem Atomgewicht 35.453 in der That gerade in der Mitte des Zwillings [35, 36]. In ähnlicher Weise finden wir Kupfer, Arsen, Strontium, Molybdän u. a. m. an den Stellen von Zwillingen liegen.

**Die Verteilung aller Elemente nach der Zwillingsregel über die Zahlenreihe.**

Ich werde jetzt die Gesamtheit der uns bekannten Elemente an der Hand ihrer Atomgewichte und ihrer Atomgewichtsdifferenzen bezüglich ihrer Verteilung über die Zahlenreihe nach der Zwillingsregel betrachten.

Als Ausgangspunkt aller chemischen Elemente wählen wir die Atomgewichte 3 und 4. Diese beiden Zahlen sollen die (abgerundeten) Atomgewichte noch nicht bekannter Elemente darstellen. Sie bilden einen Zwilling und zwar den ersten. Er wird mit I bezeichnet. Zwilling I = [3, 4]. Vielleicht steht hier das Helium, dessen Atomgewicht zu 4 angenommen wird.

Nach der Zwillingsregel sollen sich nun die (abgerundeten) Atomgewichte des folgenden Zwillings um die Zahl 4 von denen des eben erwähnten unterscheiden. Wir haben also als nächsten Zwilling II zu erwarten die (abgerundeten) Atomgewichte [7, 8]. Diesem

entspricht in der That das nächste uns bekannte Element, das Lithium, mit dem Atomgewicht 7.03. Dieses nimmt somit im Zwilling die Stelle des Elementes mit ungeradzahligem Atomgewicht ein.

Der folgende theoretische Zwilling III muß sich bezüglich der Atomgewichte wieder um 4 von dem vorhergehenden unterscheiden. Wir haben zu erwarten [11, 12]. Thatsächlich entsprechen diesem die Elemente Bor und Kohlenstoff [11.0, 12.003].

Bemerkenswert ist, daß wir das Beryllium übersprungen haben. Ich werde unten darauf zu sprechen kommen. Dieser Fall wird noch einige Male, vorkommen.

Der folgende Zwilling IV=[15, 16] ist nicht vorhanden, an seiner Stelle steht der Sauerstoff mit dem Atomgewicht 16.000. Er entspricht dem geradzahligem Elemente dieses Paares.

Wir haben hier wiederum ein Element übersprungen, den Stickstoff.

Zwilling V müßte theoretisch von Elementen gebildet werden, deren Atomgewichte [19, 20] sind. In der That nimmt das Fluor diese Stelle ein. Sein Atomgewicht 18.99, welches sehr nahe 19 ist, läßt es als das ungeradzahlige Element dieses Paares erscheinen. Wenn das Atomgewicht des Argons 20 ist, würden diese beiden Elemente Zwillingselemente sein.

Nach dem Fluor folgen Natrium und Magnesium; in der That bilden sie einen Zwilling [23.058, 24.38], dessen (abgerundete) Atomgewichte dem Zwilling VI=[23, 24] entsprechen.

Dem folgenden Zwilling [27, 28] entspricht Aluminium und Silicium [27.08, 28.40].

Die folgenden Elemente Phosphor und Schwefel [31.03, 32.063] bilden den Zwilling VIII=[31, 32].

Zwilling IX=[35, 36]. Das Chlor entspricht ihm [35.453].

Nun folgt der Zwilling X. Er ist [39, 40]=[K, Ca]=[39.136, 40]; hierauf folgt Zwilling XI [43, 44], ihm entspricht das Scandium mit dem Atomgewicht 44.09. Der folgende Zwilling XII [47, 48] ist das Titan [48.13].

Die folgenden Zwillinge sind wieder als solche bekannt. XIII=[51, 52] wird gebildet von [Vd, Cr]=[51.21, 52.15]; XIV=[55, 56] von [Mn, Fe]=[56.09, 56.0]. Der folgende Zwilling ist Nickel und

Kobalt, derselbe erscheint jedoch gegen seinen theoretischen Wert XV=[59, 60] um ca. eine Einheit verschoben. Andererseits ist zu bemerken, daß die Frage nach der Größe der Atomgewichte der beiden Elemente wohl noch offen steht. Nachdem KRÜSS überhaupt in beiden Elementen die Anwesenheit eines unbekanntem Begleiters vermutet hatte, fand WINKLER das Atomgewicht des Kobalts sogar größer als das des Nickels, W. HEMPEL und H. THIELE erhielten das umgekehrte.

Der folgende Zwilling XVI müßte die Atomgewichte [63, 64] zeigen. Thatsächlich entspricht ihm das Kupfer mit dem Atomgewicht 63.44.

Zwilling XVII=[67, 68] ist unbekannt. Doch ist zu bemerken, daß das Zink (Zn=65.38) übersprungen wird. Ebenso wird durch den folgenden Zwilling das Gallium (Ga=69.9) übersprungen.

An Stelle des Zwillings XVIII=[71, 72] steht das Germanium (72.32).

An Stelle des folgenden Zwillings XIX=[75, 76] steht das Arsen (75.00). Der nächste Zwilling XX=[79, 80] ist wieder vollständig [Se, Br]=[79.07, 79.963], der folgende XXI=[83, 84] ist unbekannt, der nun folgende XXII=[87, 88] aber ist mit Übersprungung des Rubidiums durch das Strontium (87.42) repräsentiert. Unter Übersprungung des Yttriums, Zirkoniums und Niobiums gelangen wir nunmehr zu Zwilling XXIV=[95, 96], an dessen Stelle das Molybdän (96.1) steht. Der folgende Zwilling XXV=[99, 100] ist nicht bekannt. Wenn das von MENDELEJEFF prognostizierte Ekmangan (Atomgewicht 100) existiert, wird es diesen Zwilling repräsentieren. Unter Übersprungung des Rutheniums (101.66) gelangen wir zum Rhodium (103.8), welches dem Zwilling XXVI=[103, 104] entspricht. Ebenso entspricht Palladium und Silber (106.7, 107.938) dem folgenden Zwilling XXVII=[107, 108]. Das nächste Metall ist Cadmium (112.08), es befindet sich auf der Stelle des Zwillings XXVIII=[111, 112], hingegen müssen wir beim Übergang zu dem unbekanntem Zwilling XXIX=[115, 116] das Indium überspringen, gelangen aber sofort beim Zwilling XXX=[119, 120] wieder zu [Sn, Sb]=[119.1, 120.29]. Der Zwilling XXXI=[123, 124] ist unbekannt, hingegen wird der folgende XXXII=[127, 128] durch [J, Te]=[126.864, 128] gebildet, wobei als besonders bemerkenswert hervorgehoben zu werden verdient, daß die wahrschein-

lichere Reihenfolge der beiden Elemente: J, Te, welche mit dem periodischen System der Elemente unvereinbar ist, nach der Zwillingsregel ebenfalls die wahrscheinlichere ist.

Wir kommen nun vom Zwilling XXXIII in ein Gebiet von Elementen, deren Atomgewichte entweder nicht richtig bestimmt sind oder die anderen Gesetzen gehorchen. Es sind dies wesentlich die Elemente der seltenen Erden, das Cäsium und Baryum inbegriffen. Unter diesen finden wir sehr wenige Koinzidenzen mit der Zwillingsregel. Es sind beteiligt: Cäsium, Baryum, Lanthan, Cerium, Neodym, Praseodym, Samarium, Erbium, Decipium, Ytterbium. Zwar fallen einige dieser Elemente auf Zwillingsplätze, so Cerium auf XXXV, Praseodym auf XXXVI, Decipium auf XLIII, doch wäre es verfehlt, hierauf besonderen Nachdruck zu legen.

Erst beim Zwilling XLVI = [183, 184] beginnt wieder eine regelmässiger Abfolge. Er wird durch Tantal und Wolfram (182.8, 184.0) gebildet. Der folgende XLVII = [187, 188] ist unbekannt. Von dem nächsten XLVIII = [191, 192] kennen wir nur das Osmium (191.6), das Iridium, das wohl sicherlich hierzu gehört, steht etwas weit ab (Jr=193.18). Genau dasselbe Verhältnis findet sich beim folgenden Zwilling XLIX = [195, 196], das Platin (194.83) bildet das eine Element, das Gold (197.25), welches das andere bilden sollte, steht etwas weit ab. Es folgen hierauf nur noch sechs bisher bekannte Metalle: Hg=200.4, Tl=204.15, Pb=206.911, Bi=208.01, Th=232.4, U=239.4; diese stehen sämtlich an den von der Zwillingsregel geforderten Plätzen. Es repräsentiert das Quecksilber den Zwilling L = [199, 200], das Thallium den Zwilling LI = [203, 204], Blei und Wismut LII = [207, 208], Thorium LVIII = [231, 232], Uran LX = [239, 240]. Es muß überraschen, daß schliesslich Elemente von so hohen Atomgewichten immer noch mit derselben Schärfe wie die früheren auf den theoretisch geforderten Plätzen liegen.

Ich möchte nun das Resultat zusammenfassen. Der Zwillingsregel gehorchen zunächst folgende Elemente: He (?), Li, B, C, O, F, Ar (?), Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Vd, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Ge, As, Se, Br, Sr, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, J, Te. Gegenüber dieser außerordentlich langen Abfolge von 39 Elementen, deren Atomgewicht von 4 bis 128 gelegen ist, sind nur 10 Ausnahmen zu verzeichnen: H, Be, N, Zn, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, In.

Im folgenden mehrten sich aber die Ausnahmen, am meisten beteiligt daran sind die seltenen Erden, die bekannten und oft untersuchten Elemente gehorchen aber auch hier der Zwillingsregel. Wir finden diese bestätigt durch Ta, W, Os, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U, während wir als gewichtige Ausnahmen finden Cs, Ba, Ir, Au.

Bei den übrigen Elementen: La, Ce, W.Pr.Sa, Er.Dp, Yb, finden wir noch einige Übereinstimmungen und einige Ausnahmen, doch mögen diese aufser Acht bleiben.

Im Ganzen gehorchen also der Zwillingsregel: Helium (?), Lithium, Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor, Argon (?), Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Calcium, Scandium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Germanium, Arsen, Selen, Brom, Strontium, Molybdän, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Zinn, Antimon, Jod, Tellur, Cerium, Iridium, Decipium, Tantal, Wolfram, Osmium, Platin, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Thorium, Uran.

Ein abschließendes Urteil über diejenigen Elemente, die sich der eben besprochenen Regelmäßigkeit nicht fügen, läßt sich nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse nicht fällen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine gewisse Anzahl bei einer Revision ihrer Atomgewichte sich fügen würde. Insbesondere würde dies bei denen am ehesten zu erwarten sein, die schon jetzt den ihnen theoretisch angewiesenen Plätzen sehr nahe stehen (besonders dann, wenn ohnehin Bedenken gegen die Genauigkeit ihrer Atomgewichte vorliegen). Dies ist z. B. der Fall bei Elementen der seltenen Erden. So steht das Lanthan mit dem Atomgewicht 138.5 sehr nahe dem theoretischen Werte von 139, der mit Cerium 140.2 einen Zwilling bildet. Das Atomgewicht des Lanthans ist ohnehin nicht genau bestimmt, die vierte Stelle ist bereits unsicher, schon eine Verschiebung derselben um einige Zehntel würde das Lanthan so nahe an Cerium bringen, daß ein Zwilling vorläge, der an der theoretisch geforderten Stelle stehen würde. Ähnliches finden wir bei vielen anderen Elementen. Ganz anders aber verhält sich die Sache dort, wo Elemente mit sehr gut bestimmtem Atomgewicht sich nicht in die Zwillingsregel einfügen. Ausnahmen wie Beryllium, Stickstoff, Zink, Baryum, Gold u. a. sind sehr schwer ins Gewicht fallend und sprechen jedenfalls vorläufig gegen die Allgemeingültigkeit der Zwillingsregel. Doch ist zu bemerken, daß die Zahl der Ausnahmen im Vergleich zu den Übereinstimmungen gering ist,



außerdem zwingt uns nichts zu der Annahme, daß alle Elemente der Zwillingsregel folgen müssen. Ohnehin rückt diese die Annahme in den Vordergrund, daß die Elemente nach Art von Kohlenwasserstoffen aufgebaut sein könnten. Bei diesen unterscheiden sich die Molekulargewichte wegen des Hinzutrittes einer und derselben Gruppe, z. B.  $\text{—CH}_2$ , ebenfalls um eine konstante Differenz. Dieses für ein Element als möglich angenommen, so würde es wohl denkbar sein, daß eine Reihe anderer Elemente nach einem anderen Schema aufgebaut sein könnte. Wir begegnen ja in den organischen Radikalen auch solchen (wie z. B. dem Benzol), die gänzlich verschieden sind von den sonst regelmäßigen Kombinationsreihen der Fettkohlenwasserstoffe.

*Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut, März 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1896.

---

# Über die Beziehung der Farben von Atom, Ion und Molekül.

Von

M. CAREY LEA.<sup>1</sup>

## II. Teil.

### I. Gegenseitige Wirkung der Ionen.

Bei der Bildung eines gefärbten Körpers durch Vereinigung eines farblosen Kathions mit einem farblosen Anion kommt die Farbe dem Molekül allein zu. Die farblosen Ionen haben gegenseitig ihre Schwingungen derart beeinflusst, daß das Molekül selektive Lichtabsorption ausübt. Sobald dasselbe wieder in die Ionen zerfällt, wird auch die Farbe verschwinden. Demgemäß muß bei einem Lösungsmittel, welches, gleich dem Wasser, die Trennung der Ionen begünstigt, eine verdünnte Lösung farblos sein, wenn auch die Verbindung deutlich gefärbt ist. Dieses Gesetz der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen ist experimentell durch eine Zahl von Beispielen bewiesen. Wir wollen dieselben in nähere Betrachtung ziehen:

Alkalimetalle. Diese bilden durch Vereinigung mit farblosen Ionen nur wenig gefärbte Verbindungen, die in Wasser löslich sind. Als deutliche Beispiele können wir die Monosulfide betrachten. Kaliummonosulfid  $K_2S$  ist in fester Form zinnoberrot, mit Wasser giebt es eine farblose Lösung.<sup>2</sup> Ähnlich verhält sich die Natriumverbindung. Die Selen- und Tellurverbindungen der Alkalien haben eine so grobe Neigung, Polysalze zu bilden, daß es nicht möglich ist, über die Färbung der Lösung der Monosalze eine Entscheidung zu treffen. Selen- und Tellurwasserstoff sind jedoch wahrscheinlich

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE und O. UNGER.

<sup>2</sup> *Graham-Otto* (5. Aufl.) 3, 240. Die hier beschriebenen Reaktionen hat Verf., mit Ausnahme weniger Fälle, geprüft, und fand sie bestätigt. Falls eine Prüfung nicht ausgeführt wurde, wie im vorliegenden Falle, ist der betreffende Autor angegeben.

farblos. Auch sind die Sauerstoffsäuren von beiden nicht gefärbt, die Ionen des Tellurs und Selens sind also höchst wahrscheinlich wie die des Schwefels farblos.

Quecksilberjodid zeigt sehr deutlich den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel. In heißem Äthylalkohol löst es sich leicht vollkommen farblos. Beim Vermischen mit Wasser fällt es aus und setzt sich als rotes Pulver ab. Ebenso wirkt Methylalkohol.

Ferner löst sich Quecksilberjodid leicht in einer heißen Chlorcalciumlösung. Weniger leicht in Baryumchlorid, und ebenso in Kalium- und Natriumchlorid. Alle diese Lösungen sind farblos.

In Kaliumjodid und Bromid löst es sich sehr reichlich. Konz. Lösungen zeigen gelbe Farbe, die jedoch beim Verdünnen verschwindet. Beide Salze lösen Quecksilberjodid schon in der Kälte, während die anderen Lösungen dies nur beim Erwärmen thun. Ebenso löst es sich leicht in Quecksilbernitrat. In Quecksilberchlorid ist es wenig löslich. Beide Lösungen sind farblos. In Glycerin löst es sich in der Wärme leicht und zeigt ebenfalls keine Färbung.

Merkuriarsenit hat eine blaugraue Farbe. Es ist ein wenig löslich in Natriumarsenitlösung, und zwar farblos. Mercuriarsenat ist hellgelb. Es löst sich in Lösung von Merkurinitrat und Natriumpyrophosphat, und zwar ebenfalls farblos.

Die dunkel gefärbten Schwermetallsulfide sind schwer in Lösung zu bringen. In den Fällen, wo dies möglich ist, erscheint auch die Lösung farblos, wenn die Ionen farblos sind. Es kann dies nachgewiesen werden bei Merkursulfid und Antimonsulfid. Nach WEBER<sup>1</sup> erhält man eine farblose Lösung, wenn Merkurichloride mit einem Überschufs von Schwefelammon gefällt und der Niederschlag in kohlensaurem Kali gelöst wird.

Silberoxyd ist in Wasser etwas löslich. Obgleich in fester Substanz intensiv gefärbt, ist die Lösung vollkommen farblos. Das Ion des Silbers ist ungefärbt. Alle Metalloxyde, die gefärbte Ionen haben, übertragen diese Farbe auch auf ihre Lösungen, so das Kupferoxyd in alkalischer Lösung und die löslichen Formen des Ferrioxys.

Silberarsenit ist citronengelb, die Lösung in Ammoniak und Quecksilbernitrat ist farblos, desgleichen die des chokoladenfarbigen Silberarsenats.

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut, *Handbuch* 4, 851.

Silberphosphat löst sich leicht in Salpetersäure, Ammoniak mit Quecksilbernitratlösung und zwar farblos.

Cuprosulfid<sup>1</sup> ist rot und löst sich farblos in Ammoniak und verdünnter Salzsäure.

Das ockergelbe Zinnsulfid löst sich fast farblos in warmer Pottasche oder Sodalösung. In Kaliumsulfarsenitlösung wird es ebenso farblos gelöst.

Rotes Antimonpentasulfid giebt mit alkalischen Monosulfiden farblose Lösungen. Auripigment  $As_2S_3$  löst sich leicht ohne Farbe in warmer Pottasche oder Sodalösung.

## II. Vereinigte Ionen.

Die Ionen können sich verbinden, indem 1) zwei oder mehrere gleiche farblose Ionen zu einem gefärbten Elementarmolekül zusammentreten. Die Ionen des Jods und Broms sind farblos, wie die Lösungen von HBr und KBr, HJ und KJ zeigen. Die Moleküle aber sind intensiv gefärbt. Die Ionen von Blei sind farblos, wie die Lösungen von Bleinitrat oder Acetat erkennen lassen. Das Molekül (oder dessen Polymeres) ist blau. Das Ion des Schwefels ist farblos, denn die Lösung von  $H_2S$  in Wasser, ebenso wie die Sauerstoffsäuren des Schwefels sind ungefärbt. Das Molekül des Schwefels ist gelb. Während das Ion des Selens farblos ist, zeigt das Molekül gleichfalls intensive Färbung. Das farblose Cuproion bildet rotes Kupfer. 2) Es können zwei oder mehrere gefärbte Ionen zu einem ungefärbten (oder weissen) Molekül oder einem Polymeren desselben zusammentreten. Der Ion des Platins ist gelb in  $Pt^{IV}$ , rot in  $Pt^{II}$ , in beiden Fällen vereinigen sich die Ionen zu dem weissen Platinmolekül. Das Ion des Nickels ist grün, zum Molekül vereinigt geben sie das weisse Nickelmetall. 3) Zwei oder mehrere gleiche gefärbte Ionen vereinigen sich unter Bildung eines Moleküls von ganz verschiedener Farbe. Blaue Kupferionen bilden rotes Kupfer. 4) Zwei oder mehrere verschiedene farblose Ionen vereinigen sich unter Bildung eines gefärbten Moleküls. Schwefel und Stickstoff bilden den gelb gefärbten Schwefelstickstoff. Schwefel und Silber bilden schwarzes Schwefelsilber.

Es ist eine interessante Thatsache, auf die bisher, soviel ich weifs, noch nicht aufmerksam gemacht worden ist, dafs kein Ion, und somit auch kein Atom schwarz, sondern immer für einen oder

---

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, *Handbuch* 4, 622.

mehrere Teile des sichtbaren Spektrums durchlässig ist. In dieser Richtung unterscheiden sich die Atome und Ionen fundamental von den Molekülen. Denn diese zeigen häufig schwarze Farbe, wie auch die Moleküle von Elementen, z. B. Platinschwarz, Jod in fester Form etc. Auf den Hauptunterschied zwischen Atom und Molekül, das gänzliche Fehlen jeder Farbenbeziehung zwischen diesen, wurde schon in der früheren Abhandlung hingewiesen. Es ist dies vor allem eine sehr bemerkenswerte Thatsache.

Die Entstehung eines schwarzen Moleküls beruht jedoch nicht darauf, daß zwei oder mehrere Atome sich verbinden, die eine derartige Beziehung zum Licht besitzen, daß die einen Lichtstrahlen absorbieren, welche von den anderen durchgelassen werden, so daß dann durch Vereinigung beider eine völlige Auslöschung des Lichtes erzielt wird. Diese a priori mögliche Annahme zeigt sich aber nirgends bestätigt.

Es dürfte kaum notwendig sein, darauf hinzuweisen, daß diese Bemerkungen sich nur auf anorganische Moleküle beziehen. Bei organischen Molekülen hat die Zusammensetzung weniger Einfluß auf die Farbe, als die Konstitution; denn isomere Verbindungen zeigen oft die größten Farbenunterschiede. Die Spektren der Verbindungen zeigen hier wenig Beziehung zu denen ihrer Elemente.<sup>1</sup> Bei organischen Verbindungen, die fast ausschließlich aus farblosen Atomen bestehen, kommt nur die Farbe des Moleküls in Betracht. Anders bei anorganischen Verbindungen. Hier ersehen wir aus der Farbe des Moleküls fast nichts, hier kommt es auf die Farbe des Atoms an. Dasselbe Molekül kann ganz verschiedene Farbe zeigen. Phosphor und Schwefel können gelb, rot und schwarz erscheinen. Gold zeigt im reflektierten Licht gelbe, im durchscheinenden Licht grünblaue Farbe, und ist in fein verteilterm Zustande rot. Was ist nun in jedem Fall die charakteristische Farbe? Dagegen bietet das Ion, also auch das Atom, keine derartige Ungewissheit. Die Farbe und das Absorptionsspektrum derselben ist immer die gleiche, unveränderliche, und somit ist dessen Farbe eine charakteristische Konstante.

### III. Säure-Indikatoren; Theorie ihrer Wirkung.

Als Säure-Indikatoren bezeichnen wir Körper, die durch eine Spur Alkali eine starke Veränderung der Farbe zeigen, und zwar

---

<sup>1</sup> OSTWALD, *Lehrb.* (2. Aufl.) 1, 472.

kann die Farbe von einer zur anderen umschlagen, oder aus einer farblosen Lösung eine deutlich gefärbte Lösung entstehen. Diese Indikatoren sind als schwache Säuren aufzufassen, und ihre Wirkung ist in der Weise erklärt worden,<sup>1</sup> daß man dem Radikal als Ion eine andere Farbe zuschreibt, als der nichtdissoziierten Verbindung.

Diese Erklärung erscheint jedoch aus zwei Gründen unbefriedigend:

1. Die Farbe des Säure-Indikators bei Gegenwart von Alkali müßte dann von der Dissoziation abhängig sein. Doch läßt sich beweisen, daß eine derartig gefärbte Lösung zur Trockne verdampft und bei 100° völlig von Wasser befreit werden kann, ohne daß etwas von der Intensität der Farbe verloren geht. Die Färbung bleibt also bestehen unter Bedingungen, die eine Dissoziation unmöglich machen.

2. Der Annahme gemäß wäre dann auch die Abwesenheit einer Färbung durch die Abwesenheit der Dissoziation bedingt. Dagegen spricht die bekannte Thatsache, daß bei genügender Verdünnung selbst die schwächste Säure mehr oder weniger vollständig dissoziiert ist.<sup>2</sup>

Nehmen wir z. B. Lackmus. Derselbe ist eine schwache, rote Farbstoffsäure, die mit Spuren von Alkali blau wird. Nach obiger Erklärung hat also isolierter roter Lackmus ein blaues Ion, das aber in der Lösung nicht erscheint, da keine Dissoziation stattfindet. Durch genügende Verdünnung der Lösung muß sich aber Dissoziation erreichen lassen, und die Lösung muß also blau werden. Dagegen bleibt nun roter Lackmus rot bei jedem Verdünnungsgrad, solange überhaupt noch eine Färbung wahrgenommen werden kann. — Andererseits soll der blaue Lackmus durch Dissoziation blau gefärbt sein. Nun kann man aber die blaue Lösung eindampfen und bei 100° trocknen, ohne daß die Farbe verschwindet. Die Farbe läßt sich also nicht auf die Dissoziation zurückführen.

Bei diesem komplizierten und nur schwachsauren organischen Körper ist es nun höchst wahrscheinlich, daß Konstitutionsveränderungen durch die Gegenwart des Alkalis stattfinden, so daß das Anion, welches in verdünnter Lösung der isolierten Substanz frei

<sup>1</sup> OSTWALD, *Lehrbuch* (2. Ausgabe) 1, 800.

<sup>2</sup> „Alle Moleküle werden aktiv.“ OSTWALD, *Lehrbuch* (2. Ausgabe) 2, 653. NERNST, *The Ch.* 440.

wird, ein anderes ist, als das, welches sich aus der Lösung der alkalischen Verbindung abscheidet, dafs also das Anion des roten Lackmus nicht dasselbe ist wie das des blauen Lackmus. Nur in dieser Weise lassen sich die Unterschiede der Säure-Indikatoren in ausreichender Weise erklären. — Die Reaktionen dieser Substanzen sind nicht mit solcher Genauigkeit untersucht worden, als dafs man genau die Veränderung angeben könnte, die bei Gegenwart eines Alkali eintritt. Es mufs wohl entweder eine Wiedervereinigung eines Teiles der Atome sein, oder es hängt ab von der Aufnahme eines oder mehrerer Moleküle Wasser. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Phenolphthalein mit Wasser, so läfst sich die Lösung der Farbe nach von destilliertem Wasser nicht unterscheiden. Spuren von Pottasche erzeugen jedoch eine tiefrote Farbe. Phenolphthalein reagiert als sehr schwache Säure, in verdünnten Lösungen mufs es also dissoziiert sein, und das farblose Anion der freien Verbindung mufs sich daher von dem der Kaliumverbindung unterscheiden. Nun kann man aber eine Lösung der Kaliumverbindung eindampfen und scharf trocknen, ohne dafs sich die Farbe irgendwie verändert. Ferner ist bekannt, dafs diese Kaliumverbindung des Phenolphthaleins wasserfrei ist. Scharf getrocknete wasserfreie Körper können aber nicht dissoziiert sein, folglich kann die rote Farbe der Kaliumverbindung nicht durch Dissoziation hervorgerufen sein. — Und ferner: fügen wir zur Lösung der Kaliumverbindung ein Silbersalz, so bildet sich die Silberverbindung, welche die gleiche Konstitution besitzt, wie die Kaliumverbindung. Diese Silberverbindung ist wasserfrei und unlöslich, besitzt aber nichtsdestoweniger die Farbe der Kaliumverbindung unter Bedingungen, die eine Dissoziation unmöglich machen.

Ein anderer Säure-Indikator ist das p-Nitrophenol; in fester Form ist es fast farblos, und löst sich ebenso in warmem Wasser, wird aber durch Spuren von Alkali goldgelb gefärbt. Verdunstet man gleichfalls diese Lösung, so bleibt die Farbe vollkommen erhalten, sie kann also nicht eine Folge der Dissoziation sein. Wird andererseits die Lösung des freien p-Nitrophenols stark verdünnt, so wird die stattfindende Dissoziation keineswegs durch eine Farbenänderung begleitet. Ähnlich verhält sich ein anderer Säure-Indikator, Phenacetolin.

Wir sehen also, dafs die Reaktion der Säure-Indikatoren in keiner Weise mit der Dissoziation in Zusammenhang steht. Diese Substanzen verbinden sich einfach mit dem Alkali, und diese Ver-

bindungen besitzen eine viel intensivere oder überhaupt gänzlich andere Farbe als die freien Indikatoren.

Übrigens sind derartige Farbenänderungen keineswegs auf die sogenannten Säure-Indikatoren beschränkt. Z. B. wird die Farbe der Pikrinsäure bei Zusatz von Alkali viel intensiver. Pikrinsäure hat eine schwachgelbe Farbe, das Natriumsalz ist tief dunkelgelb. Chryasminsäure bietet ein Beispiel für eine vollständige Farbenänderung, die Säure selbst ist gelb, das Kaliumsalz tiefrot, nicht allein in Lösung, sondern auch in trockenem Zustande, so daß eine Dissoziation nicht die Ursache der Farbe sein kann. Auch zeigt, wie BREWSTER nachgewiesen hat, das Kaliumsalz in seinen sonstigen optischen Eigenschaften bemerkenswerte Unterschiede von der Säure.

Den oben angeführten Reaktionen könnten noch die von Methylorange, Rosolsäure und anderen Indikatoren zugefügt werden. Ich habe keinen Fall konstatieren können, daß die durch Alkali bewirkte charakteristische Färbung beim Eindunsten der Lösung sich irgendwie verändert hätte. Es zeigt also kein Säure-Indikator bei Dissoziation in stark verdünnter Lösung, eine ähnliche Farbe, wie die Alkaliverbindung.

#### IV. Klassifikation, Fortsetzung des I. Teiles.

Ein Versuch, die Elemente zu klassifizieren, ist notwendigerweise einer strengen Probe durch spätere Entdeckungen unterworfen. Wenn die Klassifikation in vollständiger Ubereinstimmung mit der Natur ist, muß sie auch passende Plätze aufweisen für neue Elemente, die später aufgefunden werden können. Erfüllt sie diese Bedingung nicht, so muß sie mehr oder weniger als künstlich angesehen werden. MENDELEJEFF'S bemerkenswerte Vorhersagungen und die Thatsache, daß die nächstentdeckten Elemente Plätze vorfanden, welche für sie im voraus bezeichnet waren, bewirkten die begeisterte Annahme dieses periodischen Systems. Es war ein Zufall, daß jene neuen Elemente die schwachen Punkte des Systems nicht trafen. Dies hat sich nun geändert. Im letzten Jahr, oder in den letzten zwei Jahren, wurden verschiedene neue Elemente aufgefunden, für die das periodische System absolut keinen Platz bietet.

Dies scheint von MENDELEJEFF zugegeben zu werden. In einer Abhandlung<sup>1</sup> behauptet er, daß Argon polymerisierter Stickstoff

<sup>1</sup> Abdruck: *Chem. News*, 12. Juli 1895.



sei, untersucht die möglichen Formen, welche Stickstoff annehmen können und entscheidet sich zu Gunsten der Formel  $N_3$ .

Aber BERTHELOT verband in der Folge Argon mit Schwefelkohlenstoff oder mit dessen Elementen und vermochte aus dieser Verbindung Argon mit all seinen charakteristischen Eigenschaften wieder zu isolieren. BERTHELOT nennt dies ganz richtig eine wichtige Thatsache. Es ist kaum nötig, zu sagen, daß sie für die eben erwähnte Polymerisationstheorie sehr gefährlich ist.

Die Unmöglichkeit, für das Argon im periodischen System einen Platz zu finden, wird nach folgenden Betrachtungen augenscheinlich. Wenn sein Atomgewicht 19.9 betrüge, wäre sein Platz notwendigerweise zwischen Fluor und Natrium. In das periodische System eingeführt, würde es also die erste Stelle in der Eisengruppe einnehmen. Es ist nun zu bemerken, daß im periodischen System die Eisengruppe eine gewisse Merkwürdigkeit zeigt. Sie schließt keines der Metalle ein, welche wir gewöhnlich mit Eisen zusammen nennen, Kobalt und Nickel, Chrom und Mangan. Statt dessen bildet Eisen eine Gruppe mit Ruthenium und Osmium, so daß Argon, wenn es in das periodische System mit dem Atomgewicht 19.9 einträte, die Spitze einer aus Argon, Eisen, Ruthenium und Osmium bestehenden Gruppe bilden würde; oder es würde der Gruppe: A, Co, Rh, Jr, oder einer anderen ebenso anomalen Gruppe: A, Ni, Pt, Pd angehören.

Es ist aber bewiesen, daß das Atomgewicht des Argons 39.8 ist. Für ein solches Element existiert in keinem der periodischen Systeme ein Platz. Die jenem zukommende Stellung ist bereits vom Calcium besetzt und es kann kein Platz geschaffen werden, ohne alle folgenden Gruppen zu verschieben: ein guter Beweis zu Gunsten der kleineren Atomgewichte.

Helium bietet mit seinem wahrscheinlichen Atomgewicht 4 ebenfalls große Schwierigkeiten. Da das alte periodische System Wasserstoff ausschließt und mit Lithium, Atomgewicht 7, anfängt, steht ein Element mit einem Atomgewicht unter 7, ebenso wie der Wasserstoff außerhalb des Systems, welches die Existenz solcher Elemente nicht kennt.

In dem von mir vorgeschlagenen System würden Helium, Argon mit dem Atomgewicht 19.9, und ihre Verwandten eine eigene Gruppe für sich bilden, in dem sie den Platz zwischen der Wasserstoff- und der Lithiumgruppe einnehmen.

Im ersten Teil dieser Arbeit war ich bestrebt, zu zeigen, daß

die Beziehungen des Atoms zu den sichtbaren Strahlen des Spektrums zur Basis einer Klassifikation der Elemente gemacht werden könnte, und daß eine solche Klassifikation vorzüglich mit den bekannten Eigenschaften der Elemente übereinstimme.

Nicht die von einem Atom erzeugte spezielle Färbung hat für meinen Vorschlag Wichtigkeit, die Frage ist einfach nur die, ob Färbung auftritt oder nicht. Mit anderen Worten: wir haben zu untersuchen, ob ein gegebenes Atom selektive Absorption auf die sichtbaren Strahlen ausübt oder nicht. Es wurde dann gezeigt, daß die Atome aller Elemente, welche ein Atomgewicht unter 48 haben, keine selektive Absorption ausüben. Nach diesen kamen zwei Elemente, welche ich Übergangselemente nenne, weil ihre Atome in einer Valenzstufe selektive Absorption zeigen, in anderen nicht. Dann kamen Elemente, deren Atome in allen Valenzstufen selektive Absorption ausüben. Hierauf folgte ein Übergangselement, dann wieder Elemente, die farblose Atome hatten, und so durch die ganze Reihe der nach der Zahl ihrer Atomgewichte geordneten Elemente.

Es ist auch wahrscheinlich, daß die so durchgeführte Unterscheidung zwischen diesen drei Klassen von Elementen eventuell eine gewisse Wichtigkeit erlangen kann, und daß diejenigen Elemente, deren Atome stets selektive Absorption ausüben, irgendwie erheblich verschieden konstituiert sind im Vergleich mit denen, deren Atome stets allen sichtbaren Strahlen freien Durchgang lassen.

Um die nämliche Zeit, als der erste Teil dieser Mitteilung erschien, schlug JULIUS THOMSEN ein anderes und von dem meinen verschiedenes System der Klassifikation vor,<sup>1</sup> welchem er später in Bezug auf meine Abhandlung eine Ergänzung<sup>2</sup> folgen ließ, mit dem Zweck, zu zeigen, daß die Elemente, denen ich gefärbte Ionen zugeschrieben hatte, in seinem System beisammen stehen und gewisse getrennte Stellungen besetzen. Dies mag vielleicht als ein neuer Beweis gelten für die Übereinstimmung des von mir vorgeschlagenen Systems mit dem wesentlichen Charakter der Elemente.

Wenige Wochen, nachdem der erste Teil dieser Abhandlung vor der Nationalakademie (April 1895) vorgetragen wurde, unterbreitete LECOQ DE BOISBAUDRAN der französischen Akademie eine Mitteilung über die Beziehungen der Elemente.<sup>3</sup> Auf Seite 1100

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 192.

<sup>2</sup> Ebenda 10, 155.

<sup>3</sup> Compt. rend. 120, 20. Mai 1895.

sind die Elemente, auf die sein System von Knoten, Ab- und Zunahmen paßt, zusammengestellt. Es sind einunddreißig an der Zahl nebst einem Anhang von drei Elementen, die etwas weit von den übrigen getrennt sind. Ich bemerke, daß alle einunddreißig Elemente ohne Ausnahme meiner ersten Klasse angehören und in allen Valenzstufen farblose Atome aufweisen. Die drei angefügten Elemente gehören zur Übergangsklasse. Die Elemente der dritten Klasse, d. h. die, welche in allen Wertigkeitsstufen gefärbte Atome haben, finden in dieser Einteilung keinen Platz. Letzteres System und das THOMSEN's liefern also Momente, die eine Bestätigung erbringen für den Grundsatz, welchen ich einzuführen bemüht war, den Grundsatz, daß die Anwesenheit oder Abwesenheit einer spezifischen Absorption in einer gewissen Ordnung von Strahlen eine Funktion des Atomgewichtes ist und zu der Konstitution der Elemente in nahen Beziehungen steht.

In Betreff der Ionentheorie ist in Erwägung zu ziehen, daß für dieselbe kein strenger Beweis gefunden worden ist. Sie bleibt also nur eine Theorie; aber eine bestechende Theorie, weil sie gute Erklärungen für Erscheinungen liefert, welche keine andere haben.

Es ist jedoch eine große Schwierigkeit mit dieser Theorie verknüpft. Die dissoziierten Ionen werden oft als „freie Ionen“ angesprochen, was sie bei Abwesenheit von äußeren statisch- oder dynamisch-elektrischen Einflüssen, nicht zu sein scheinen. Es ist sicher, daß nach der Dissoziation die Ionen noch immer in irgend einer Weise sich gegenseitig beeinflussen und einschränken. Diese Thatsache erscheint in einer großen Anzahl von Reaktionen, von denen die folgende, allbekannte, als typisch angesehen werden kann.

Wenn wir zu einer verdünnten Eisenchlorürlösung verdünnte Chlorwasserstoffsäure im Überschufs gießen, unter vollständigem Abschluß der Luft, dann wird eine beträchtliche Dissoziation eintreten, und die Ferroionen werden in Gegenwart von mehr als genug Chlorionen sein, um, wenn sie frei wären, wenigstens einen Teil der Ferroionen zu bewegen, daß sie noch eine Valenz aufnehmen und zu Ferriionen werden. Es kann indes kein Wechsel dieser Art beobachtet werden. Die Chlorionen, welche diesen Vorgang verursachen würden, werden durch die Wasserstoffionen, mit denen sie zuvor verbunden waren, in Schach gehalten. Daß dies Thatsache ist, zeigt sich, wenn man die Wasserstoffionen entfernt, was durch Zugabe von Salpetersäure leicht erreicht wird. Hierauf wirken jene Chlorionen, welche vorher durch die Wasserstoffionen

beeinflusst waren und umgekehrt diese beeinflussten, auf die Ferroionen, indem sie die dieselben in Ferriionen verwandeln.

Die Thatsachen der Osmose scheinen darauf hinzuweisen, daß dissoziierte Ionen mechanisch frei sind, insofern die Gesamtzahl der Moleküle angewachsen erscheint. Aber die oben angeführte Reaktion — eine einzige aus einer großen Zahl — zeigt, daß die Ionen im chemischen Sinn nicht als frei betrachtet werden können.

Diejenigen, welche, wie OSTWALD, im Gegenteil halten, daß dissoziierte Ionen vollständig frei sind,<sup>1</sup> würden die obige Reaktion vielleicht durch das Prinzip erklären, daß mehrwertige Ionen die Tendenz haben, einen Teil ihrer Valenzen zu verlieren.<sup>2</sup> Eines der angeführten Beispiele (S. 796) ist das dreiwertige Eisenion, welches infolge seiner Neigung, eine Valenz zu verlieren, als ein oxydierendes Agens auftreten kann.

Dieser Schluss scheint nicht ganz richtig zu sein. Wie auch die Tendenz des Ferriions, eine Valenz zu verlieren, sein mag, jedenfalls ist die Neigung des Ferroions, eine Valenz aufzunehmen, noch größer, so daß Ferrochlorid als ein starkes Reduktionsmittel wirkt, infolge der ausgeprägten Tendenz des Ferroions, noch eine Valenz zu addieren. Diese Tendenz des Ferroions zeigt sich in allen Ferrosalzen, und eine ähnliche Tendenz ist bei Cupro- und Stannosalzen vorhanden. Thatsächlich kann man behaupten, daß unsere meisten starken Reduktionsmittel ihre Reaktionsfähigkeit der Tendenz der Ionen verdanken, in eine höhere Valenzstufe überzugehen; consequenterweise kann man nicht annehmen, daß die entgegengesetzte Tendenz vorwaltet. Und wenn wir in der oben erwähnten Reaktion finden, daß Ferrochlorid in verdünnter Lösung mit Salzsäure keine, in reaktionsfähiger Form anwesende Chlorionen addiert, trotz seiner starken Neigung dazu, so sind wir zu glauben gedrungen, daß die Chlorionen der Salzsäure, obgleich mechanisch dissoziiert, noch durch die Wasserstoffionen eingeschränkt werden, und umgekehrt diese einschränken.

In diesem Zusammenhang kann ich mich auf interessante Bemerkungen beziehen, die Prof. FITZGERALD in seinem jüngst erschienenen Helmholtz-Nekrolog<sup>3</sup> macht. „Es ist fast unmöglich, dynamisch die Annahme zu erklären, daß freie, elektrisch geladene

---

<sup>1</sup> *Lehrbuch* (2. Aufl.) 2, 783.

<sup>2</sup> *Ebenda*, 796 u. 801.

<sup>3</sup> *Nature*, 30. Januar 1896.

Ionen in einer Flüssigkeit herum wandern, in einem Zustand, den man als einen Dissoziationszustand bezeichnet hat.“

Und weiter: „Der Ausdruck ‚Dissoziation‘ in seiner Anwendung auf Elektrolyte, in denen diese Abhängigkeit der Ionen nicht existiert, ist augenscheinlich ein falscher Name. Man nimmt an, daß es eine elektrische Kraft giebt, welche zwischen den verschiedenen entgegengesetzt geladenen Ionen, in die ein aufgelöstes Molekül zerfällt, wirkt und dieselben auf irgend eine Weise festhält. Auch in verdünnten Lösungen ist diese Kraft sehr beträchtlich und muß den Zustand der geladenen Ionen, die sich unabhängig in der Flüssigkeit bewegen, so unbeständig machen, daß er dynamisch unmöglich wird, wofern keine andere bedeutende Kraft zu gleicher Zeit wirkt.“

Aus den verschiedenen vorstehenden Betrachtungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Wenn stark gefärbte, unorganische Substanzen aus farblosen Ionen aufgebaut sind, verschwindet die Farbe vollkommen, sobald diese Substanzen in Lösung gebracht werden können. Eine Anzahl von Beispielen ist im Obigen gegeben worden und Ausnahmen waren keine zu finden. Vieles von Wichtigkeit folgt daraus. Es ist bewiesen, daß die Ionen so weit getrennt sind, daß sie ihre Schwingungen gegenseitig nicht mehr beeinflussen. Z. B.: Antimonpenta-sulfid ist ein intensiv gefärbter Körper. Er löst sich leicht in Alkalisulfidlösungen und bildet absolut farblose Lösungen, weil die Ionen des Antimons und des Schwefels farblos sind und sie sich bei der Auflösung weit genug trennen, um sich gegenseitig ihre Schwingungen nicht länger zu verändern, ohne jedoch aus dem Bereich des gegenseitigen Einflusses zu kommen. Die Ionentheorie ist die einzige, welche dieses Verschwinden der Farbe zu erklären vermag, und andererseits stimmen die Reaktionen so genau mit dieser Theorie überein, daß sie einen neuen Beweis für die Richtigkeit der letzteren liefern.

2. Die Vereinigung von gefärbten und ungefärbten Ionen giebt zu den überraschendsten Farbenveränderungen Anlaß. Zwei gleichartige, gefärbte Ionen können zusammentreten und ein farbloses Element bilden. Zwei gleichartige farblose Ionen können sich zu einem stark gefärbten Element vereinigen. Ein schwarzes Ion ist nicht bekannt. Es giebt absolut keine zu verfolgende Beziehung zwischen der Farbe eines Ions und der des daraus gebildeten Elementes.

3. Der Farbumschlag eines sauren Indikators bei Einwirkung eines Alkalis beruht in keinem Fall auf Dissoziation. Dissoziation kann eintreten, aber die Änderung der Farbe ist davon unabhängig.

4. Die selektive Absorption der sichtbaren Strahlen durch ein Element kann niemals eine Grundlage für die Klassifikation bilden, aber die Beziehung der Ionen zu den sichtbaren Strahlen führt zu einer Klassifikation, die in vollkommener Übereinstimmung ist mit den chemischen Merkmalen der Elemente. Es mag erwähnt werden, daß ganz kürzlich zwei Chemiker, THOMSEN und DE BOISBAUDRAN, neue Systeme vorgeschlagen haben, in welchen beiden, wie sich später zeigte, die Elemente mit farblosen Ionen in eine Gruppe gekommen sind. Und in THOMSEN's System findet das nämliche mit den gefärbte Ionen besitzenden Elementen statt.

5. Während es gute Gründe giebt, zu glauben, daß die Ionen in Lösung so weit getrennt sind, daß sie einander ihre Schwingungen nicht mehr stören (vergl. Absatz 1, oben), ist es auch gewiß, daß dieselben in einer gewissen gegenseitigen Beeinflussung verharren, so daß sie nicht als frei angesehen werden können. FITZGERALD hat gezeigt, daß dieser Schlufs in Übereinstimmung steht mit der Theorie, und es konnte, wie oben angegeben, experimentell bewiesen werden, daß derselbe auch mit den Thatsachen in Einklang ist.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1896.

## Notiz über künstliche Dendriten.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.

Mit 6 Figuren im Text.

Gelegentlich meiner Versuche über Hydrolyse wässriger Sublimatlösungen<sup>1</sup> schien es mir interessant, den Einfluss der Konzentration der Lösungen auf die Bildung (eventuell auf die Zusammensetzung) der Oxychloride, zu untersuchen.

Die wässrigen Lösungen des Quecksilberchlorids sind hydrolytisch dissoziiert und enthalten also freie Salzsäure; dem zufolge genügt es, der Lösung eine Substanz beizugeben, die imstande ist die Säure zu sättigen, um das Gleichgewicht, zwischen den bei dieser doppelten Umsetzung entstehenden Produkte, fortwährend zu stören, und die Ausscheidung der unlöslichen Quecksilberoxychloride immer weiter zu fördern.

Jene Substanz war der weisse Marmor, und da die erhaltenen Resultate ganz befriedigend waren, so wurden mit anderen Substanzen keine Versuche angestellt. Wie in der erwähnten Arbeit gezeigt wurde, gelingt es, auf diese Weise eine ganze Reihe von Oxychloriden zu erhalten, welche alle recht gut krystallisiert sind und deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängig ist. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass die entstehenden Produkte nicht vollständig in der Quecksilberchloridlösung unlöslich waren und dass ihre Löslichkeit bei 100° sogar eine sehr merkliche ist.

Nun möchte ich bemerken, dass jene Bildungsweise der Quecksilberoxychloride eigentlich ein chemischer Niederschlag ist, welcher sich recht langsam vollzieht, — und, da dieser Niederschlag in reinem Wasser vollständig unlöslich ist, während er mit dem Salzgehalt der Sublimatlösung (und der Temperatursteigerung) immer

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 178.



löslicher wird, so sind wir im Besitze eines recht guten Beispielles zur Prüfung von LEHMANN's Annahme, dafs, ebenso wie bei den physikalischen Niederschlägen, die chemischen Niederschläge, nur im Falle einer gewissen Löslichkeit, krystallinisch sind.<sup>1</sup>

Während dreier Monate überliefs ich, bei der konstanten Temperatur von 39° C. (in einem Autoklaven von Wiessnegg) eine Reihe von Sublimatlösungen von verschiedener Konzentration (10, 5, 3, 2, 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{10}$  %), in denen sich Marmorstücke befanden, sich selbst. Neben anderen Oxychloriden bildeten sich in allen Fläschchen recht interessante Krystallisationen des schwarzen Quecksilbertetraoxychlorids:  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$ .

Je nach der Konzentration der Lösung waren jedoch die gebildeten Krystalle mehr oder weniger vollkommen. In der 10%igen Lösung krystallisierten ausschliesslich recht schöne kleine Krystalle, die sich auf den Marmorstücken zu kleinen Drusen gruppierten; die Krystalle aus der 5%igen Lösung waren weit schlechter aus-

---

<sup>1</sup> „Ist eine Substanz in einer Flüssigkeit gelöst und scheidet sich infolge der Entziehung des Lösungsmittels in Krystallen aus, so nehmen diese eine um so unregelmässigere Form an, je rascher ihre Bildung vor sich geht, je zäher die Lösung und je schwieriger die Substanz selbst löslich ist. Statt dafs sich nämlich der Krystall, wie bei normalem Wachstum, durch ebene Flächen begrenzt, die nirgends einspringende Winkel bilden, treten in diesem Falle die Ecken sehr bald weit über die übrige Masse hervor und zwar mit abnehmend beschleunigter Geschwindigkeit. Weiter setzen sich an die hierdurch entstandenen Äste sekundäre an, an diese wieder tertiäre u. s. f., so dafs nun der Krystall entweder nur von krummen Flächen begrenzt wird oder von solchen ebenen, welche einspringende Winkel bilden. Die Struktur bleibt hierbei durchaus regelmässig; denn stellt man die Bedingungen des normalen Wachstums her, so füllen sich die Lücken wieder aus und entsteht aus dem anfänglichen Krystallskelett ein vollkommen regelmässiger Krystall, der sich höchstens durch zufällig übrig gebliebene Höhlungen (Flüssigkeitseinschlüsse) von einem normal gewachsenen unterscheiden.“ (O. LEHMANN, *Molekularphysik* 1, 331.)

— „Man hat früher in der That angenommen, dafs bei chemischen Fällungen die Krystallisation Löslichkeit nicht voraussetze, dafs also hier dieselbe als ein chemischer Akt zu betrachten sei, man nahm an, dafs die Teilchen im Entstehungszustande direkt sich zu Krystallen zusammenfügten.“

„Im Gegensatz hierzu habe ich bereits in meiner ersten Abhandlung „Über Krystallwachstum“ die Annahme gemacht, dafs unter allen Umständen der Bildung von Krystallen die Bildung einer übersättigten Lösung vorausgeht, dafs also bei chemischer Fällung der Krystallisationsprozefs durchaus derselbe sei, wie beim Entstehen von Krystallen in Lösung, d. h. bei physikalischer Fällung.“ (O. LEHMANN, *Molekularphysik* 1, 515.)



gebildet, sie sahen wie zerbrochen aus, ihre Flächen waren unregelmäßig und die Kanten gezähnt.

Bei der 3%igen Lösung konnte man wahre Krystalle garnicht mehr auffinden; die unregelmäßigen Krystalle hatten aber grofse Tendenz, sich zu Gebilden zu gruppieren, sie waren also nicht auf den Marmorstücken zerstreut, sondern bildeten hier und da kleine Kolonien von schlecht geformten sehr kleinen Krystallen.

Bei der 2%igen, und noch schärfer bei der 1%igen Lösung waren die isolierten Krystalle noch viel seltener aufzufinden; hier krystallisierte das Quecksilbertetraoxychlorid fast ausschließlichsich an mehreren Stellen zu einer ganz eigentlichen Krystallisationsassoziation.



Fig. 1.

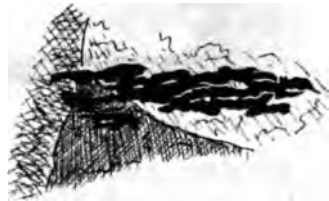


Fig. 2.

Fig. 1 zeigt uns in vergrößertem Mafsstabe (natürliche Länge 12 mm) die vertikale und Fig. 2 die horizontale Projektion eines dieser Gebilde. Es sind also Blättchen, sehr unregelmäßiger Form, die parallel angeordnet und an vielen Stellen unter einander verwachsen sind. Das Mikroskop zeigt, dafs ein jedes dieser Blätter aus lauter sehr kleinen, gut geformten Würfeln besteht, die säulenförmig neben einander gegliedert sind, während diese Säulen sich zu Tafeln gruppieren. Diese Anordnung ist eine sehr auffallende. Ich glaube kaum, dafs man das ganze Gebilde ein Krystallskelett nennen kann. Jedenfalls ist es sehr verschieden von denjenigen, welche man bis jetzt beschrieben hat, während es sehr ähnlich der Anordnung ist, die gewisse Mineralien (z. B. das Silber im Kalkspat) in den Gängen zeigen. Ich glaube sogar, dafs die Analogie eine viel weiter gehende sein mufs, und dafs jene Struktur eine charakteristische ist für die Bedingungen, unter denen diese Mineralien auskrystallisiert sind.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Es ist mir leider nicht möglich zu entscheiden, ob meine Annahme sich rechtfertigen läfst, da mir in der Lütticher Universitätsbibliothek die nötigen Bücher, sowie GROTH's *Zeitschrift* und TSCHERMAK's *Mitteilungen*, nicht zu Gebote stehen. . . .

Die nachstehenden Figuren 3 und 4 zeigen uns annähernd die Gebilde, welche aus sehr verdünnten Lösungen auskrystallisieren. Da es fast unmöglich war, diese strauchartige Krystallisation abzuzeichnen, so habe ich mich mit den Projektionen, d. h. mit der Profilsicht und der Horizontalprojektion, begnügt.



Fig. 3.



Fig. 4.

Dieselben geben aber nur ein sehr unvollkommenes Bild von der Verwirrung und Zartheit der Zweigchen. Die natürliche Länge beträgt 15 mm; die Konzentration der Lösung war  $\frac{1}{10}$  ‰. Fig. 5 stellt den kleinen Zweig *a* unter großer Vergrößerung dar.

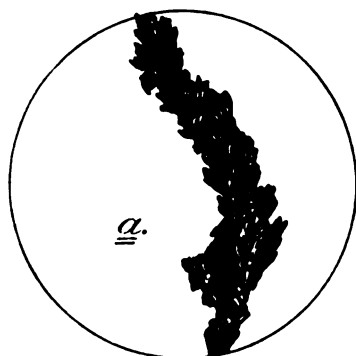


Fig. 5.



Fig. 6.

Obwohl dieser Strauch recht klein ist, so muß doch bemerkt werden, daß er nach Jahren, und im Falle einer großen Masse von Sublimatlösung, zu einem viel größeren Gebilde angewachsen wäre, und dann wäre die Identität seiner Struktur mit derjenigen des strauchförmigen nativen Kupfers eine vollkommene.

Hier kann von einem Krystalskelett gar keine Rede mehr sein, da die einzelnen Zweige ganz unregelmäßig, ohne irgend welche bestimmte Richtung beizubehalten, ausgewachsen sind. Die Struktur der Zweige ist aber sehr deutlich krystallinisch, obwohl die Kryställchen so schlecht ausgebildet sind, daß man keine Formen mehr auffinden kann.

Ihre Verwachsung ergibt sich aus den Figuren 5 und 6.

Der Einfluß der Löslichkeit auf die Bildung von Krystallen ist also, im Falle der chemischen Niederschläge, ein sehr großer.

Gut ausgebildete Krystalle können sich nur dann bilden, wenn die Substanz löslich ist, also ihre Moleküle imstande sind recht leicht ihre Stellung zu ändern und deswegen gerade sich nach den einfachen Gesetzen der Symetrie anzuordnen. Im Falle der Unlöslichkeit dagegen bilden sich Krystalskelette oder Dendriten.

Da die Dendriten des Pyrolusits (soviel mir bekannt) heut zu Tage noch nicht untersucht worden sind, so ist es nicht möglich zu sagen, welcher Unterschied eigentlich besteht zwischen den Krystalskeletten, von den verschiedensten Substanzen (die man auf den Objektivgläsern erhält) und diesen, natürlich vorkommenden Gebilden, die ja unter ganz analogen Bedingungen in den engen Spalten gewisser Gebirgsregionen auskrystallisiert sind.

A priori ist es wahrscheinlich, daß sich diese Mangandendriten als eine komplizierte Assoziation von Krystalskeletten oder schlecht geformter mikroskopischer Krystalle aufweisen werden, — und es ist möglich, daß dasselbe auch für die (in drei Dimensionen ausgebildeten) baumförmigen Dendriten des Kupfers und anderer Körper gelten wird.

Jedenfalls, obgleich das beschreibende Studium der Dendriten noch nicht unternommen worden ist, ist es interessant festzustellen, unter welchen Bedingungen man im Laboratorium ganz ähnliche Gebilde erhalten kann.

*Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, 15. April 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1896.

---

# Über die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden.

Von

P. JANNASCH und O. HEIDENREICH.

## VI. Mitteilung.<sup>1</sup>

### Analyse von käuflichem Mussivgold (SnS<sub>2</sub>) im Sauerstoffstrome.

0.5 g Mussivgold wurden in den gewogenen Einschlißapparat<sup>2</sup> gebracht und vorsichtig im Sauerstoffstrome erhitzt, bis aller Schwefel in die Vorlagen, welche entweder 3—4%iges Wasserstoffsperoxyd oder sehr verdünnte HCl und überschüssiges Brom enthalten, übergetrieben war. Nach dem Erkalten im Sauerstoffstrome wägt man das Rohr mit der entstandenen Zinnsäure.

Der Inhalt der Vorlagen wird entsprechend konzentriert und kochend mit der berechneten Menge siedender Chlorbariumlösung gefällt. Nach Verlauf von zwei Stunden kann der Niederschlag abfiltriert und gewogen werden.

Zur Chlorbestimmung wurden 1.5 g Mussivgold im hohen bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Salpetersäure digeriert, dann filtriert und mit Silbernitrat gefällt.

Zur Wasserbestimmung trockneten wir im Wägglas 1.5 g Substanz bis zum konstanten Gewicht bei 95°.

Das erhaltene Zindioxyd darf mit der Soda-Salpeterschmelze keine Schwefelsäurereaktion mehr liefern. Der vielen Sulfidpräparaten anhaftende Oxysulfidgehalt bedingt das häufig zu niedrig ausfallende Analysenergebnis derselben.

### Analytische Resultate.

	I.	II.	Differenz:
Sn =	64.71 %	64.66 %	0.05 %
S =	33.15 %	32.99 %	0.16 %
Cl =	0.36 %	0.39 %	0.03 %
H <sub>2</sub> O =	0.28 %	0.30 %	0.02 %
	<u>98.50 %</u>	<u>98.34 %</u>	

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 12, 129; 6, 303 und 9, 194.

<sup>2</sup> A. a. O.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1896.

# Über die Trennung des Quecksilbers von Arsen, Antimon und Kupfer durch Glühhitze im Sauerstoffstrome.

Von

P. JANNASCH.

## A. Vorausgehende Fällung durch Schwefelwasserstoff und Oxydation des Filters mit rauchender Salpetersäure im Einschlißapparat.

### 1. Trennung von Antimon und Quecksilber.

Im Anschluß an die nach obiger Methode bereits bewerkstelligte Trennung von Quecksilber und Zinn<sup>1</sup> ist mir nun auch zusammen mit H. HEIDENREICH die Trennung des Quecksilbers von Arsen, Antimon und Kupfer gelungen und zwar nach den im nachfolgenden näher beschriebenen Verfahrensarten.

Die Grundlage der Trennung von Quecksilber und Antimon bildet eine sorgfältige Verbrennung des vom Sulfidniederschlage befreiten Filters durch möglichst starke rauchende Salpetersäure von 1.4—1.5 D., sowie eine vollkommene Verwandlung des Schwefelantimons in Antimonylantimoniat. Hierzu trocknet man zunächst das gesammelte und ausgewaschene Sulfidgemisch<sup>2</sup> vollständig bei 95°, löst danach den Niederschlag sauber vom Filter ab und stellt ihn bedeckt in einem flachen Meißner Porzellanschälchen bei Seite. Das leere Filter wird, nun in Streifen zerteilt, stäbchenförmig zusammengerollt in den Apparat geworfen, alsdann nach und nach mit so viel rauchender Säure überschüttet, daß etwa der 4. Teil des Hauptrohres damit angefüllt ist, und endlich durch Hineinhalten in heißes Wasser (tiefe Porzellanschale) und Schütteln völlig auf-

---

<sup>1</sup> *Diese Zeitschr.* 12, 132.

<sup>2</sup> 0.5 g Brechweinstein und 0.2 g Quecksilberoxyd wurden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, dann mit kochendem Wasser auf ungefähr 300 ccm verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt.

gelöst,<sup>1</sup> worauf die Verdampfung der überschüssigen Säure in einem trocknen Luft- oder Kohlensäureströme im Phosphorsäurebade erfolgt und zwar dieses erste Mal nur bei 90—100°. Den meist schwärzlich aussehenden Trockenrückstand nimmt man nochmals mit der gleichen Menge Salpetersäure auf und trocknet wiederum wie vorhin. Nach dem Abspritzen des Rohres mit Wasser u. s. f. bringt man jetzt den mit einem Platinspatel gut zerkleinerten Gesamtniederschlag in den Apparat, verteilt ihn darin und durchtränkt alles mit verdünnter Salpetersäure, dieselbe gleichzeitig zum Abspülen der an dem Porzellan mechanisch haften gebliebenen Partikelchen benutzend (Spritzflasche). Zur weiteren Oxydation des Sulfidgemenges tröpfelt man hierauf die nötige Menge gewöhnlicher konz. Salpetersäure vorsichtig in Pausen hinzu und trocknet neuerdings im Phosphorsäurebade, um schliesslich diesen Rückstand noch zweimal mit stärkster rauchender Salpetersäure zur Vollendung der Oxydation zu behandeln, indem jedesmal am Schluss die Hitze allmählich bis auf 150—180° gesteigert wird, was die Vollständigkeit der Verbrennung ganz besonders fördert. Jetzt kann das Glühen im Sauerstoffströme erfolgen. Die für die Aufnahme des Quecksilbers bestimmten Vorlagen sind mit verdünnter Salpetersäure gefüllt.<sup>2</sup> Man glüht zuerst nur mit einer gewöhnlichen mittelhohen Flamme, von vorn nach hinten fortschreitend, und am Schluss erst kräftiger mit der Spaltflamme unter gleichzeitiger Benutzung eines Bunsenbrenners zum Übertreiben der Destillationsprodukte. Bei einer derartigen Oxydation des Niederschlages sublimiert nicht die geringste Spur von Antimon über, was wir ausserdem noch durch eine Reihe von Sonderbestimmungen blofs mit gefällttem und abfiltriertem Schwefelantimon sicher bewiesen, wobei stets ganz genaue Resultate erzielt wurden.<sup>3</sup> Es empfiehlt sich, den geglühten Apparat

---

<sup>1</sup> Ein geschickter Praktikant kann solches auch durch Hin- und Herführen über einer kleinen, leuchtend brennenden Flamme bewirken. Etwaigen Überschäumungen lässt sich durch entsprechende Neigung und Abkühlung des Apparates leicht vorbeugen.

<sup>2</sup> Siehe a. a. O. Bei der Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure benutzt man zweckmässig eine Kugelvorlage in Verbindung mit einem hohen Erlenmeyer und beschickt dieselben nur mit H<sub>2</sub>O. Es kann für eine eventuelle Probe auf Quecksilber aufbewahrt werden.

<sup>3</sup> Die zur Verwendung kommende Salpetersäure darf bei der Verdampfung absolut keinen Rückstand hinterlassen, weil sonst die Zahlen ein wenig zu hoch ausfallen.

recht langsam erkalten zu lassen, worauf das erhaltene  $\text{SbO}_3$  sofort zu wägen ist.

Die Bestimmung des verflüchtigten Quecksilbers erfolgt, wie schon früher angegeben worden ist.<sup>1</sup>

Im Interesse jederzeit gesicherter Resultate mögen die folgenden Vorsichtsmafsregeln besonders hervorgehoben sein. Erstens nehme man den Sauerstoffstrom anfänglich nicht zu lebhaft, sondern in einem mehr gemäßigten Tempo, damit feinere Antimonbioxydteilchen nicht mechanisch mit übergerissen werden und ferner glühe man am Schlufs kräftiger zur vollkommenen Austreibung des Quecksilbers. Bei der quantitativen Reinigung der Hauptvorlage (Auspritzen des Destillirrohres mit heifser verdünnter Salpetersäure u. s. f.) übersehe man nicht minimale Quecksilbermetallteilchen, die ihrer grofsen Schwere wegen leicht zurückgehalten werden, und giefs nachträglich in die Verdampfungsschale 10—15 ccm Wasserstoff-superoxyd. Das letztere äufsert einen bemerkenswerten Einflufs auf die Lösung des metallischen Quecksilbers, welche bei einer gewissen Konzentration der Flüssigkeit nunmehr ganz rasch und glatt vor sich geht, was sonst erst am Schlufs der Konzentration durch die vereinte Wirkung starker Salpeter- und Schwefelsäure geschieht. Auch kann es vorkommen, dafs der Eindampfungsrückstand bei Zusatz von Wasser basisches Salz abscheidet, das sich erst durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wieder völlig auflöst. Hat man von Korkteilchen abzufiltrieren, so darf das ausgewaschene Filter durch Schwefelwasserstoffwasser nicht geschwärzt werden.

Das im Apparat direkt gewogene, absolut glühbeständige Antimon-dioxyd erscheint heifs gelb gefärbt, nach dem Erkalten aber weifs oder etwas grauweifs. Will man es vollständig aus dem Rohr entfernen oder das Antimon noch als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  wägen, so schmilzt man es mit der 8—10fachen Menge Jodschwefel (mit 10—15 % Jod) in einem trockenen Schwefelwasserstoff-strome zusammen, jagt den überschüssigen Schwefel fort und erhitzt das rückständige Schwefelantimon im Bromstrome u. s. f.<sup>2</sup>

#### Analytische Resultate.

I. Analyse. — 0.5727 g  $\text{K.SbO.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Brechweinstein) + 0.2120 g  $\text{HgO}$  = 0.7847 g angew. Substanz gaben = 0.2625 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  = 33.45 % (Theorie 33.47 % und 0.2270 g  $\text{HgS}$  = 24.94 %  $\text{Hg}$  (Theorie = 25.02 %).

<sup>1</sup> A. a. O.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1422, und *Diese Zeitschr.* 9, 201.  
Z. anorg. Chem. XII.

II. Analyse. — 0.7423 g Brechweinstein + 0.3562 g HgO = 1.0985 g angewandte Substanz gaben = 0.3413 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 28.33 % (Theorie = 28.28) und 0.3806 g HgS = 27.24 % Hg (Theorie = 27.36 % Hg).

## 2. Trennung des Quecksilbers von Kupfer.

Etwa 0.5 g Kupfervitriol und 0.2 g Quecksilberchlorid wurden in überschüssiger Salzsäure gelöst, auf 250 ccm mit warmem Wasser verdünnt unter Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure,<sup>1</sup> in heißer Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und bei 95° getrocknet. Den Niederschlag trennt man vom Filter und verascht letzteres im gewogenen Einschleifrohr durch Sauerstoffgas, indem man behutsam die Filterschnitzelchen mit der freien Flamme erhitzt.<sup>2</sup> Nach vollständigem Veraschen wird aller Niederschlag hinzugebracht und in einem mässigen Sauerstoffstrome anfänglich schwach und schliesslich kräftig erhitzt, bis alles Quecksilber übergetrieben ist. Die Vorlagen hatten wir hier mit verdünnter Salpetersäure unter Zugabe von Bromwasser gefüllt.

Will man das Kupferoxyd im Rohr selbst wägen, so muß man bis zum konstanten Gewicht glühen unter Berücksichtigung der experimentell gewonnenen Erfahrung, daß die letzten Spuren Schwefelsäure etwas hartnäckig davon festgehalten werden. Ein so erhitztes Kupferoxyd gab, in Salzsäure gelöst, mit Chlorbariumlösung keine Schwefelsäurereaktion mehr. Aber man kann auch, ohne erst auf konstantes Gewicht zu glühen, das restierende, noch Schwefelsäurereste einschließende Oxyd in wenig warmer Salpetersäure oder Salzsäure lösen und diese Flüssigkeit in bekannter Weise mit Natron fällen.

Die Lösungen in den Vorlagen wurden in eine Porzellschale übergespült und bis fast zur Trockne eingedampft, dann mit Salzsäure und viel Wasser wieder vollständig aufgenommen, filtriert, wenn notwendig, und mit Schwefelwasserstoff heiß gefällt. Das Quecksilbersulfid wird, wie üblich, auf einem Filter gewogen. Es hat sich uns als praktisch erwiesen, den Schwefelkohlenstoff (nach erfolgter Extraktion des dem Niederschlage beigemengten Schwefels) seinerseits wieder mit Ather zu verdrängen, um das Filter eher in den Trockenschrank stellen zu können.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 12, 136.

<sup>2</sup> A. a. O.



## Analytische Resultate.

I. Analyse. — 0.5090 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{Aq}$  + 0.2083 g  $\text{HgCl}_2$  = 0.7173 angewandte Substanz gaben: 0.1692 g  $\text{CuO}$  = 18.13 % Cu (Theorie 18.01) und 0.1779 g  $\text{HgS}$  = 21.38 % Hg (Theorie 21.23 %).

II. Analyse. — 0.5350 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{Aq}$  + 0.2206 g  $\text{HgCl}_2$  = 0.7556 g angewandte Substanz gaben: 0.1711 g  $\text{CuO}$  = 18.07 % Cu (Theorie = 17.98 %) und 0.1873 g  $\text{HgS}$  = 21.47 % Hg (Theorie = 21.57 %).

### B. Glühung des mit Salpetersäure und Magnesia im Einschlißapparate eingetrockneten Gemisches.

#### 3. Trennung von Arsen und Quecksilber bei Gegenwart überschüssiger Magnesia.

0.3 g Quecksilberoxyd und 0.2 g Arsentrioxyd wurden im Einschlißapparat (nach Extralösung des Arsens in einigen Tropfen Natronlauge) bei Wasserbadwärme durch verdünnte Salpetersäure aufgelöst und hierauf im Phosphorsäurebade bis  $120^\circ$  eingetrocknet (Luftstrom). Dieses Gemisch wurde mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen, 0.6 g reine Magnesia (chlorfrei) zugesetzt, gut durch Schütteln gemischt und neuerdings im Phosphorsäurebade bei gleicher Temperatur verdampft. Am Ende erhitzt man noch ungefähr eine Stunde bei  $180^\circ$  (langsamer Luftstrom), bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Das Rohr wird nunmehr aus dem Phosphorsäurebade herausgehoben, erkalten gelassen, äußerlich mit  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt, abgetrocknet und mit dem Sauerstoffgasometer nebst Trockenapparat verbunden. Man erhitzt im Anfang sehr schwach mit einer kleinen Flamme, bis die letzte Spur Feuchtigkeit entfernt ist, später stärker und zuletzt mit voller Flamme, um alles Quecksilber in die Vorlagen, welche verdünnte Salpetersäure und 15 ccm Wasserstoff-superoxyd enthalten, überzutreiben. Nach Beendigung der Destillation und der Abkühlung des Rohres, welches unter allmählichem Kleinschrauben der Flamme geschehen muß, wird der nicht flüchtige Rückstand mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure aufgelöst, in ein Becherglas übergespült, 3 g Citronensäure zugesetzt und endlich mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak ordentlich übersättigt. Der sich bildende Niederschlag von Ammon-Magnesiumarseniat wurde in bekannter Weise weiter behandelt,<sup>1</sup> desgleichen die alles Quecksilber enthaltende Vorlagenflüssigkeit.

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. 45, 99, und Diese Zeitschr. 6, 307: 12, 125.

## Analytische Resultate.

I. Analyse. — 0.3594 g HgO + 0.1931 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 0.5525 g angewandte Substanz gaben: 0.3859 g HgS = 60.22 % Hg (Theorie 60.27 %) und 0.3028 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  = 35.01 %  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Theorie 34.96).

II. Analyse. — 0.3222 g HgO + 0.1960 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 0.5182 g angewandte Substanz gaben: 0.3451 g HgS = 57.40 % Hg (Theorie 57.59 %) und 0.3074 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  = 37.88 %  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Theorie 37.85 %).

Die Trennungen des Quecksilbers nach meinen neuen Methoden werden fortgesetzt.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1896.

## Über Merkuronitrit.

Von

P. C. RÂX.<sup>1</sup>

I. Abhandlung.

### Einleitung.

Als ich kürzlich eine gröfsere Menge Merkuronitrat durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber in der Kälte darstellen wollte, fiel mir das Auftreten eines gelben krystallinischen Niederschlages auf. Im ersten Augenblick hielt ich es für basisches Salz, aber die Bildung eines solchen in stark saurer Lösung war gegen die Erfahrung. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dafs zugleich ein Merkurosalz und ein Nitrit vorlag. Die interessante Verbindung versprach also eine nähere Untersuchung zu verlohnen.

### Geschichtliches.

LEFORT, GERHARDT und MARIGNAC, namentlich letzterer Forscher, haben die Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilber unter verschiedenen Bedingungen ausführlich studiert und beschrieben. Ich habe leider das Mifsgeschick, dafs mir die Originalarbeiten jener französischen Forscher nicht zugänglich sind. Zufällig findet sich aber ein vollständiger Auszug aus MARIGNAC's Werken in Frémy's Encyclopédie Chimique. Die Berichterstattung über das Merkuronitrit ist jedoch kaum zu brauchen.<sup>2</sup> ROSCOE und SCHORLEMMER erwähnen diese Verbindung in ihrer wohlbekanntten Abhandlung

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

<sup>2</sup> Die Stelle, welche auf den vorliegenden Gegenstand direkt Bezug hat, sei hier angeführt: „L'azotite mercurique se forme . . . en même temps que l'azotate mercurique, d'après LEFORT, chaque fois que l'on attaque du mercure par de l'acide nitrique. D'autre part, GERHARDT n'admet pas l'existence de l'azotite mercurique et il considère les produits obtenus comme de l'azotate mercurioso-mercurique“ 3, 240.

gar nicht, auch in der letzten Ausgabe von WATTS Dictionary of Chemistry findet sich nichts, das auf dieselbe Bezug hätte.

#### **Darstellungsmethode.**

Gelbe Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.410 wird in einer Flasche oder einem Becherglas mit 3 Teilen Wasser verdünnt. Ein großer Überschuss von Quecksilber wird auf einmal in die Flüssigkeit eingetragen. Die Lösungswärme der Säure in Wasser befördert den Beginn der Reaktion. Eine schwache Gasentbindung tritt auf, und im Laufe einer Stunde ungefähr beginnen gelbe Nadeln vom Aussehen des prismatischen Schwefels auf der Oberfläche des Quecksilbers zu erscheinen. Nach wenigen Stunden wird die Flüssigkeit zusammen mit dem Quecksilber sorgfältig abdekantiert und das Salz aus dem Gefäß auf porösen Thon geschüttet, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen.

Für die Analyse etc. ist es besser, die am ersten oder zweiten Tag gewonnenen Produkte allein zu sammeln, teils weil kleine Quecksilberkügelchen in dem krystallinischen Niederschlag hängen bleiben, welche nur mühselig zu entfernen sind, teils weil die Zusammensetzung des Salzes sich ändert, wenn es mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt. So fand ich, daß das Salz, wenn es anstatt entfernt zu werden, mit dem Quecksilber und der Mutterlauge in Berührung bleibt, allmählich verschwindet und an seine Stelle durchsichtige, vollkommen farblose Krystalle treten, welche mit der Zeit an Größe zunehmen. Diese letzteren werden unter dem Namen „MALIGNAC'S Salz“, d. i. ein basisches Merkuronitrat, beschrieben.

#### **Qualitative Prüfung.**

Die neue Verbindung giebt unter anderem folgende Reaktionen:

1. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt langsam nitrose Dämpfe, leichter beim Erhitzen.

2. Beim Erwärmen mit einem großen Überschuss von Wasser scheiden sich Quecksilberkügelchen ab. In der Kälte ist die Zersetzung nur partiell.

Die ganz klare Mutterlauge, vom Quecksilber abgegossen, giebt folgende Reaktionen:

a. Mit einem Überschuss von reiner Natronlauge scheidet sich ein schwarzer, schwerer Niederschlag ab; das Filtrat von letzterem entfärbt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure rasch Kaliumper-

manganatlösung und setzt aus Jodkaliumlösung momentan Jod in Freiheit.

b. Chlornatrium fällt einen reichlichen weissen Niederschlag; nach Entfernung des Kalomels wird das Filtrat in einige Portionen geteilt; fügt man zu der einen Natronlauge, so resultiert eine gelbe Fällung; eine andere Portion giebt bei der Behandlung mit Jodkalium eine orange Fällung; eine dritte Probe liefert auf Zusatz von Salzsäure und phosphoriger Säure eine weitere Menge Merkuerochlorid.

Es ist also klar, dafs in der klaren Lösung sowohl ein Merkuero- wie ein Merkurisalz und ein Nitrit vorhanden ist. Harnstoff ruft in der Flüssigkeit nicht die mindeste Trübung hervor, was die Abwesenheit von Merkurinitrat beweist.

### **Analytische Resultate.**

#### **Bestimmung des Quecksilbers.**

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes wird die Prozentzahl für Quecksilber entscheidend sein wegen seines hohen Atomgewichtes, während der Stickstoff eine geringere Rolle spielt. Die Bestimmung jenes Metalles wird daher etwas genauer beschrieben.

Es ist bereits gesagt worden, dafs das Salz beim Erhitzen mit viel Wasser metallisches Quecksilber ausscheidet, während sowohl Merkuero- wie Merkurisalz in Lösung bleiben. Das so freigewordene Quecksilber sammelt sich manchmal leicht zu einer einzigen Kugel, bisweilen hinterbleibt es als graues Pulver, dafs man nur schwierig ganz in Kugeln vereinigen kann, auch nach lang fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure. Zur Bestimmung wird das Quecksilber in einen gewogenen Tiegel übergeführt und in den Exsikkator gebracht. Das in dieser Form gewogene Quecksilber wird in Zukunft „freies“ Quecksilber genannt werden. Die vom Quecksilber abdekantierte Lösung samt den Waschwässern wird stark mit Wasser verdünnt und ein Überschufs von Salzsäure und phosphoriger Säure hinzugefügt. Es ist gut, die Mischung über Nacht stehen zu lassen; dann wird der Niederschlag von Merkuerochlorid in herkömmlicher Weise gewogen. Ist es jedoch erwünscht, Merkuero- und Merkurisalz getrennt zu bestimmen, so nimmt man die Behandlung mit Chlornatrium vor, ehe man Salzsäure und phosphorige Säure hinzugefügt, und das Kalomel wird dann in zwei Operationen gewogen.

Obgleich diese Methode genaue Resultate giebt, ist sie doch oft sehr beschwerlich. Nach Entfernung des durch Salzsäure und phosphorige Säure entstandenen Kalomels und weiterer Verdünnung des Filtrats mit Wasser wird meist am folgenden Tage noch eine kleine Menge Niederschlag, zwischen einigen Centigrammen bis zu wenigen Milligrammen schwankend, erhalten u. s. w. Wahrscheinlich verursacht die notwendigerweise in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure diese Verzögerung in der Ausscheidung des Merkurchlorids.<sup>1</sup>

In wenigen Fällen wurde das Quecksilber im Merkurisalz als Sulfid bestimmt. Aber diese Methode ist fast ebenso mühselig, wegen der großen Menge freien Schwefels. Die Poren des Filtrierpapiers verstopfen sich, und die Filtration, obgleich durch Anwendung verminderten Druckes mittels BUNSEN'S Luftpumpe befördert, geht sehr langsam von statten. Ferner muß man den Niederschlag mit einer starken Natriumsulfidlösung digerieren, dann mit heißem Wasser waschen, trocknen und mit Schwefelkohlenstoff weiter waschen, der durch Aufbewahrung über Quecksilber und Destillation gereinigt wurde. Wann man den Niederschlag nicht noch einmal mit Schwefelkohlenstoff wäscht, werden die Resultate leicht zu hoch. Man braucht zwischen diesen Methoden nicht lange zu wählen. Beide geben, wenn mit Mühe und Geduld ausgeführt, zufriedenstellende Resultate.

#### Darstellung I.

0.8695 g Substanz gaben 0.274 g = 31.5 % „freies“ Quecksilber.

1.1895 g Substanz, über  $H_2SO_4$  im Exsikkator, 27. Juli 1895. Gewicht am 30. Juli 1.184 g, nach einmonatlichem Verweilen im Exsikkator war das Gewicht konstant 1.184 g.

1.184 g Substanz gaben 0.3485 g „freies“ Quecksilber = 29.43 % „freies“ Quecksilber; 0.246 g  $Hg_2Cl_2$  vom Merkursalz = 17.7 % Hg, und 0.422 g  $Hg_2Cl_2$  vom Merkurisalz = 30.27 % Hg.

#### Darstellung II.

1.2865 g Substanz gaben 0.3957 g „freies“ Hg = 30.76 %; 0.25 g  $Hg_2Cl_2$  vom Merkursalz = 16.5 % Hg und 0.4645 g  $Hg_2Cl_2$  vom Merkurisalz = 30.69 % Hg.

1.224 g Substanz gaben 0.3575 g „freies“ Hg = 29.2 %; 0.243 g  $Hg_2Cl_2$  vom Merkursalz = 16.86 % Hg und 0.437 g  $Hg_2Cl_2$  vom Merkurisalz = 30.31 % Hg.

<sup>1</sup> Bei der Bestimmung in Merkuronitrat tritt keine derartige Verzögerung ein.

## Darstellung III.

1.641 g Substanz gaben 0.5025 g „freies“ Hg = 30.62 %; 0.348 g Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vom Merkurosalz = 17.8 % Hg und 0.5985 g HgS vom Merkurisalz = 31.33 % Hg.

Die Resultate sind unten in Tabellenform zur Vergleichung geordnet:

N <sup>o</sup>	„Freies“ Quecksilber	Quecksilber im Merkurisalz	Quecksilber im Merkurosalz	Ganzer Pro- zentgehalt Quecksilber	
1	31.5	—	—	—	} Mittel 78.56
2	(29.43)	30.27	17.7	78.67	
3	30.76	30.69	16.5	77.95	
4	(29.2)	30.31	16.86	77.87	
5	30.62	31.33	17.8	79.75	

Die Prozentzahl an freiem Quecksilber in Analyse No. 2 und 4 ist zu niedrig ausgefallen. Die Ursache hiervon ist schon aufgeklärt. Wenn das Quecksilber sich als feines graues Pulver ausscheidet, ist es schwierig, ganzes in Kugeln zu sammeln; während der Dekantation der Flüssigkeit wird ein Teil davon weggeführt, und während des Kochens mit Salzsäure, um das Quecksilber zu vereinigen, geht ein anderer Teil durch Verflüchtigung verloren. So bemerkt FRESSENIUS selbst: „gewöhnlich geht etwas Quecksilber verloren.“ In Analyse No. 5 ist die Prozentzahl für Quecksilber im Merkurisalz etwas zu hoch, weil jenes als Quecksilbersulfid bestimmt wurde (siehe S. 368). Es wäre richtig, 30.7 als die Prozentzahl des Quecksilbers sowohl für das freie Quecksilber als für das im Merkurisalz enthaltene anzunehmen, und diese Zahl wurde thatsächlich bei der Berechnung der Analysen No. 2 und 4 erhalten.

**Bestimmung des Stickstoffes.**

Das Salz wurde mit Wasser gekocht, die klare Flüssigkeit nach der Trennung vom „freien“ Quecksilber auf ein bestimmtes Volum gebracht und meist 4 ccm hiervon im Nitrometer behandelt. Bei sehr verdünnten Lösungen von Alkalinitriten und Nitraten ist es allgemein üblich, ein größeres Volum Flüssigkeit zu nehmen, zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in sehr wenig Wasser (ungefähr 2 ccm) aufzunehmen. Aber unglücklicherweise konnte im vorliegenden Fall nicht so verfahren werden, da sich hierbei unlös-



liche basische Salze abschieden. Durch die Teilung in kleine Mengen werden die Versuchsfehler ohne Zweifel beträchtlich erhöht werden und so das Resultat fehlerhaft machen, aber die Methode gestattet eine vollkommene Genauigkeit, wie durch Vorversuche mit verdünnten Salpeterlösungen bewiesen wurde.<sup>1</sup>

#### Darstellung IV.

a) Substanz 0.2554 g, Volum der Lösung 65 ccm.

4 ccm Lösung = 1.5 ccm NO;  $t = 33^{\circ}$  C.,  $p = 760$  im Mittel (Mittel aus vier übereinstimmenden Bestimmungen).

Hieraus berechnet NO = 11.46 %.

b) Substanz 2.008 g, Volum der Lösung 226 ccm.

4 ccm Lösung = 3.5 ccm NO (Mittel aus drei Bestimmungen);  $t = 31^{\circ}$  C.,  $p = 760$  mm.

Hieraus berechnet NO = 11.87 %.

c) Substanz 2.299 g, Volum der Lösung 234 ccm.

4 ccm Lösung = 3.9 ccm NO (Mittel aus vier Bestimmungen);  $t = 32^{\circ}$  C.,  $p = 760$  mm.

Hieraus berechnet NO = 11.93 %.

#### Beweis, daß das Salz ein einfaches und reines Nitrit ist.

Da die CRUM-FRANKLAND'sche Methode uns nicht gestattet, zwischen Nitrat und Nitrit zu unterscheiden, wurde von der wohl-bekannteren Reaktion zwischen Harnstoff und salpetriger Säure Gebrauch gemacht.<sup>2</sup>

Ich fand, daß die Lösung von Merkuro- und Merkurisalz nur langsam durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde, weshalb ich dieselbe mit reiner Soda in der Wärme behandelte. So wurde das Nitrit in ein Alkalisalz übergeführt.

Substanz 0.7285 g, Volum der Lösung 100 ccm.

Nach Absorption der CO<sub>2</sub> durch starke Lauge:

4 ccm Lösung = 2.85 ccm N	}	$p = 756$ mm. $t = 32^{\circ}$ C.
5 ccm Lösung = 3.55 ccm N		
10 ccm Lösung = 7.10 ccm N		

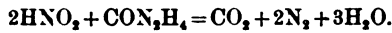
Hieraus berechnet NO = 11.7 %.

<sup>1</sup> Ein Forscher, der die Bestimmung von Nitriten und Nitraten fast zu seinem Lebensstudium gemacht hat, bezeugt in Bezug auf das CRUM-FRANKLAND'sche Verfahren, „daß diese Methode bei Abwesenheit von organischer Materie und bei gehöriger Behandlung in der Schüttelröhre großer Genauigkeit fähig ist und geeignet erscheint zur Bestimmung von minimalen Mengen Nitrit oder Nitrat.“ (WARINGTON, *Chem. Soc. Journ.* 1879, 387.)

<sup>2</sup> Über die Details dieser Methode siehe „A gasometric method of determining nitrous acid“ von P. F. FRANKLAND (*Chem. Soc. Journ.* 53, 364).



Da der Harnstoff auch die ganze Menge seines eigenen Stickstoffes entbindet, gemäß unten stehender Gleichung, so erscheint der Versuchsfehler um die Hälfte vermindert:

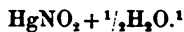


DUNSTAN und DYMOND'S Methode zur Bestimmung von Nitriten wurde auch angewandt; aber in diesem Fall ist es äußerst schwierig, das Entweichen von Spuren Gas zu verhindern. Das Resultat wird im allgemeinen leicht zu hoch.

Das Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen des Stickoxyds ist 11.74 %.

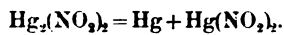
#### Diskussion der Ergebnisse und theoretische Erörterungen.

Die Resultate stimmen gut mit der Formel

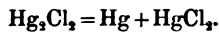


	Berechnet:	Gefunden:
Hg = 200.00 %	78.43 %	78.55 %
NO = 30.00 %	11.77 %	11.74 %
O = 16.00 %	6.27 %	—
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 9.00 \%$	3.53 %	—
255.00 %	100.00 %	

Bei der Verdünnung mit genügend viel Wasser erleidet das Salz gleichfalls Zersetzung:



Dafs die in Freiheit gesetzte Menge Quecksilber der im Merkursalz noch enthaltenen gleich ist, dafür ist im obigen ein quantitativer Beweis geliefert. Die Dissoziation des Mercuronitrits ist der des Kalomels analog: <sup>2</sup>

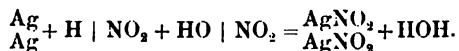


<sup>1</sup> Zur Richtigstellung will ich hier bemerken, dafs das Salz die Formel  $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$  besitzt. Während die Abhandlung der Gesellschaft vorlag, habe ich neue Analysen von jenem gemacht, indem ich das Quecksilber als Sulfid bestimmte, da phosphorige Säure bei Gegenwart von salpetriger Säure zu niedrige Resultate giebt. Die Prozentzahl für „freies“ Quecksilber wurde zu 31.41 % gefunden, die für Merkursalz zu 31.41 und die für Merkursalz zu 17.8 % im ganzen 80.62 %. Die Theorie verlangt für  $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$  81.3 %.

<sup>2</sup> HARRIS und V. MEYER'S neuere Untersuchungen bestätigen vollkommen die von ODLING vor Jahren gezogenen Schlüsse. Vergleiche „Über den Molekularzustand des Kalomeldampfes“ (Ber. deutsch. chem. Ges. 1894, 27, 1482.

Druckverminderung spielt in dem einen Falle dieselbe Rolle wie Verdünnung im anderen. Angenähert 22 % des Salzes gehen jedoch als solches in Lösung und die Verdünnung hat keine weitere Wirkung auf das Anwachsen der GröÙe der Dissoziation (vergl. die Tabelle S. 369).

Die vorliegende Verbindung verbreitet neues Licht über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Kupfer-Quecksilber-Gruppe der Metalle. Es wird jetzt von verschiedenen Chemikern angenommen, daß „die Metalle in ihren Beziehungen zur Salpetersäure in zwei Klassen eingeteilt werden müssen“. Zur ersten gehören diejenigen, welche aus der Säure Ammoniak und Hydroxylamin bilden, z. B. Zinn, Zink, Cadmium, Eisen, Aluminium, Kalium etc., während die letztere Klasse Kupfer, Silber, Quecksilber und Wismut einschließt. Diese scheinen sich mit dem Stickstoff der Säure direkt zu vereinigen, ohne deren Wasserstoff zu entfernen. Die Bildung der aliphatischen Nitroverbindungen nach V. MEYER'S Methode giebt dieser Theorie eine neue Stütze. Die von DIVERS aufgestellte nitroartige Konstitution der salpetrigen Säure erklärt auch den Vorteil, den die Anwendung roter oder gelber Salpetersäure bei der Auflösung der Metalle der Silber-Quecksilber-Klasse bringt.<sup>1</sup>



In der That scheint die Gegenwart der salpetrigen Säure die Bedingung sine qua non zu sein für die Auflösung von Metallen wie Silber, Quecksilber etc., was zuerst von RUSSELL betont wurde.<sup>2</sup> Dieser Chemiker zeigte auch, daß bei der Auflösung von Silber in Salpetersäure Silbernitrit in Menge gebildet wird, teils in Krystallen, teils in Lösung in der Mutterlauge. Die Beständigkeit des Silbernitrits bei Gegenwart starker Salpetersäure ist bemerkenswert, da gewöhnliche Nitrite schon von den schwächsten Säuren zersetzt werden. Die nitroartige (nitronic) Natur des Silbernitrits liefert leicht eine Erklärung für diese anomale Erscheinung.

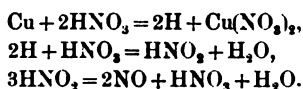
ACWORTH und ARMSTRONG fanden in ihren klassischen Untersuchungen, daß die Menge des bei der Zersetzung von Silbernitrit durch Salpetersäure erhaltenen Gases (NO) sich mit der Konzen-

<sup>1</sup> DIVERS, *Chem. Soc. Journ.* 1883 *Transact.* 443, vergl. auch *Transact.* 1885, 231.

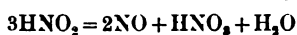
<sup>2</sup> „On the action of Hydrogen on Silver Nitrate“ (*Chem. Soc. Journ. Transact.* 2, 12, 3).

tration der Säure ändert, indem sie gröfser wird, je schwächer die Säure ist [das gesperrt Gedruckte ist von mir hinzugefügt]... dann: „kein Grad der Erwärmung bewirkt diese [Zersetzung], wenn die Säure konzentriert ist.“<sup>1</sup> Merkuronitrit scheint sich genau wie Silbernitrit zu verhalten.

Die in der gelben Salpetersäure enthaltenen Spuren von salpetriger Säure leiten ohne Zweifel die Reaktion ein, aber wie ist die fortwährende Bildung von Merkuronitrit zu erklären? Denn diese kleine Menge ist gemäfs obiger Gleichung bald verbraucht. Es mufs demnach eine andere Reaktion nebenhergehen, um für die verbrauchte salpetrige Säure Ersatz zu schaffen. ACWORTH und ARMSTRONG erklären die Einwirkung des Kupfers auf die Salpetersäure folgendermaßen:

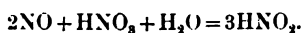


Pflichtet man dieser Ansicht bei, dann müfste Merkuronitrit noch einige Zeit weiter gebildet werden und, da im Lösungsmittel unlöslich, ausfallen, während Merkuronitrat in Lösung bleibt. Die Stärke der Säure würde sich also vermindern, bis ein Punkt kommt, wo Merkuronitrit in dieser Flüssigkeit nicht mehr beständig ist, da sich die salpetrige Säure nach der Gleichung



zersetzt, und die Bildung von MARIGNAC's Salz beginnt. Die Umwandlung von Nitrit in Nitrat ist jedoch sehr langsam, da sich der Prozeß wochenlang fortsetzt.

Während der ersten Stadien der Reaktion scheint das Gegenteil stattzufinden, denn auf der Oberfläche des Quecksilbers beginnt eine lebhaft Gasentwicklung, es entweicht aber verhältnismäfsig sehr wenig Stickoxyd. Während dessen Aufsteigen wird der gröfste Teil davon absorbiert:



Ein gewichtiger Beweis zu gunsten dieser Ansicht scheint die Thatsache zu sein, dafs, sobald die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird, Ströme von roten Gasen auf der Oberfläche des

<sup>1</sup> On the Reduction of Nitric Acid etc. (*Chem. Soc. Journ.*, 1877, 51, 54 ff.)

<sup>2</sup> Ob durch die Einwirkung des Wasserstoffes in statu nascendi NO gebildet wird oder durch die direkte Einwirkung des Metalles auf Salpetersäure mufs, z. Z. eine offene Frage bleiben. Cf. DEVILLE, „De l'état naissant“ (*Compt. rend.* [1870] 120, 22, 550).

Quecksilbers auftreten.<sup>1</sup> Der Platz des Quecksilbers im periodischen System würde natürlich die Erwartung rechtfertigen, daß es das Analogon des Silbernitrits liefern könnte, und die vorliegende Verbindung verwirklicht dies.

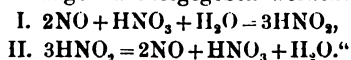
Obschon die Verbindungen des einwertigen Quecksilbers denen des Silbers zu entsprechen scheinen, besteht doch zwischen beiden ein scharfer Unterschied. Silber giebt niemals basische oder Hydroxyl enthaltende Salze, während die Verbindungen des Quecksilbers mit Salpetersäure oder salpetriger Säure fast beständig basische oder hydroxylhaltige, oder beides zu sein scheinen.

Es ist schon erwähnt worden, daß zum Zweck der Analyse nur die Ausbeute des ersten oder zweiten Tages gesammelt wurde; nach längerer Zeit wird eine körnige Masse von gelben, rhombischen, tafelförmigen Prismen (?) erhalten, welche noch reicher an Quecksilber und zugleich weniger beständig sind. Wenn dieses Salz nach dem Trocknen auf porösen Thon in ein Gefäß gebracht wird, entweichen regelmäsig nitrose Dämpfe.

Auch die Temperatur scheint auf die Bildung des vorliegenden Salzes wesentlichen Einfluß zu haben. Die gewöhnliche Temperatur des Laboratoriums, im Sommer 31—30° C., scheint für die Zunahme der Nadeln sehr günstig zu sein.

Die verschiedenen Merkuronitrite und Nitrate und Merkurinitrit, sowie ein Versuch, mit Hilfe der oben beschriebenen Verbindung Nitroäther zu gewinnen, wird den Gegenstand der folgenden Mitteilungen bilden.

<sup>1</sup> VELEY kommt auch zu diesem Schluß. „Wenn die Bedingungen derart sind, daß jene Metalle (Kupfer, Quecksilber und Wismut) in Lösung gehen, scheint es, daß zuerst Metallnitrit zusammen mit Stickoxyd gebildet wird. Das erstere wird durch den Überschufs von Salpetersäure zersetzt, unter Entbindung von salpetriger Säure, während das letztere die Salpetersäure reduziert und eine weitere Menge salpetriger Säure bildet.“ „Eventuell ist das schließliche Resultat das Produkt von zwei entgegengesetzten chemischen Vorgängen, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



(*Proc. Roy. Soc.* [1890] 48, 458.)

*Chemical Laboratory Presidency College Calcutta 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1896.

- - - - -

## Vergleichende Studien über die dilute Färbung der Mineralien.

Von

E. WEINSCHENK.

Unter allen Eigenschaften der Mineralien ist vielleicht die am meisten hervortretende und jedenfalls diejenige, welche dem Un- erfahrenen zuerst auffällt, die außerordentlich abwechslungsreiche Färbung, welche die verschiedenen Varietäten einer und derselben Spezies darbieten.

Schon frühe versuchte man vom chemischen Standpunkte aus eine Erklärung für die Ursachen dieser Färbungen zu geben, und man hat auch in vielen Fällen auf Grund eingehender Untersuchungen die Gesetzmäßigkeiten zwischen dem chemischen Bestand und der Färbung gewisser Mineralien erkannt. Aber bei weitaus der größten Menge ist dies trotz der eingehendsten Analysen bis jetzt noch nicht möglich gewesen, und man begnügt sich bei diesen im allgemeinen mit dem Hinweis auf die Wirkung einer organischen Substanz, welche man merkwürdigerweise als Kohlenwasserstoff zu bezeichnen pflegt, obgleich gerade in den zahlreichen Reihen der Kohlenwasserstoffe, welche die heutige organische Chemie kennt, die unter den sonstigen organischen Verbindungen so weit verbreiteten Farbstoffe vollständig fehlen. Diese „Kohlenwasserstoffe“ wären in den meisten Fällen in zu geringer Menge vorhanden, um auf analytischem Wege in den kleinen, zur Untersuchung verwendeten Quantitäten direkt bestimmt werden zu können, während der indirekte Nachweis durch den bei allen Analysen von Mineralien konstant zu beobachtenden „Glühverlust“ gegeben wäre.

Was die Färbung der Mineralien betrifft, so kann man dieselben in dieser Beziehung in zwei Hauptgruppen teilen:

1. in solche, deren Farbe eine Eigentümlichkeit der Substanz der Krystalle selbst ist, und

2. in solche, welche eine andere Färbung aufweisen, als ihrer Substanz zukommt.

Die ersteren nennt man eigenfarbig, wie z. B. den Zinnober und die Kupferlasur oder die Mineralien der Hornblende- und der Pyroxengruppe, bei welcher letzteren ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Farbe und chemischem Bestand in vielen Fällen nachgewiesen werden konnte. Dagegen kann man in der zweiten Gruppe wieder zwei Abteilungen unterscheiden, je nachdem der Farbstoff in dem Mineral in gleichmäßiger Verteilung vorhanden ist, oder aber die Färbung von einzelnen individualisierten Einschlüssen herrührt.

Die erste dieser beiden Unterabteilungen, welche uns hier ausschließlich beschäftigen wird, zeigt eine Verteilung des Farbstoffes ähnlich derjenigen in einer Lösung, und man bezeichnet daher die Färbung derselben als dilute, ein Begriff, welcher zuerst von H. FISCHER<sup>1</sup> in die Wissenschaft eingeführt wurde.

Dilut gefärbte Mineralien charakterisieren sich dadurch, daß sie eine von ihrer Eigenfarbe abweichende Färbung aufweisen, welche nicht auf die Beimengung analog zusammengesetzter, eigenfarbiger Verbindungen, also auf isomorphe Mischung zurückgeführt werden kann, die aber in so feiner und gesetzmäßiger Verteilung vorhanden ist, daß sie als eine der Substanz des Krystalles zukommende Eigenschaft erscheint und deutliche Beziehungen zu den Symmetrieverhältnissen des Krystalles aufweist.

Die Unterscheidung dilut gefärbter Mineralien im engsten Sinne des Begriffes gegenüber der Gruppe der eigenfarbigen beruht somit in der Hauptsache darauf, daß bei ersteren keine chemische Analogie zwischen dem färbenden Stoffe und der Substanz des Krystalles vorhanden ist. Daß es natürlich bei der geringen Menge, in welcher häufig solche färbende Substanzen vorkommen und bei dem niedrigen Grad unserer Kenntnisse über die Färbung der anorganischen Verbindungen überhaupt in zahlreichen Fällen nicht möglich ist, zu entscheiden, ob die Färbung auf einer geringen Menge einer isomorphen Beimischung beruht, oder ob die färbende Substanz in keinem direkt erkennbaren Verhältnis zu derjenigen des Hauptindividuums steht, ist an sich klar, und ich werde mich daher bei den hier folgenden

<sup>1</sup> *Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien* (1869), 46.

Betrachtungen in der Hauptsache auf solche Vorkommnisse beschränken, bei welchen die Färbung wenigstens mit größter Wahrscheinlichkeit<sup>1</sup> auf nicht isomorphe Körper zurückgeführt werden kann.

Von den durch Einschlüsse gefärbten Krystallen unterscheiden sich die dilut gefärbten, auch wenn die Einschlüsse der ersteren infolge äußerster Feinheit der Beobachtung so gut wie ganz entsprechen, durch die deutlichen Beziehungen, welche bei den dilut gefärbten zwischen der Symmetrie des Krystalles und seiner Färbung vorhanden sind. Anisotrope, dilut gefärbte Krystalle werden daher, ganz ebenso wie die eigenfarbigen einen mit ihrer Symmetrie übereinstimmenden Pleochroismus aufweisen können, eine Erscheinung, welche den durch Einschlüsse gefärbten vollständig abgeht.

Dilute Färbung findet man in den verschiedensten Klassen der Mineralien, unter den einfachen sowohl wie unter den am kompliziertesten zusammengesetzten, und man macht gar häufig die Beobachtung, daß es auch bei der aufmerksamsten chemischen Untersuchung nicht gelingt, den analytischen Nachweis des Farbstoffes zu erbringen. Anderenteils sind die Farben einer großen Anzahl dilut gefärbter Mineralien in sehr geringem Maße widerstandsfähig, zeigen also ebenso wie in Beziehung auf ihr intensives Färbungsvermögen auch in ihrer geringen Beständigkeit volle Analogie mit den Anilinfarbstoffen, und weichen dadurch bedeutend von den gewöhnlichen, in der Natur vorkommenden anorganischen Verbindungen ab, so daß es entschuldbar erscheint, wenn man von Anfang an den organischen Charakter dieser Farbstoffe nachweisen zu müssen glaubte.

Einige der hierher gehörigen Mineralien verlieren ihre Farbe schon durch die Einwirkung des Lichtes; so werden im Tageslicht farblos dunkelweingelbe Topaskrystalle vom Urulgafluß<sup>2</sup> bei Ner-

<sup>1</sup> A. PELIKAN teilt in seiner kürzlich veröffentlichten Studie „Über den Schichtenbau der Krystalle“ (*Tscherm. min. petr. Mitt.* 1896. 16. 47) die Farbstoffe derartiger Mineralien ein: 1. in solche, welche mit dem Wirkkrystalle keine chemische Verwandtschaft haben und für sich nicht krystallisierbar sind, 2. in anorganische, welche nicht mit dem Wirkkrystall isomorph sind, wobei er unter den ersten, wie aus den Beispielen zu schließen ist, die Färbung von Krystallen durch organische Substanzen schlechtweg versteht, unter welchen aber, wie namentlich unter den Teerfarbstoffen, eine große Anzahl gut krystallisierender vorhanden ist.

<sup>2</sup> KOKSHAROW, *Mater. Min. Russl.* 4. 34.  
Z. anorg. Chem. XII.

t-schinsk, ebenso rotbrauner Granat. sogen. Rothoffit von Långsbanshyttan<sup>1</sup> (Schweden), ferner der grüne Chrysopras verschiedener Fundorte. einzelne Vorkommnisse von rotem Vanadinit etc.

Weit größer aber ist die Anzahl derjenigen Mineralien, welche sich durch eine geringe Erwärmung entfärben, wie z. B. die verschiedenartigen Vorkommnisse von gefärbtem Quarz, Steinsalz, Flußspat und Apatit, bei welchen zumeist eine Erhöhung der Temperatur auf 200° hinreichend ist, um jede Spur der oft sehr intensiven Färbung zu vernichten.

Vor allem waren es natürlich derartige Färbungen, welche auf organische Pigmente zurückgeführt wurden; es schloßen sich an diese ferner namentlich in Beziehung auf die geringe Beständigkeit auch die sog. pleochroitischen Höfe an, die man in einer größeren Anzahl von Vorkommnissen von Glimmer, Hornblende, Cordierit, Andalusit und Turmalin um bestimmte Einschlüsse beobachtet, und welche den Eindruck einer Anhäufung des Pigmentes in einer kugelförmigen Zone um diese Einschlüsse machen.

Dafs Krystalle thatsächlich durch organische Farbstoffe eine dilute Färbung erhalten können, ist durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, und als besonders charakteristisches Beispiel hierfür wird allenthalben das Strontiumnitrat angeführt, welches von SÉNARMONT<sup>2</sup> aus einem Absud von Campecheholz in prachtvoll rotgefärbten, pleochroitischen Krystallen erhalten wurde. In neuerer Zeit wurden von O. LEHMANN<sup>3</sup> und J. W. RETGERS<sup>4</sup> weitergehende Versuche in dieser Richtung unternommen, welche das interessante Resultat ergaben, dafs organische Salze mit außerordentlicher Leichtigkeit durch die verschiedenartigsten organischen Farbstoffe dilute Färbung annehmen, dafs dagegen die Krystalle anorganischer Verbindungen nur in ganz vereinzeltten Ausnahmefällen durch organische Farbstoffe gefärbt werden können, dafs also der SÉNARMONT'sche Versuch nicht die Regel, sondern eine seltene Ausnahme darstellt.

Vergleicht man mit diesen Resultaten nun die Art und Weise des Vorkommens einer Anzahl charakteristischer, dilut gefärbter

<sup>1</sup> W. HISINGER, „Versuch einer mineralogischen Geographie von Schweden“, deutsch von F. WÖHLER. Leipzig 1826, 174.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 134.

<sup>3</sup> O. LEHMANN, „Über künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern“ (*Ann. Phys. Chem.* [Neue Folge, 1894] 51, 47).

<sup>4</sup> J. W. RETGERS, „Über die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 600).



Mineralien in der Natur, so kommt man auch hierbei zu der Anschauung, daß eine Färbung derselben durch organische Substanzen, ganz abgesehen von den an und für sich unwahrscheinlichen „Kohlenwasserstoffen“ keinen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt.

So findet man z. B. den Quarz häufig auf Klüften und in eingewachsenen Krystallen im Innern von sedimentären Gesteinen der verschiedensten Art, in welchen die mannigfachsten Kohlenstoffverbindungen in großer Menge vorhanden sind, aber in derartigen Vorkommnissen ist der Quarz stets vollkommen farblos oder höchstens durch Einschlüsse, niemals aber dilut gefärbt. Dagegen gehören alle Vorkommnisse von Rauchquarz, Amethyst etc., welche wir kennen, Lagerstätten an, welche innerhalb massiger Gesteine, namentlich der Granite auftreten, und deren Entstehung durch postvulkanische Prozesse durchaus am wahrscheinlichsten ist. So sind die Zinnerzlagerstätten, die Gänge der Titanformation, die Pegmatite mit ihren Zirkon-, Beryll-, Niob- etc. reichen Mineralien die charakteristischen Lagerstätten jener Quarzvarietäten, und man sucht außerdem an derartigen Punkten vergeblich nach irgend einer weiteren Andeutung für das Vorhandensein einer organischen Substanz ausser derjenigen, welche man in den betreffenden Krystallen dilut gefärbter Mineralien vermutet. Und ganz dasselbe gilt für die gefärbten Varietäten von Flußspat, Apatit, Rutil, Anatas, Brookit, Zinnerz etc. Bei anderen Mineralien ist durch die paragenetischen Verhältnisse an sich die Färbung durch organische Substanz nicht ebenso unwahrscheinlich gemacht, wie z. B. beim Stein-salz, Baryt und Celestin, bei deren Bildung im allgemeinen das Vorhandensein organischer Substanz angenommen werden muss, aber auch bei diesen weisen neuere Untersuchungen, aus welche ich später zu sprechen kommen werde, auf die anorganische Natur des Pigmentes hin.

Diesen Beobachtungen entgegen stehen nun ausser den für anorganische Körper im allgemeinen ziemlich ungewöhnten Eigenschaften der Farbstoffe der Minerale auch noch eine Anzahl direkter analoger Bestimmungen der Klüftfärbungen in derartigen dilut gefärbten Mineralien, welche an größeren Mengen von Material ausgetrieben wurden. Abgesehen von der Annahme, daß die Farbstoffe der Minerale analoge der Natur seien, wurden bestimmte Untersuchungen über diese vorgenommen, so sind Löf-

im Smaragd 0.06—0.09 % C und 0.03—0.05 % H, WYROUBOFF<sup>1</sup> bestimmte den Gehalt gefärbter Flußspatvorkommnisse an Kohlenstoff zu 0.001—0.003 % und FORSTER<sup>2</sup> erhielt durch Destillation von 4500 g Rauchquarz vom Tiefengletscher in einer H-Atmosphäre etwa 0.5 g einer empyreumatisch riechenden Flüssigkeit, in welcher sich Kohlensäure und Ammoniak nachweisen ließen.

Was die erste Bestimmung betrifft, so zeigte bekanntlich später WÖHLER,<sup>3</sup> daß die Farbe des Smaragds auf einen geringen Gehalt an Chromoxyd zurückgeführt werden kann, und in der Folge gelang es HAUTEFEUILLE und PERREY<sup>4</sup> bei der künstlichen Darstellung des Smaragds die intensiv grüne Farbe durch einen geringen Zusatz von Chromoxyd hervorzurufen. Ganz ähnlich sind die Resultate der Analysen von WYROUBOFF zu beurteilen, welcher die Kohlenwasserstoffe im Flußspat z. B. von Wölsendorf in der Oberpfalz auf die Zersetzung bituminöser Kalke zurückführt, die auch das Material zur Flußspatbildung geliefert haben sollen. Bekanntlich bildet aber der Wölsendorfer Flußspat Gänge im Granit, bituminöse Kalke finden sich in weitester Umgebung nicht. Vollständig entkräftet werden indes die Anschauungen WYROUBOFF's durch die Untersuchungen von LÖW,<sup>5</sup> BECQUEREL und MOISSAN,<sup>6</sup> welche in den tiefgefärbten Varietäten freies Fluor nachwiesen, das den farblosen fehlt, und namentlich durch die Beobachtung BECQUEREL's,<sup>7</sup> daß farbloser oder durch Glühen entfärbter Flußspat unter dem Einfluß zahlreicher elektrischer Funken, welche die Luft nahe an seiner Oberfläche durchschlagen, blau wird. Dieser Effekt kann nach den Beobachtungen dieses Autors noch gesteigert werden, wenn man

<sup>1</sup> GR. WYROUBOFF, „Sur les substances colorantes des fluorines“ (*Bull. Soc. Chim.* [Paris 1866] [Neue Reihe] 5, 334).

<sup>2</sup> A. FORSTER, „Studien über die Färbung der Rauchquarze oder sogen. Rauchtropase“ (*Pogg. Ann.* [1871] 143, 173).

<sup>3</sup> F. WÖHLER, „Über das Färbende im Smaragd“ (*Pogg. Ann.* [1864] 122, 492).

<sup>4</sup> P. HAUTEFEUILLE und A. PERREY, „Sur la reproduction de la phénacite et de l'émeraude“ (*Compt. rend.* [1888] 106, 1800).

<sup>5</sup> O. LÖW, „Freies Fluor in Flußspat von Wölsendorf“ (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1881] 14, 1144).

<sup>6</sup> H. BECQUEREL et H. MOISSAN, „Étude de la fluorine de Quincié, près Villefranche, Rhône“ (*Compt. rend.* [1890] 111, 669).

<sup>7</sup> H. BECQUEREL, „Étude spectrale des corps rendus phosphorescents par l'action de la lumière ou par les décharges électriques“ (*Compt. rend.* [1885] 101, 205).

den Flußspat in einer mit der Vakuumpumpe verbundenen HITTORF'schen Röhre dem Einfluß des negativen Pols längere Zeit aussetzt. Die so entstandene kräftige Färbung, mit welcher das Auftreten von Phosphoreszenz verbunden ist, verhält sich ebenso wie die natürliche Färbung des Flußspats.

Was endlich die Versuche von FORSTER betrifft, so habe ich schon bei einer früheren Gelegenheit<sup>1</sup> darauf hingewiesen, daß die 0.5 g „empyreumatisch riechender Flüssigkeit“ auf Einschlüsse von Flüssigkeit und Kohlensäure im angewandten Rauchquarz und auf Kohlenwasserstoffe und Arsenwasserstoff in dem nur durch Kohlensäure gereinigten Wasserstoffgas zurückzuführen sein dürften. Da mir wegen der paragenetischen Verhältnisse der zentralalpinen Rauchquarze mit Titansäuremineralien das Vorhandensein von Titan in denselben wahrscheinlich erschien, welches übrigens auch schon KENNGOTT vermutete, pulverisierte ich etwa 15 g eines sehr dunkel gefärbten Rauchquarkrystalles vom Tiefengletscher und schloß die Portion mit Flußsäure auf. Um sicher zu sein, daß keine Einschlüsse von titanhaltigen Mineralien vorhanden waren, war das Pulver zuerst mit verdünntem Methylenjodid vom spez. Gew. = 2.68 behandelt und sodann aufs genaueste mikroskopisch untersucht worden. Ebenso wurde der geringe, durch Behandeln mit Flußsäure erhaltene Rückstand unter dem Mikroskop durchgemustert, und es ergab sich in beiden Fällen, daß krystallisierte Titansäure vollständig fehlte. Hierauf wurde der Rückstand, welcher infolge der Unreinheiten der größeren Menge angewandter Flußsäure nicht ganz unbedeutend war, mit  $\text{HKSO}_4$  aufgeschlossen, und ich erhielt in der Lösung der Schmelze in Wasser mit Wasserstoffsuroxyd eine deutliche, wenn auch nicht sehr starke Titansäurereaktion. Es wurde nun, um ganz sicher zu gehen, eine gleich große Quantität Flußsäure, wie sie zu diesem Versuch verwendet worden war, in einer reinen Platinschale eingedampft, dieselbe erwies sich, wie zu erwarten war, vollständig titansäurefrei.

Mit einer gleich großen Quantität eines lichter gefärbten Rauchquarzes mit der Fundortsbezeichnung Dauphiné wurde dieselbe, wenn auch noch schwächere Reaktion erzielt, die aber auch hier vollständig unzweifelhaft war; dagegen lieferte Bergkrystall vom St. Gotthard (stellenweise von Rutil durchwachsen) und ebensolcher

---

<sup>1</sup> E. WEINSCHENK, „Die Minerallagerstätten des Groß-Venedigerstockes in den Hohen Tauern“ (*Zeitschr. Krystallogr.* 26, 395).

vom „Dauphiné“ unter den gleichen Umständen keine Spur einer Titansäurereaktion. Ebensovienig war Titansäure vorhanden in einem Rauchquarz aus der Zinnerzformation des „Riesengebirges“, in einem Amethyst von Wolfstein in Sachsen, welcher dagegen geringe Mengen von Mn enthielt, und endlich in dem bekannten Rosenquarz vom Hühnerkobel bei Rabenstein im bayerischen Wald. Bekanntlich hatte J. N. FUCHS<sup>1</sup> in dem letzteren Vorkommnis 1 bis 1½ % Titanoxyd bestimmt, welchem er die rote Färbung des Minerals zuschrieb; da nun einesteils Titansäuremineralien kaum jemals eine derartige Färbung aufweisen, andernteils die Titansäure den an sonstigen seltenen Elementen so reichen Pegmatiten des bayerischen Waldes so gut wie ganz fehlt, schien die Angabe von FUCHS auffallend, und es war auch in der That nicht möglich, selbst bei Anwendung von 25 g des Rosenquarzes auch nur eine Spur einer Titanreaktion zu erhalten; gleichzeitig möchte ich bemerken, daß in derselben Quantität Mangan nicht nachzuweisen war, dessen Gegenwart bei der großen Menge dieses Elementes in den Begleitmineralien des Rosenquarzes an sich wahrscheinlicher erschien.

Aus diesen Versuchen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu dürfen: Der Rauchquarz der Titanformation der Alpen verdankt seine Färbung einem Gehalt an irgend einer Titanverbindung, welche als dilut färbende Substanz demselben beigemischt ist. Dagegen werden andere Vorkommnisse von Rauchquarz, welche genau dieselbe Farbe und den gleichen Pleochroismus besitzen, wie jene, sich aber in anderen paragenetischen Verhältnissen finden, auch durch andere, aber stets anorganische Pigmente gefärbt, worauf mit Sicherheit die Art und Weise des Auftretens dieser Varietäten schließen läßt.

Wenn wir uns nun fragen, in welcher Form das Titan als Färbungsmittel im Rauchquarz vorhanden ist, so müssen wir natürlich ganz absehen von dem Titandioxyd, welches eventuell als isomorphe Beimengung aufgefaßt werden könnte, da dies an sich vollständig farblos ist. Dagegen liegt in dem mit Eisenoxyd isomorphen, von FRIEDEL und GUÉRIN<sup>2</sup> dargestellten Titansesquioxyd eine stark gefärbte Titanverbindung vor, von welcher man sehr wohl annehmen kann, daß sie in äußerst geringer Menge dilut in einem

<sup>1</sup> J. N. FUCHS, „Vermischte chemische und mineralogische Bemerkungen“ (*Schweigers Jahrb. d. Chem. u. Phys.* [1831] 62, 253).

<sup>2</sup> FRIEDEL et GUÉRIN, „Sur quelques combinaisons du titane“ (*Compt. rend.* [1876] 82, 509).

Quarkrystall verteilt, eine deutliche Färbung hervorbringen kann. Besonders bezeichnend ist, daß diese Verbindung eine eigentümlich violettbraune Färbung besitzt, welche wir in gleicher Art beim Rauchquarz und ferner bei einer ganzen Anzahl anderer Mineralien wiederfinden, bei welchen eine Färbung durch den Titangehalt als wahrscheinlich anzunehmen ist, so bei den titanhaltigen Pyroxenen und beim Melanit.<sup>1</sup>

Ganz ähnlich ist des ferneren die Farbe des Zinnesquioxids, welches allerdings noch nicht krystallisiert dargestellt wurde, und man darf wohl nicht mit Unrecht den Schluß ziehen, daß auch das Zirkonsesquioxid sich ähnlich verhält. Und so finden wir die meisten Varietäten von Rauchquarz, sei es in den Vorkommnissen der Titanformation, sei es in den Zinnerzgängen und endlich in den Pegmatiten, in welchen zumeist das Vorhandensein von Titan oder Zirkon nachgewiesen werden kann.

Bei dieser Erklärungsweise erscheint es allerdings auffallend, daß selbst die am intensivsten gefärbten Rauchquarzvarietäten schon bei einer verhältnismäßig geringen Temperaturerhöhung — auf etwa 250° — ihre Färbung vollständig verlieren, was aber meines Erachtens durchaus nicht notwendig auf die organische Natur des Pigments hinweist, sondern nur auf die geringe Hitzebeständigkeit der die Färbung bedingenden Verbindung. Andernteils sind derartige Färbungen gegen chemische Agentien wiederum sehr widerstandsfähig und selbst durch lang andauernde Einwirkung von Chromsäure oder von einem Gemisch von rauchender Salpetersäure mit chlorsaurem Kali konnte keine Veränderung der Farbe des Rauchquarzes oder anderer in folgendem zu besprechenden Mineralien, welche analoge Farbstoffe aufweisen, bewirkt werden.

Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den verschiedenen in der Natur vorkommenden Modifikationen der Titansäure, bei Rutil, Anatas und Brookit, sodann bei dem Kassiterit, soweit sie eine ähnliche bräunlichviolette Färbung aufweisen. So fanden sich in einem Dünnschliff eines Eklogits von der Kleinitz am Südabhang

---

<sup>1</sup> Durch die kürzlich erschienene Abhandlung von A. PICCINI, „Über die Alaune des Titantrioxyds“ (*Diese Zeitschr.* 12, 243 Ref.) wird der Beweis für die Anschauung erbracht, daß die Verbindung  $Ti_2O_3$  tatsächlich ein intensives Färbungsvermögen besitzt, indem eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure bei fortschreitender elektrolytischer Reduktion des ersteren sich intensiv violett färbt, und die Alaune, in welcher  $Ti_2O_3$  vorhanden ist, dieselbe violette Färbung besitzen, welche im übrigen sich als wenig beständig erweist.

des Grofs-Venedigerstockes in den Hohen Tauern neben einander scharf ausgebildete Krystalle eines tief bräunlichvioletten Rutils neben lichtgelben Körnern desselben Minerals; nach nicht allzustarker Erwärmung des Schlifses erschienen beide gleichmäfsig gelb gefärbt. Anatas vom St. Gotthard, ursprünglich stark pleochroitisch von lichtgelb zu bräunlichviolett war nach dem Glühen lichtgelb und nicht pleochroitisch geworden. Schnitte durch Kassiteritkrystalle von Ehrenfriedersdorf<sup>1</sup> waren aus verschieden gefärbten Zonen aufgebaut, welche zum Teil tiefbraune Farben mit lebhaftem Pleochroismus, teils rötlichgelbe mit sehr schwachem Pleochroismus zeigten; bei nicht starkem Glühen werden die ersteren völlig entfärbt, die letzteren dagegen bleiben so gut wie unverändert; erhitzt man aber das Präparat bis zu starker Rotglut, so ändern sich die vorher entfärbten Zonen nicht weiter, die gelblichroten aber nehmen intensivere Farbe und kräftigeren Pleochroismus an. Ich möchte daher vermuten, dafs bei diesen Mineralien diejenigen Parteien, welche die leicht zerstörbaren bräunlichen Farbtöne aufweisen, ähnlich wie dies beim Rauchquarz der Fall ist, durch die Sesquioxyde von Titan oder Zinn gefärbt sind, während die gelblichen bis rötlichen Parteien ihre Färbung vielleicht der Gegenwart von Eisenoxyd verdanken.

Am besten schliesst sich hieran eine Besprechung der pleochroitischen Höfe, da die Färbung derselben sicherlich durch ganz analoge Verbindungen bewirkt wird, wie bei den im obigen besprochenen Mineralien. Man beobachtet häufig, sowohl in den Massengesteinen als auch in kontaktmetamorphischen Produkten und krystallinischen Schiefen um bestimmte Einschlüsse, gewöhnlich um Zirkon, Rutil und Kassiterit, seltener auch um Titanit oder um Orthit in einigen Mineralien allmählich verlaufende Zonen von gelber bis bräunlicher Farbe, welche im allgemeinen in konzentrischen Schalen von mehr oder weniger kugelähnlicher Form sich um die Einschlüsse anordnen, und welche durch kräftigen Pleochroismus ausgezeichnet sind, während daneben in demselben Mineral andere Einschlüsse, etwa von Apatit, vorhanden sind, die solche Höfe niemals aufweisen. Diese Höfe beobachtete man am häufigsten in den Mineralien der Glimmergruppe, dann auch in Amphibol, Augit, Cordierit, Andalusit, Turmalin etc., wobei zu beachten ist, dafs dieselben bei

---

<sup>1</sup> Vergl. auch H. TRAUBE, „Über die Ätzfiguren einiger Minerale“ (*Neues Jahrb. Miner. Beil.-Bd.* 10, 474).

der verschiedensten Färbung des umhüllenden Minerals stets die gleiche Färbung aufweisen. Dieselben wurden zuerst von ROSENBUSCH<sup>1</sup> eingehend studiert, welcher dieselben auf kohlenwasserstoff-ähnliche Körper zurückführte. Dem entgegen trat hauptsächlich MICHEL-LÉVY,<sup>2</sup> der sie speziell im Glimmer entstanden glaubte, „par une concentration ou par une modification du pigment ferrugineux du mica noir“. Dem gegenüber betonte COHEN<sup>3</sup> einestheils die leichte Zerstörbarkeit der Höfe durch Erwärmung, welche auf organische Färbung hinweise, und ihre Unveränderlichkeit gegenüber von HCl, welche die eisenreichen Glimmer leichter angreift als die eisenarmen. MICHEL-LÉVY<sup>4</sup> beobachtete später, daß in den pleochroitischen Höfen die Doppelbrechung des Minerals verändert, bald stark erhöht, bald erniedrigt ist, was mit der Annahme einer Färbung durch organische Substanz nicht vereinbar erscheine.

Die letzteren Beobachtungen wurden später von ROMBERG<sup>5</sup> bestätigt, welcher die Doppelbrechung in den pleochroitischen Höfen im Chlorit entgegengesetzt derjenigen des Chlorits selbst fand, und auch ich überzeugte mich an zahlreichen Vorkommnissen von der Richtigkeit der Beobachtungen MICHEL-LÉVY'S.

Speziell erwähnen möchte ich die Art des Auftretens der Erscheinung in zwei zentralnorwegischen Gesteinen, von welchen Herr BJÖRLIKKE in Christiania mir Präparate freundlichst zur Durchsicht überliefs, in welchen die Verhältnisse besonders deutlich waren. Um Zirkonmikrolithen in einem grünen Glimmer eines Granits von Oiangen's S. W. Bucht bei Tyn erscheint im innersten Teil des braunen, pleochroitischen Hofes die Doppelbrechung etwa  $1\frac{1}{2}$  mal so hoch als im übrigen Teile des Glimmers und nimmt ganz allmählich mit der Färbung bis zu der normalen Höhe ab. In einer grünen Hornblende im Granit von Loppeboleggen bei Tyn findet man zahlreiche, kleine, runde Körner, welche dem Mosandrit ähnlich sind, und um welche ebenfalls deutliche, braune Höfe vorhanden sind, deren am intensivsten gefärbter Teil durch eine etwas

<sup>1</sup> H. ROSENBUSCH, „Steiger Schiefer“, S. 221.

<sup>2</sup> A. MICHEL-LÉVY, „Sur les noyaux à polychroïsme intense du mica noir“ (*Bull. Soc. min. de France* [1882] 5, 133).

<sup>3</sup> E. COHEN, „Über pleochroitische Höfe in Biotit“ (*Neues Jahrb. Miner.* [1888] 1, 165).

<sup>4</sup> A. MICHEL-LÉVY, „Propriétés optiques des auréoles polychroïques“ (*Compt. rend.* [1889] 109, 973).

<sup>5</sup> J. ROMBERG, „Petrographische Untersuchungen an argentinischen Graniten“ (*Neues Jahrb. Miner. Beil.-Bd.* 8, 354).

lichtere Zone von dem Einschluss getrennt ist. Wo die tiefste Färbung auftritt, ist die Doppelbrechung um etwa  $\frac{2}{5}$  höher als in der normalen Hornblende, und sie nimmt nach innen wie nach außen gleichmäßig mit der Färbung ab.

Jedenfalls sprechen diese Verhältnisse gegen die Annahme einer Färbung durch organische Substanz ebenso wie das stete Gebundensein der Höfe an Mineralien, welche Titan, Zirkon, Zinn, ferner Cer etc. enthalten, auf Verbindungen dieser Elemente als die Ursache der abweichenden Beschaffenheit hinweisen, wie dies auch ROMBERG<sup>1</sup> betont, der dieselben durch Verwitterung der Einschlüsse entstanden denkt.

Eine einfache dilute Färbung liegt bei diesen pleochroitischen Höfen wohl kaum vor, denn so bedeutende Veränderungen in den optischen Eigenschaften einer Substanz, wie sie die Erhöhung der Doppelbrechung um die Hälfte bedeutet, können doch kaum durch die bloße Beimengung irgend eines Farbstoffes hervorgebracht werden, wenn auch, wie später ausgeführt wird, die optischen Verhältnisse der Mineralien nicht selten von dilut färbenden Substanzen intensiv beeinflusst werden. Es handelt sich vielmehr vermutlich um die isomorphe Vertretung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  etc., wie sie bei vielen Silikaten nachgewiesen werden kann, welche stets mit einer Dunkelfärbung Hand in Hand geht, wie dies bei Turmalin, Vesuvian, Kalkgranat etc. zu beobachten ist. Und das auch in solchen komplizierteren Verbindungen das Titansesquioxyd sich als wenig beständig gegenüber der Erwärmung erweist, ergibt sich aus dem Verhalten einiger Melanite, speziell desjenigen von der Burgumer Alpe in Pfitsch, welcher durch schwaches Erwärmen in kürzester Zeit entfärbt und kolophoniumgelb wird.

Eine Entstehung dieser so weit verbreiteten pleochroitischen Höfe durch Verwitterung, wie sie ROMBERG annimmt, scheint mir aber wenig für sich zu haben, zumal gerade diejenigen Mineralien, um welche die „Höfe“ mit Vorliebe auftreten, zu den am seltensten umgewandelten gehören und gewöhnlich in den Gesteinen, in welchen man derartiges beobachtet, sonstige Anzeichen einer Verwitterung überhaupt fehlen. Vielmehr möchte ich als Analogon zu diesen Bildungen eine Erscheinung aus den von mir früher<sup>2</sup> beschriebenen

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

<sup>2</sup> E. WEISCHENK, „Beiträge zur Petrographie der östlichen Centralalpen etc. I. Über die Peridotite und die aus ihnen hervorgegangenen Serpentinesteine“ (Abh. kgl. bayr. Akad. d. Wiss. München II. Cl. [1894] 18, 664).



Stubachiten des obersten Stubachthales in Salzburg anführen, wo fast stets in dem im Übrigen von thonerdehaltigen Mineralien freien Gestein als Kranz um kleine Krystallisationen eines Chromspinells Chlorit auftritt. In beiden Fällen scheint eine ursprüngliche Anreicherung der Bestandteile eines sich ausscheidenden oder ausgeschiedenen Krystalles in einem „Hofe“ die einzig mögliche Deutung, eine Anreicherung, welche entweder auf eine Konzentration bestimmter Bestandteile bei der Bildung eines solchen Krystalles hinweist, oder aber, was vom chemisch-physikalischen Standpunkt mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, durch eine Art von Resorption der fertig gebildeten Krystalle entstand. Die späteren Krystallisationsprozesse führten dann an solchen Stellen zu besonders gearteten Bildungen, welche aber auf die Umgebung der betreffenden Mineralien beschränkt blieben.

Ebenso wie bei den früher angeführten Beispielen von Rauchquarz und Amethyst dürften bei Flussspat, Apatit etc. die außerordentlich wechselnden Farben auf ganz geringe Beimengungen dilut färbender Substanzen zurückgeführt werden, welche sich durch ihre geringe Menge der Analyse bis jetzt entzogen haben. Denn daß thatsächlich nicht nur organische Verbindungen die Fähigkeit haben, noch in äußerster Verdünnung stark färbend zu wirken, ist in der Glastechnik alte Erfahrungssache, wo das tiefgefärbte Goldrubinglas durch Zusatz von 10—20 mg Gold auf das Kilo Glas hergestellt wird, und ebenso zeigt sich dort eine bedeutende Empfindlichkeit einer ganzen Anzahl der sicher anorganischen Farben gegen die Erwärmung aufs deutlichste.

In einigen wenigen Fällen ist bis jetzt bei Mineralien der direkte Nachweis der anorganischen Natur des Färbemittels gelungen, so bei Rubin und Saphir, deren Farbe durch einen geringen Chromoxydzusatz bei ihrer künstlichen Darstellung zum Entstehen gebracht werden kann, und zwar bilden sich dabei Rubin und Saphir, wie FRÉMY und VERNEUIL<sup>1</sup> ausführten, neben einander, ja es entstehen Krystalle, welche teils blau, teils rot sind. Ferner wies SANDBERGER<sup>2</sup> im Hyacinth aus Eklogiten des Fichtelgebirges wie von Ceylon das Kupferoxydul als konstanten Bestandteil nach, wobei zu bemerken ist, daß die Färbung dieser Zirkone zu den

---

<sup>1</sup> E. FRÉMY und A. VERNEUIL, „Nouvelles recherches sur la synthèse des rubis“ (*Compt. rend.* [1890] 111, 667).

<sup>2</sup> F. SANDBERGER, „Färbendes Prinzip der dunkeln Zirkone“ (*Neues Jahrb. Miner.* [1881] 1, 258).

allerempfindlichsten gehört, und oft schon durch bloßes Tageslicht zerstört wird. Durch KREUTZ<sup>1</sup> wurde die Färbung des blauen Steinsalzes gleichfalls als nicht organisch nachgewiesen, obgleich gerade hier noch am meisten die Möglichkeit des Vorhandenseins einer organischen Verbindung gegeben wäre. Derselbe beobachtete nämlich, daß an sich farbloses Steinsalz durch Erhitzen mit Natrium oder durch die Einwirkung der Kathodenstrahlen<sup>2</sup> gefärbt wird, und daß man gefärbtes Steinsalz in einem Paraffinbad über 400° erhitzen kann, ohne daß es seine Farbe verliert. Dieser Autor vermutet wegen eines stets nachweisbaren geringen Eisengehaltes die Entstehung der Färbung durch dilute Verteilung einer stark blau gefärbten Eisenverbindung. Auch in der hypothetischen schwarzen Modifikation des Schwefels, welche nach KNAPP<sup>3</sup> in sehr dünnen Schichten blau durchsichtig ist, wurde die Ursache der Blaufärbung erblickt, zumal RAMELSBERG<sup>4</sup> in dem blauen Steinsalz einen konstanten Gehalt an S nachweisen konnte. Erwähnen möchte ich noch, daß die Blaufärbung einer ganzen Reihe von Mineralien von FORCHHAMMER<sup>5</sup> auf einen Gehalt an phosphorsaurem Eisenoxydul zurückgeführt wurde, aus Analogie mit dem blauen Vivianit, welcher aber bekanntlich in frischem Zustand farblos ist und sich erst in der Luft blau färbt.

In anderen Gruppen von Mineralien sind weniger vergängliche Farben häufig zu beobachten, von welchen ein großer Teil ebenso wenig in der chemischen Analyse eine hinreichende Erklärung findet wie dies bei den bisher angeführten Färbungen der Fall zu sein pflegt. Ein besonders charakteristisches Beispiel hierfür bieten die Mineralien der Granatgruppe, speziell die so verschiedenartig gefärbten Kalkgranaten, welche sich als Zwischenglieder zwischen den farblosen Grossular, dem Kalkthonerdesilikat, und dem gleichfalls fast farblosen Topazolith, dem Kalkeisenoxydsilikat, darstellen. Die zwischen diesen beiden Endgliedern liegenden Mischungen sind in sehr ver-

<sup>1</sup> F. KREUTZ, „Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes“ (vergl. Referat *Zeitschr. Krystallogr.* 24, 626).

<sup>2</sup> F. KREUTZ, „Änderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen und von Natriumdämpfen“ (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* [1896], S. 112).

<sup>3</sup> F. KNAPP, „Über den schwarzen Schwefel“ (*Journ. pr. Chem.* [1888] 38, 55).

<sup>4</sup> RAMELSBERG, „Handbuch der Mineralchemie“ (2. Aufl. 1875), S. 197.

<sup>5</sup> J. G. FORCHHAMMER, „Über die Einwirkung des Kochsalzes bei der Bildung der Mineralien“ (*Pogg. Ann.* [1851] 91, 568).

schiedener Intensität gelb, rötlich, rot bis nelkenbraun gefärbt, ohne daß man der Ursache dieser Färbung bis jetzt auf die Spur gekommen wäre. Da diese Färbungen außerdem äußerst beständig sind und meist erst durch eine Schmelzung dieser sehr schwer schmelzbaren Mineralien vernichtet werden, hat natürlich hier die Hypothese von der Färbung derselben durch organische Substanz am wenigstens für sich. Welcher Natur aber das anorganische Pigment derselben ist, das wurde bis jetzt in keinem Fall selbst durch sehr sorgfältige chemische Untersuchungen enthüllt.

Eine weitere Anzahl von Färbungen im Mineralreich versucht man schon seit langem durch bestimmte anorganische Verbindungen zu erklären, so namentlich in der Reihe der komplizierter zusammengesetzten Silikate die mehr oder minder intensive Färbung in braunen oder grünlichbraunen Tönen durch einen Gehalt des betreffenden Minerals an Eisenoxyd oder Eisenoxydul, welche man im allgemeinen in isomorphen Silikaten in diese Verbindungen eingetreten denkt. Aber auch damit ist vermutlich in den meisten Fällen das Richtige nicht getroffen, das reine Eisenoxydulsilikat, der Fayalit, ist an sich nahezu farblos, und die häufig zu beobachtende intensive Färbung dieses Minerals ist daher als eine dilute zu bezeichnen; und daß auch solche Silikate, welche sehr reich an Eisenoxyd sind, lichte Farben aufweisen können, beweist das Beispiel des Topazoliths. In einzelnen Fällen, wie z. B. in der Reihe der Epidotmineralien, der Amphibole und Pyroxene ist ja immerhin ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Eisenoxyd resp. Eisenoxydul und der Intensität der Färbung zu beobachten, aber der daraus zu ziehende Schluss, daß stets die eisenreicheren Silikate die tiefer gefärbten sein sollen, scheint mir in allen Fällen nicht mit Sicherheit bewiesen. Vielmehr kommen dabei neben der vielleicht vorhandenen Eigenfärbung die Erscheinungen der diluten Färbung in Betracht, wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, in welchen durch Erhitzung eines an sich farblosen oder gefärbten Minerals eine Färbung oder auch eine Farbenänderung hervorgerufen werden kann, welche als dilute zu bezeichnen ist. Besonders deutlich tritt dies bei der Olivingruppe hervor, deren einzelne Glieder im allgemeinen fast farblos sind. Erwärmt man eine dünne Platte eines derartigen Minerals an der Luft, so erhält man je nach dem Gehalt an Eisenoxydul bei niederer oder höherer Temperatur eine intensiv rötlichbraune Färbung mit lebhaftem Pleochroismus, welche auf die dilute Ausscheidung von Eisen-

oxyd zurückgeführt werden muß. Ähnlich ist es auch mit Mineralien der Hornblendegruppe, deren licht bis dunkler grün gefärbte Varietäten durch Erhitzen an der Luft braun und sehr stark absorbierend werden. Man wird auch diese außerordentlich leicht zu erhaltende Reaktion kaum der Neubildung eines eisenoxydreichen Silikats zuschreiben dürfen, wie es etwa in der basaltischen Hornblende vorliegt, sondern der einfachen Zerstörung eines Teiles der Moleküle durch Oxydation und einer dadurch bedingten diluten Ausscheidung von Eisenoxyd. Weniger klar ist die Ursache, weshalb einzelne ziemlich licht gefärbte Varietäten von Cordierit durch Erhitzen intensiver gefärbt und stark pleochrotisch werden.

Im Anschluß an diese Studien möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß die Erscheinung der Phosphoreszenz, welche einzelne Mineralien darbieten, auf ähnlich verteilte Beimengungen, wie solche für die Erklärung der diluten Färbung angenommen werden müssen, zurückzuführen ist. Ebenso wie diese wird auch die Phosphoreszenz durch die Einwirkung erhöhter Temperatur vernichtet, und sie kann, wie die Untersuchungen von BECQUÉREL beweisen, auf demselben Wege wie die Farbstoffe wieder aktiv gemacht werden.

Eine weitere Erscheinung endlich, welche in vielen Fällen in unzweifelhaftem Zusammenhang mit dem Auftreten der diluten Färbung steht, ist von ganz besonderem Interesse, und das ist eine sicher nachweisbare Beeinflussung der krystallographischen Ausbildung und der optischen Eigenschaften durch die dilute Färbung. Als Beispiel hierfür mögen die verschiedenen Varietäten des Quarzes dienen. Man beobachtet in den zentralalpinen Minerallagerstätten der Titanformation häufig neben einander farblosen Bergkrystall, braunen Rauchquarz und violetten Amethyst und kann dabei in fast gleichbleibender Weise die Erscheinung verfolgen, daß der Rauchquarz die flächenreichsten Krystalle darbietet, während der Amethyst ganz besonders zu lückenhaftem Wachstum neigt; ferner zeigt der letztere im allgemeinen den für Amethyst so charakteristischen komplizierten Zwillingsbau, der sich im polarisierten Licht enthüllt, während Rauchquarz und Bergkrystall sich als optisch ziemlich einheitlich zu erkennen geben.

Auch bei vielen anderen Mineralien dringt die Überzeugung von dem Zusammenhang zwischen diluter Färbung und besonderen Eigentümlichkeiten in ihrer Struktur, speziell den sog. optischen Anomalien immer mehr durch, wie z. B. beim Flussspat gewöhnlich nur gefärbte Varietäten sich als doppelbrechend erweisen, und

zwar in um so höherem Maße, je tiefer ihre Färbung ist. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den optischen Anomalien, welche gefärbte Krystalle von Apatit, Beryll etc. darbieten. Wenn für die Granatgruppe ein ähnlicher Zusammenhang sich ergeben sollte, so liegt hier doch immerhin insofern ein etwas komplizierterer Fall vor, als bei diesen Mineralien nur ganz bestimmte Mischungsglieder, nämlich die titanfreien Kalkgranaten und die Mangangranaten, zur Ausbildung derartiger Anomalien neigen. Dafs aber auch hier derartige Imponderabilien, wie sie für uns heutzutage die meisten färbenden Stoffe des Mineralreiches darstellen, eine Rolle spielen, das beweist eine Übersicht über die zahlreichen Vorkommnisse dieser Mineralien im Grofs-Venedigergebiet. Man beobachtet dort, dafs eigentümlich nelkenbraun gefärbte Varietäten von allen die stärkste Doppelbrechung besitzen, neben welchen kirschrote vorkommen, die sich nach den Ergebnissen der chemischen Analyse als fast identisch mit jenen erweisen, in denen aber optische Anomalien kaum nachgewiesen werden können.

Die Untersuchungen über die dilute Färbung der Mineralien und über die hierbei in Betracht kommenden Farbstoffe bieten daher nicht nur vom chemischen, sondern auch vom physikalischen Standpunkte aus neue Gesichtspunkte dar, welche zur Erklärung mancher noch rätselhaften Erscheinung in der Beschaffenheit der Mineralien beitragen können. Aber es kann allerdings auch nicht gelehnet werden, dafs die in der Mineralanalyse heutzutage üblichen Methoden einer bedeutenden Vervollkommnung unterzogen werden müssen, wenn man bei solchen Untersuchungen nur einigermaßen zu plausiblen Resultaten kommen will.

Wie man sich dabei die Einlagerung dieser dem Krystall selbst fremden Bestandteile, welche als Ursache der diluten Färbung angesehen werden müssen, innerhalb des Krystallgebäudes denken will, ist dann wiederum eine Frage für sich. Man wird sie je nach der subjektiven Stellung gegenüber den Theorien der modernen physikalischen Chemie als Einlagerungen in intermolekularen Zwischenräumen oder als feste Lösung auffassen können; jedenfalls ist dabei von Interesse der charakteristische Unterschied zwischen dem Verhalten organischer und anorganischer Krystalle gegenüber den organischen Farbstoffen, die Leichtigkeit, mit welcher diese von allen möglichen organischen Verbindungen aufgenommen werden, und die Schwierigkeit, mit denselben anorganischen Substanzen eine dilute Färbung zu erteilen. Unter allen Umständen

aber glaube ich als Resultat eines eingehenden Studiums der diluten Färbung der Mineralien feststellen zu müssen, daß in weitaus der überwiegenden Anzahl der Fälle, wenn nicht in allen, anorganische Verbindungen in äußerst geringen Beimengungen als die Ursachen dieser diluten Färbung angesehen werden müssen, und daß dabei besonders häufig sonst seltenere Elemente, wie Titan, Zirkon, Zinn, dann die Cermetalle, vielleicht auch das Vanadin, und die sich an diese anschließenden Elemente in Frage kommen.

*München, im Juni 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1896.

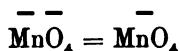
## Über die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektrochemischem Wege.

Von

RICHARD LORENZ.

Wenn man elektrolytische Oxydationen vornimmt, so ist es zweckmäßig, die zu oxydierende Substanz in Lösung zu haben. Von solcher Art ist z. B. der elektrochemische Teil der Darstellung von Permanganat nach E. SCHERING.<sup>1</sup> Bei diesem Verfahren wird aus Braunstein zunächst Kaliummanganat gewonnen, das in wässriger Lösung elektrolytisch in Permanganat umgewandelt wird. Hierbei befinden sich die zu oxydierenden Ionen in Lösung. Der Vorgang vollzieht sich in der Weise, daß die vorhandenen doppelt-

elektronegativ geladenen Ionen der Mangansäure:  $\overline{\overline{\text{MnO}_4}}$  an die Anode wandern und dort die Hälfte ihrer Elektrizitätsmenge abgeben, wobei nach der Gleichung



Übermangansäureionen gebildet werden.

Befindet sich aber die zu oxydierende Substanz nicht in Lösung, so ist weder im allgemeinen noch insbesondere bei den Manganverbindungen auf gute Ausbeute zu rechnen.

Während man z. B. alkalische Chromoxydlösung an der Anode leicht in Kaliumchromat umwandeln kann, ist dies mit Mangan nicht der Fall, da Manganhydroxyd bei Gegenwart von Kali keine elektronegativen Ionen bildet.

Elektrolysiert man in Kalilauge aufgeschwemmtes Manganhydroxyd zwischen Platinelementen, so tritt an der Anode eine Oxydation zu Braunstein ein. Um die Reduktion an der Kathode zu vermeiden, kann man letztere in eine poröse Thonzelle stellen, oder aber man verwendet (da man in alkalischer Lösung arbeitet) eine poröse Platte aus Kupferoxyd, wie solche jetzt käuflich im Handel

<sup>1</sup> D. R. P. No. 28782 Kl. 12, 7. März 1884.  
Z. anorg. Chem. XII.

zu haben sind. Die Umwandlung des Manganhydroxyds in Brauneisen vollzieht sich sehr langsam, eine weitere Oxydation ist nicht bemerkbar.

Ganz ähnliche Resultate erhält man, wenn man versucht Brauneisenpulver in Kalilauge elektrochemisch zu oxydieren.

Hiernach ist also das Mangansäureion in der That das einzige, das sich in alkalischer Lösung zu Permanganat oxydieren läßt.

Sehr einfach gestaltet sich aber die Darstellung von Permanganat, wenn man völlig darauf verzichtet, das Mangan in Lösung oder im elektrolytischen Troge suspendiert zu haben. Wendet man bei der Elektrolyse von Alkalihydroxydlösung als Anode metallisches Mangan oder gewisse manganhaltige Legierungen an, so geht das Mangan direkt als Permangansäureion in Lösung, und es ist hiermit eine sehr einfache im Laboratorium leicht auszuführende glatte und elegante Darstellungsweise von Kaliumpermanganat gegeben.

Zur Ausführung des Versuches löst man in einem Becherglase einige Stangen Ätzkali (oder Ätznatron) in Wasser und taucht als Kathode eine Platte von porösem Kupferoxyd (Stück einer positiven Platte des „Cupronelementes“ der Firma UMBREIT & MATTHES in Leipzig) in die Lösung. Man umwickelt hierauf ein Stück käuflichen metallischen Mangans oder die geeignete Legierung mit Platindraht (wenn das Metall nicht in Form einer gegossenen Elektrode vorliegt) und taucht es als Anode in die Flüssigkeit.

Bereits bei Anwendung einer Stromspannung von 1.5 Volt beginnt eine deutliche Einwirkung, die sich bei zwei oder mehr Volt zu einer kräftigen Reaktion gestaltet. Das entstehende Kaliumpermanganat (oder Natronsalz) läuft von der Anode in dicken farbigen Schlieren und Strähnen ab, die bald das ganze Bad mit der bekannten Farbe dieser Salze erfüllen.

Sehr wichtig ist es, daß diese Reaktion nicht bloß mit reinem Manganmetall ausführbar ist. Dieses steht erstens im Preise sehr hoch und ist außerdem unbequem; es zerfällt an der Luft leicht, muß in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden und ist, einmal als Elektrode benutzt, außerhalb des Bades nicht haltbar. Die Reaktion ist mit derselben Leichtigkeit mit Ferromangan ausführbar, das ja als ein Hohofenprodukt nicht schwer zu beschaffen ist, und überdies in jede beliebige Elektrodenform gegossen werden kann. Ich habe, da mir Stücke von Ferromangan zur Verfügung standen, dieselben in genau der oben angegebenen Weise mit einem



Platindraht umwickelt, direkt in Kaliumpermanganat umwandeln können.

Bekanntlich sind aber alle Mangansorten des Handels mit Eisen verunreinigt und Ferromangan enthält leicht 20—25 % Eisen. Nach den Versuchen von POGGENDORFF<sup>1</sup> bildet sich aber bei der Elektrolyse von Kalilauge unter Anwendung einer Eisenanode eisensaures Kali, es war daher zu befürchten, daß dieses das gebildete Permanganat verunreinigen würde. Dies ist nicht der Fall. Das Eisen setzt sich vielmehr als braunes Hydroxyd in der Kalilauge ab. Ausserdem finden sich am Boden des Gefäßes in dem amorphen eisenhaltigen Schlamme kleine gelbe Krystallfitterchen, deren Natur bisher nicht untersucht ist; sie bilden vielleicht eine gegen die Oxydation beständigere Legierung von Eisen und Mangan. Nach dem Filtrieren der Permanganatlösung und der Reduktion mit Oxalsäure, Fällen der farblosen Flüssigkeit mit Schwefelammonium, Wiederauflösen des Niederschlages in Salzsäure und Oxydation mit Salpetersäure war die Eisenreaktion mit Rhodanammon nicht zu erhalten.

Übrigens muß es theoretisch eine Klemmenspannung geben, bei welcher Eisen gar nicht gelöst werden kann; ausserdem muß es eine Spannung geben, bei der man etwa vorhandenes Kaliumferrat an der Kathode reduzieren könnte, ohne daß eine Zersetzung des Permanganats stattfindet. Doch scheint die Anwendung dieser feineren Hilfsmittel der Elektrochemie zur Darstellung eines recht guten Präparates von Permanganat nach der vorstehenden Methode gar nicht erforderlich zu sein.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* (1841) 54, 373.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1896.

## Über die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrochemischem Wege.

Von

RICHARD LORENZ.

Die Darstellung von Chromat auf elektrochemischem Wege ist eine seit HÄUSSERMANN's treffliche Ausarbeitung dieses Verfahrens<sup>1</sup> in der Technik geübte. Nachdem auf chemischem Wege Natriumchromit aus Chromeisenstein dargestellt worden, oxydiert man letzteres in alkalischer Lösung zunächst elektrolytisch zu Natriumchromat und zersetzt das Salz dann (ebenfalls elektrolytisch) in Pyrochromat. Dieser Oxydationsvorgang geht an der Anode ganz glatt vor sich, weil das vorhandene Chrom schon als Ion da ist, ja sogar bereits im Anion sich befindet. Der Vorgang vollzieht

sich in der Weise, daß das Chromion:  $\text{CrO}_3$ , das eine einfache negative Ladung hat, an der Anode unter Abgabe eines Elektrizitätsquantums und unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms

Sauerstoff in das Chromsäureion  $\text{CrO}_4$  verwandelt wird. Um diesen Vorgang im Laboratorium nachzumachen, verschafft man sich das Chromion am einfachsten, indem man eine Lösung von Chromalaun mit Kalilauge im Überschuss versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat. Durch Elektrolyse kann man dann Kaliumchromat herstellen.

Nachdem mir aber die Darstellung des Kaliumpermanganats unter Anwendung einer Ferromangananode in Kalilauge so glatt gelungen war,<sup>2</sup> interessierte es mich, auch das Kaliumchromat in ähnlicher Weise zu erhalten.

Zur Ausführung des Versuches löst man einige Stangen Kali in einem geräumigen Becherglase in Wasser und taucht in die Lösung einerseits eine poröse Kupferoxydplatte (Platte eines „Cupron-

<sup>1</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, 363.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* 12, 393.

elementes“) als Kathode ein, während als Anode ein Stück Ferrochrom, das mit einem Platindraht umwickelt ist, dient.

Schon bei Anwendung von 2 Volt Klemmenspannung rinnen dicke rote Schlieren von der Anode herab, während auch, wenn die Klemmenspannung beträchtlich erhöht wird, nicht die leiseste Sauerstoffentwicklung bemerkbar wird. Bald ist die ganze Flüssigkeit mit rotem Chromat erfüllt.

Das Ferrochrom wird in der Technik durch direkte Reduktion des Chromeisensteins gewonnen, und enthält Chrom und Eisen in ungefähr gleichen Mengen, es könnte somit leicht eine Bildung von Kaliumferrat neben dem roten Kaliumchromat einhergehen, da ja Eisen als Anode in Kalilauge in Ferrat verwandelt wird.<sup>1</sup>

Es ist dies aber nicht der Fall. Schon die rein rote Farbe des Chromats läßt dies erkennen. Eisen sammelt sich als ein Hydroxydschlamm am Boden des Gefäßes.

Dafs die gebildete Lösung von Kaliumpyrochromat frei von Eisen ist, erweisen die chemischen Reaktionen. Die Lösung des Kaliumpyrochromats wird von dem Eisenschlamm abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Alkohol in der Wärme reduziert. Nachdem alles in grünes Chromsulfat umgewandelt war und der Aldehyd durch Kochen möglichst ausgetrieben, wurde die Lösung alkalisch gemacht, mit Brom in der Wärme versetzt und erwärmt, bis alles Chrom wiederum als Kaliumchromat vorhanden war. Nach dem Entfernen des Broms durch Kochen und nach Ansäuern gab die Lösung mit Ferrocyankalium eine kaum nennenswerte bläuliche Färbung.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* (1841) 54, 373.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1896.

# Über die Trennung des Wismuts von den Metallen der Kupfer- und der Eisengruppe durch Erhitzen ihrer Salze in einem trockenen Salzsäureströme.

Von

P. JANNASCH und S. GROSSE.

## Vorläufige Mitteilung.

Bei der Ausführung einer gröfseren Anzahl Trennungen des Arsens von den Metallen der Kupfer- und der Eisengruppe auf dem Wege der trockenen Destillation,<sup>1</sup> worüber wir demnächst näheres mitteilen werden, machten wir die Beobachtung, dafs sich auch das Wismut unter den betreffenden Versuchsbedingungen aus Metallsalzgemischen in einem trockenen Salzsäureströme äufserst leicht und vollständig schon bei relativ niedrigen Temperaturen verflüchtigen läfst und somit ein dem Zinn ganz analoges Verhalten zeigt.<sup>2</sup> Diese von uns festgestellte Thatsache ermöglicht es nunmehr, das Wismut von einer Reihe viel schwerer flüchtiger Metallchloride quantitativ zu trennen und haben wir bereits derartige Analysen in Angriff genommen.

<sup>1</sup> Vergl. meine erste Abhandlung über diese Methode mit F. SCHMITZ, *Diese Zeitschr.* 9, 274.

<sup>2</sup> A. a. O.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juni 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1896.

## Referate.

---

### Die Fortschritte der quantitativen Analyse durch Elektrolyse während des Jahres 1895.

Bearbeitet von ALEX. CLASSEN und WALTHER LÖB.

Für elektrolytische quantitative Bestimmungen ist außer den Stromverhältnissen die Natur des Lösungsmittels und dessen Verhalten den Wirkungen des elektrischen Stromes gegenüber, von maßgebender Bedeutung. Große Lösungsfähigkeit für Metallsalze, gute Leitfähigkeit und zweckmäßige, nicht störende Zersetzung sind die Anforderungen, welche ein brauchbares Lösungsmittel erfüllen muß. Diese Eigenschaften haben der Oxalsäure die Bedeutung in der quantitativen Elektrolyse verschafft; sie ist, da Ameisensäure und Essigsäure nicht in Betracht kommen können, die einfachste aller verwendbaren organischen Säuren.

In dem v. MILLER'schen Laboratorium hat nun ED. JORDIS (*Zeitschrift für Elektrochemie* [1895] S. 138) Versuche angestellt, die Oxalsäure durch Milchsäure und Glycolsäure zu ersetzen. Die Milchsäure zerfällt — die Glycolsäure hat wegen ihres hohen Preises überhaupt keine praktische Bedeutung — durch den elektrischen Strom in Kohlensäure und Acetaldehyd, also in gasförmige Produkte. Als besonderen Vorzug seiner Methode betont JORDIS die Möglichkeit, Chloride und Nitrate von Metallen zur Analyse verwenden zu können. Er beschreibt für eine Reihe von Metallen die zur Erhaltung schöner Metallniederschläge günstigsten Bedingungen und giebt eine eingehende Darlegung einer mit Hilfe der Milchsäure in Form des milchsauren Ammons durchgeführten Zinkanalyse. Ferner wird für die Abscheidung von Zink der Einfluß der Spannung untersucht und die günstige Wirkung höherer Spannungen konstatiert.

Sodann weist JORDIS auf die Möglichkeit hin, die Milchsäure zu galvanoplastischen bzw. galvanostegischen Versuchen an Stelle des giftigen und zersetzlichen Cyankalis anzuwenden. Laboratoriumsversuche ergaben günstige Resultate; ob sich die Methode im großen Maßstabe bewährt, kann erst durch die Praxis entschieden werden.

CLASSEN und NISSENON (*Zeitschrift für Elektrochemie* [1895] S. 182, 183) wenden sich gegen die von JORDIS der Oxalatmethode gemachten Ausstellungen, die ausschließlich einer Nichtbefolgung der gegebenen Vorschriften entspringen und sehen in den Neuerungen keine Verbesserung oder Vereinfachung der elektrolytischen Analyse.

Welche Methoden überhaupt in der Praxis verwertbar und der gewichtsanalytischen und titrimetrischen Analyse vorzuziehen sei, diese Frage hat B. NEUMANN in einer Reihe von Aufsätzen behandelt (*Zeitschrift für Elektrochemie* [1895] S. 231, 252, 269). Er kommt bei der ausführlichen Darlegung

der Bestimmungsarten für jedes einzelne Metall zu dem Schluss, daß hauptsächlich die elektrolytische Abscheidung von Blei, Kupfer, Nickel und Antimon in der Praxis den Vorzug vor allen anderen Methoden verdienen. Im Gegensatz zu diesen wird sich für Metalle, wie Eisen und Mangan kaum jemals eine Methode finden lassen, welche die üblichen einfachen Bestimmungen wird verdrängen können.

Diese vom Standpunkt des Zinkhüttenchemikers, dem es hauptsächlich auf Blei, Kupfer und Antimonbestimmung ankommt, ausgesprochene Ansicht, ist nicht als allgemein gültig aufzufassen. Die elektrolytische Eisenbestimmung im Roheisen hat sich in den Laboratorien der Eisenhüttenchemiker bewährt; die Manganbestimmung ist durch die später zu erwähnenden Versuche von ENGELS zu einer handlichen, genauen und praktisch leicht durchführbaren Methode geworden.

NISSENSON und NEUMANN (*Chemiker-Zeitung* [1895] S. 1141) geben in ihren Mitteilungen aus der analytischen Praxis einige Methoden, welche Trennungen durch Verschmelzung gravimetrischer und elektrolytischer Prozeduren gestatten. Auf die Einzelheiten kann an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

G. VORTMANN (*Elektrochem. Zeitschrift* [1895] S. 169, *Monatshefte für Chemie* [1895] S. 674) hat seine Versuche der elektrolytischen Bestimmung der Halogene fortgesetzt. Durch Anwendung einer Silberanode gelingt es, das Jod (die Bestimmung von Chlor und Brom steht noch aus) als festhaftendes Jodsilber aus alkalischer Lösung abzuscheiden. Die Methode hat vorläufig rein theoretisches Interesse, da die gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen leichter auszuführen sind und bessere Resultate geben.

Von verschiedenen Seiten ist die Aufgabe in Angriff genommen worden, eine den analytischen Anforderungen genügende elektrolytische Bestimmungsmethode des Mangans zu schaffen.

GROEGER (*Zeitschrift für angewandte Chemie* 9, 252) versucht, ohne eine Neuerung in der eigentlichen elektrolytischen Methode vorzuschlagen, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd jodometrisch zu bestimmen, um die durch Wägung der geringen Mengen Niederschlages entstehenden Fehler zu vermeiden. Er findet dabei, daß das ausgeschiedene Mangansuperoxyd weder der Formel  $MnO_2$ , noch, wie RÜDORFF annimmt,  $MnO_2 + H_2O$  entspricht, so daß zur Vermeidung umständlicher Prozesse die von CLASSEN vorgeschlagene Überführung in das Manganoxyduloxyd den sichersten Weg bildet.

Der Einführung der elektrolytischen Manganbestimmung steht vor allen die äußerst geringe Menge haftenden Superoxydes im Wege. Diesem Übelstande sucht ENGELS (*Chem. Ber.* 28, 3182, *Zeitschr. für Elektrochemie* [1895] S. 413) in erfolgreicher Weise durch Zusatz von Chromoxydsalzen entgegenzutreten und er gelangt so zu einer Methode der Manganbestimmung, die, auf der Wirkung eines Chromoxydsalzes in einer mit Ammoniumacetat versetzten Lösung des Mangansalzes beruhend, es gestattet, Mengen bis 0.7 g Mangansuperoxyd in einer Zeit von  $\frac{1}{4}$  Stunden quantitativ und vollständig haftend abzuscheiden.

Bei der Ausführung der Analysen verfährt man folgendermaßen: Man löst das Mangansalz in einer mattierten Platinschale in etwa 50 ccm Wasser fügt 10 g Ammoniumacetat und  $1\frac{1}{2}$ –2 g Chromalaun hinzu. Die Flüssigkeit wird dann auf 150 ccm ergänzt und auf 80° erwärmt. Die Fällung wird vor-

genommen mit einem Strom von  $ND_{100}=0.6$  bis 1 Amp. Die Spannung an den Elektroden schwankte bei den verschiedenen Stromstärken zwischen 3 und 4 Volt. Das getrocknete Superoxyd wird bei möglichst hoher Temperatur geglüht und ist in wenigen Minuten in Oxyduloxyd umgewandelt.

Da das Chromoxyd während der Analyse in Chromsäure übergeführt wird, also als Reduktionsmittel wirkt und wahrscheinlich durch Verhinderung der Sauerstoffentwicklung zu dem Festhaften des Manganniederschlages beiträgt, werden auch andere reduzierende Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumnitrit, Harnstoff, Alkohol und Hydroxylamin versucht. Zur Manganabscheidung bewährte sich nur der Alkohol. Da in saurer Hydroxylaminlösung Mangan überhaupt nicht ausfällt, so ist auf diesem Wege vielleicht eine elektrolytische Trennung des Mangans von anderen Metallen möglich.

Derselbe Verfasser (l. c.) benutzt die reduzierende Wirkung des Hydroxylamins auch zur Bestimmung des Zinns als Metall. Die Methode, welche gestattet 0.3—0.4 g Metall in 2—3 Stunden glänzend und festhaftend niederzuschlagen, ist folgende: Zu der Lösung des Zinnsalzes ( $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) fügt man 0.3—0.5 g schwefelsaures Hydroxylamin, 2 g Ammoniumacetat und 2 g Weinsäure. Man ergänzt das Volumen der Flüssigkeit auf 150 ccm, erwärmt auf 60—70° und elektrolysiert mit einem Strom von  $ND_{100}=0.9$ —1 Ampère. Für 1 g Salz ist die Ausscheidung nach 3 Stunden beendet. Die erhaltenen Resultate stimmen unter sich und mit der Theorie sehr gut überein.

SMITH hat seine Untersuchungen über die elektrolytische Trennung von Metallen in den Lösungen ihrer Doppelcyanide fortgesetzt.

SMITH und WALLACE (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 612, *Zeitschrift für Elektrochemie* [1895] S. 312) haben die Beobachtung, daß die Fällung von Quecksilber, Gold und Silber bei einer Temperatur von 65—70° wesentlich beschleunigt wird bei Trennungen von Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt etc., welche bei dieser Temperatur aus der Lösung seiner Doppelcyanide überhaupt nicht gefällt wird, mit Erfolg benutzt. Auf diese Weise gelang es, Quecksilber bei Gegenwart von Kadmium, Zink, Nickel und Kobalt; Gold bei Gegenwart von Kobalt, Nickel, Arsenik, Kupfer und Zink; Silber schließlich in Gegenwart von Zink, Nickel und Kobalt vollständig quantitativ auszufällen.

SMITH und HARRIS (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 652, *Zeitschrift für Elektrochemie* [1895] S. 349) bestimmen elektrolytisch quantitativ Ruthenium, welches sie in Form des Chlorkaliumdoppelsalzes bei Zusatz von Natriumacetat schwammig, bei Zusatz einer Dinatriumphosphat- und Phosphorsäurelösung in stahlähnlich glänzender Form mit guten Resultaten fällen. Da aus der letztgenannten Lösung Iridium nicht durch den Strom ausgeschieden wird, basieren die Verfasser auf dieser Beobachtung eine elektrolytische quantitative Trennung des Rutheniums vom Iridium, welche gute, mit der Theorie übereinstimmende, Zahlen liefert.

---

## Anorganische Chemie.

### Allgemeiner Teil.

**Bericht des Komitees für Atomgewichte**, von F. W. KLARKE. (*Chem. News* 72, 93, 105, 157, 167, 179.)

Es sind die Arbeiten über Atomgewichtsbestimmungen zusammengestellt, welche im Jahre 1894 veröffentlicht wurden. Die Litteraturangaben seien hier kurz vereinigt:

**Bestimmung des Verhältnisses von H:O**, von J. THOMSON. (*Zeitschr. phys. Chem.* 13, 398, 726.)

**Kritik dieser Arbeit**, von MEYER und SEUBERT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 2770.)

**Neubestimmung des Atomgewichtes von Strontium**, von T. W. RICHARDS. (*Diese Zeitschr.* 8, 253.)

**Neubestimmung des Atomgewichtes von Baryum**, von T. W. RICHARDS. (*Diese Zeitschr.* 6, 90.)

**Neubestimmung des Atomgewichtes von Kobalt und Nickel**, von CL. WINKLER. (*Diese Zeitschr.* 8, 1.)

**Über das Atomgewicht des Palladiums**, von KEISER und B. BREED. (*Amer. Chem. Journ.* 16, 20.)

**Neubestimmung des Atomgewichtes von Wolfram**, von PENNINGTON und SMITH. (*Sitzungsber. Amer. Phys. Soc.*, 2. Nov. 1894.)

**Atomgewichtsbestimmung des Thalliums**, von WELLS und PENFIELD. (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [3] 47, 466.)

**Neubestimmung des Atomgewichtes von Wismut**, von SCHNEIDER. (*Journ. prakt. Chem.* [2] 50, 461.)

**Atomgewicht des Zinns**, von SCHMIDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2748.)

**Atomgewicht von chemischem und atmosphärischem Stickstoff**, von LORD RAYLEIGH. (*Chem. News* 69, 231.)

**Atomgewicht des Tellurs**, von GOOCH und HOWLAND. (*Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [3] 48, 375.)

**Atomgewicht des Kohlenstoffes**, von WANKLYN. (*Phil. Mag.* [5] 37, 485. *Chem. News* 70, 87.)

**Über die Atomgewichtsbestimmungen von STAS**, von HINRICHS. (*Compt. rend.* 118, 125.)

**Die wahren Atomgewichte der chemischen Elemente und die Einheit der Materie**, von G. D. HINRICHS. (St. Louis, 1894.)

Die Mitteilungen schließen mit einer nach den neuesten Arbeiten revidierten Atomgewichtstabelle. (*Chem. News* 72, 180.) E. Thiele.



**Ein periodisches System**, von F. RANG. (*Chem. News* 72, 201.)

Verf. weist bezüglich der neuentdeckten Elemente Argon und Helium auf die Vorzüge seiner periodischen Anordnung der Elemente (*Chem. News* 68, 179; s. a. *Diese Zeitschr.* 4, 388 R.) hin. Als bester Beweis für die Richtigkeit und Vorzüglichkeit seiner periodischen Tafel erscheint ihm die Thatsache, daß verschiedene höchst zweifelhafte Elemente (die bezüglichlichen Litteraturangaben über diese „halbvergessenen“ Elemente sind vom Verf. zusammengestellt), welche bisher in keinem anderen System aufgenommen werden konnten, in seinem System ihren Platz finden.

E. Thiele.

**Siedepunkte und die Genesis der Elemente**, von C. T. BLANSHARD. (*Chem. News* 72, 299.)

Es wird auf Analogien hingewiesen, die zwischen den Unterschieden der Siedepunkte zusammengehöriger Elemente und den Unterschieden der Siedepunkte derselben Reihe angehörender organischer Verbindungen bestehen. (Siehe auch *Diese Zeitschr.* 10, 307 R.)

E. Thiele.

**Über das spezifische Volum in Beziehung zur Genesis der Elemente**, vonC. T. BLANSHARD. (*Chem. News* 72, 230, 237.)

Verf. berichtet in zwei Abhandlungen, daß es ihm nicht gelungen ist, zwischen den periodischen Differenzen der Atomvolumen von Elementen der einzelnen Gruppen des periodischen Systems und den wechselnden Molekularvolumen der Kohlenstoffverbindungen homologer Reihen nähere Analogien aufzufinden, und daraus Beziehungen zur Genesis der Elemente abzuleiten.

E. Thiele.

**Über die Oxydation einiger Gase mit palladiumhaltigem Kupferoxyd**,VON E. D. CAMPBELL. (*Chem. News* 73, 32, 52, 73.)

Siehe folgendes Referat.

**Über die Verbrennung einiger Gase mit palladiumhaltigem Kupferoxyd**,VON E. D. CAMPBELL. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 681.)

Verf. geht von dem Gedanken aus, bei der Verbrennung von Gasen durch Überleiten über erhitztes Kupferoxyd die Verbrennungstemperatur herabzudrücken, indem er das Kupferoxyd mit 1% feinverteiltem Palladium versetzt. Die so erhaltenen Unterschiede in den Verbrennungstemperaturen verschiedener Gase könnten eventuell zu einem System der fraktionierten Verbrennung führen. Die Temperaturen der Verbrennungsröhre ließen sich genau bestimmen und es wurden nun zunächst die Temperaturen gemessen, bei welchen die Verbrennung der Gase begann, sowohl bei Anwendung von reinem Kupferoxyd, als auch von palladiumhaltigem Kupferoxyd. Die eingetretene Verbrennung wurde in der Art nachgewiesen, daß die austretenden Gase ein U-Rohr mit wasserfreiem Kupfersulfat und ein solches mit Chlorcalciumlösung passierten. Die Bläuung des Kupfersulfats zeigte die Bildung von Wasser, die Trübung der Chlorcalciumlösung die Bildung von Kohlendioxyd an. Die Temperatur wurde dann je um 5° erhöht, und die Menge der bei den betreffenden Temperaturen in einer Stunde verbrannten Gase durch Wägung der entstandenen Kohlensäure und des Wassers bestimmt. Folgende Beobachtungen über die Temperaturen bei Beginn der Verbrennung seien angeführt:

Gas	Verbrennung mit reinem Kupferoxyd	Verbrennung mit palladiumhaltigem Kupferoxyd
H	175—180°	80— 85°
CO	100—105°	100—105°
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	315—325°	240—250°
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	270—280°	220—230°
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	320—330°	270—280°

*E. Thiele.*

**Über die Möglichkeit, in einer Atmosphäre zu atmen, in welcher eine Flamme erlöscht,** von FRANK CLOWES. (*Chem. News* 72, 177.)

Ausgeatmete Luft, und Luft, in welcher man eine Flamme bis zum Erlöschen brennen ließ, zeigten die gleiche Zusammensetzung: O = 15.9%, N = 80.4%, CO<sub>2</sub> = 3.7%. Nach physiologischen Versuchen kann man in Luft von derartiger Zusammensetzung ohne Zweifel existieren. Es braucht also eine Atmosphäre, in welcher ein Licht erlöscht, noch keineswegs ohne weiteres als gefährlich für die Atmung angesehen zu werden.

*E. Thiele.*

**Über das Krystallwasser,** von TH. SALZER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 [1895], 2033—2036.)

Nach einer schon früher vom Verf. geäußerten Ansicht (*Lieb. Ann.* 233, 1) sollen Beziehungen zwischen dem Krystallwassergehalt und der Struktur von Salzen bestehen, insofern das sogenannte „Halhydratwasser“ Spannungen im Molekül ausgleicht, die die Salzbildung überhaupt verhindern würde, während das Krystallwasser in anderen Fällen die Krystallbildung erst ermöglicht. Für den zweiten Teil dieser Hypothese werden einige Belege gebracht, indem unter anderem nachgewiesen wird, daß in den Kalksalzen zweibasischer organischer Säuren der Krystallwassergehalt mit der Entfernung der Karboxylgruppen wächst. Das Oxalat enthält ein, das Malonat zwei, das Succinat drei, das Glutarat vier Moleküle Krystallwasser. Der adipinsäure und der pimelinsäure Kalk, in dem die Karboxylgruppen nahe bei einander liegen, binden dagegen nur ein Krystallwassermolekül. Die Krystallwassermoleküle beseitigen die Spannung, die naturgemäß bei der Bindung einer zweibasischen Säure durch eine zweiwertige Basis auftritt, sind die Träger der „fließenden“ Affinität, „ähnlich wie der Strom eines Hufeisenmagnets durch eine größere Zahl kleiner Eisenteile geschlossen werden kann.“

*Rosenheim.*

**Neue Untersuchungen über die Ausfällung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze durch andere Metalle,** von J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 208.)

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts machte RICHTER Versuche über den Ersatz eines Metalles durch andere in den Lösungen seiner Salze. Er bestimmte die Gewichtsmengen verschiedener Metalle, welche erforderlich sind, um eine gleiche Menge eines anderen Metalles aus seiner Salzlösung auszufällen, und gelangte zu dem für die damalige Zeit bedeutsamen Ergebnis, daß diese Gewichtsmengen untereinander in dem gleichen Verhältnis stehen, wie diejenigen Gewichtsmengen Sauerstoff, welche sich mit den betreffenden Metallen

zum Oxyd vereinigen. Zu ganz anderen Ergebnissen gelangte BERGMANN bei den gleichen Versuchen. Verf. hat nun schon vor längerer Zeit (*Compt. rend.* 104, 504) diese Differenz aufzuklären versucht, und beschreibt jetzt eine neue Reihe von Versuchen über den gleichen Gegenstand. Er bestimmte diejenigen Gewichtsmengen von Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Aluminium, Wismut und Antimon, welche die gleiche Gewichtsmenge Silber aus einer Silbernitrat- resp. Kupfer aus Kupfernitratlösung und bei einigen auch Blei aus Bleinitratlösung ausfällen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die von RICHTER gefundene Regel in keinem Falle genau zutrifft. Das ausfällende Metall ist immer im Überschufs. Derselbe ist sehr gering bei Kupfer und Kobalt; bei anderen Metallen, z. B. Blei und Aluminium, ist er sehr groß. Es rührt dies daher, daß im Verlaufe der Ausfällung die Salpetersäure eine Reduktion erleidet, wodurch das ausfällende Metall teilweise oxydiert wird, und dann in Lösung geht, oder als Hydrat gefällt wird, was je nach dem Charakter der Metalle und der Dauer des Versuches verschieden ist. Die Salpetersäure wird in manchen Fällen bis zum Ammoniak reduziert. Wenn die Lösungen sehr konzentriert sind, so entweicht Stickoxydul und Stickoxyd. — Die Versuche werden fortgesetzt unter Anwendung anderer Salze. *E. Thiele.*

**Studien mit Hilfe des elektrischen Ofens**, von HENRI MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 798—818.) — **Über die Verflüchtigung des Kohlenstoffes** (s. *Diese Zeitschr.* 8, 231 R.). — **Über Reduktion der Thonerde durch Kohle** (s. *Diese Zeitschr.* 9, 243 R.). — **Über die verschiedenen Arten des Graphits** (s. *Diese Zeitschr.* 9, 243 R.). — **Ersatz des Kohlenstoffes durch Bor und Silicium im geschmolzenen Roheisen** (s. *Diese Zeitschr.* 9, 244 R.). — **Über Graphit aus Eisen** (s. *Diese Zeitschr.* 8, 471 R.). — **Darstellung von sich aufblähendem Graphit** (s. *Diese Zeitschr.* 8, 148 R.).

**Darstellung und Eigenschaften des Boreisens** (s. *Diese Zeitschr.* 9, 439 R.). — **Darstellung und Eigenschaften des Titans** (s. *Diese Zeitschr.* 9, 439 R.). — **Darstellung und Eigenschaften des geschmolzenen Molybdäns** (s. *Diese Zeitschr.* 12, 73 R.). — **Reduktion der Kieselsäure durch Kohle** (s. *Diese Zeitschr.* 12, 70 R.). — **Einwirkung des Fluors auf Argon** (s. *Diese Zeitschr.* 10, 300 R.), von H. MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 956—975.)

**Amalgamiertes Aluminium als neutrales Reduktionsmittel**, von H. WISLICHENUS und L. KAUFMANN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 1323—1327.)

Aluminiumamalgam entwickelt, mit Wasser in Berührung gebracht, Wasserstoff und zwar in dem Maße, daß man dieses Mittel zur Entwässerung von Äther oder Alkohol anwenden kann. Von dieser Beobachtung ausgehend stellen Verf. Aluminiumamalgam dar, um es als neutrales Reduktionsmittel, besonders bei organischen Arbeiten zu verwenden, indem sie entölte Aluminiumspäne mit Natronlauge anätzen, dann mit Wasser abspülen und zweimal je ein bis zwei Minuten mit einer  $\frac{1}{2}$  %igen Sublimatlösung behandeln. Das so erhaltene Amalgam wird durch Behandlung mit Alkohol und Äther schnell getrocknet und dann unter Petroläther aufbewahrt. *Rosenheim.*

**Neue Untersuchungen über die Adhäsionserscheinungen von Aluminium und anderen Metallen an Glas**, von CH. MARGOT. (*Arch. sc. phys. nat. Genève* [1895] **33**, 161—174.)

Fortsetzung der früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* **7**, 366 R.). Die einzelnen Experimente sind im Original einzusehen. *Rosenheim.*

**Quantitative Studien über die chemische Wirkung des Lichtes auf die Umsetzung der Oxalsäure mit Eisenchlorid**, von GEORGES LEMOINE. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, 433—540.)

Die sehr ausführliche Arbeit bietet einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der chemischen Wirkung des Lichtes. Vor längerer Zeit (*Ann. Chim. Phys.* Nov. 1893; *Diese Zeitschr.* **4**, 468 R.) hat Verf. Untersuchungen veröffentlicht über den Einfluß der Wärme auf die Reaktion zwischen Oxalsäure und Eisenchlorid, welche nach folgendem Schema verläuft:



Die gleiche Reaktion geht unter dem Einfluß des Sonnenlichtes vor sich, und diese Erscheinung ist es, welche Verf. in der vorliegenden Arbeit sowohl nach qualitativer, wie nach quantitativer Richtung auf das eingehendste untersucht hat. — Das Prinzip der Methode ist in kurzem folgendes: Eine im Dunkeln hergestellte Mischung beider Lösungen wird eine bestimmte Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt und die entwickelte Kohlensäure gemessen, oder das gebildete Eisenchlorür durch Titration mit Permanganat bestimmt. Da jedoch die Intensität des Sonnenlichtes niemals konstant ist, muß jede Bestimmung mit der Zersetzung einer Normalmischung verglichen werden, deren Umsetzung durch ein Sonnenlicht von bestimmter Intensität und gewisser Zeitdauer als Norm gesetzt ist. — Einen großen Teil der Arbeit beanspruchen die Untersuchungen über alle Fehlerquellen und äußeren Umstände, welche die chemische Wirkung des Lichtes irgendwie beeinflussen. Die Reaktion hört sofort nach Abschluß des Lichtes auf, es ist also gleich, ob die Mischung kontinuierlich dem Lichte ausgesetzt wird, oder mit Unterbrechung dem Einfluß des Lichtes unterliegt, wenn nur die Gesamtdauer der Belichtung die gleiche ist. Temperaturunterschiede der Lösung zwischen 0° und 50° haben nur sehr geringen Einfluß auf die chemische Wirkung des Lichtes. Da die gelbgefärbte Eisenchloridlösung einen Teil des Lichtes absorbiert, hängt das Resultat der Lichtwirkung von der Dicke der durchstrahlten Schicht, von der Form des Gefäßes und von dem Verdünnungsgrade der Lösung ab. Auch ist die Wirkung des Lichtes in gleichen Zeiträumen nicht gleich, da durch dieselbe die Lösung mehr und mehr entfärbt wird, die Absorption eine geringere und infolgedessen die Wirkung des Lichtes intensiver wird. Ferner beeinflusst die Gegenwart anderer Substanzen oder eines Überschusses des einen oder anderen der beiden Reagentien die chemische Intensität des Lichtes in ganz bestimmter Weise. Bei diesen letzten Versuchen besonders ergab sich, daß die Wirkung des Lichtes genau analog ist der der Wärme, daß also: — und dies ist der Hauptsatz, welcher die Resultate der Arbeit zusammenfaßt, — die chemischen Wirkungen, welche durch Licht und Wärme hervorgerufen werden, denselben Gesetzen folgen. — Die praktische Nutzenanwendung bietet dann die eigentliche Zusammenfassung aller Ergebnisse im letzten Teil der Arbeit, welcher die Messung der Intensität des Lichtes durch die von demselben verursachte chemische Wirkung behandelt.

*E. Thiele.*

**Über die Einwirkung des Lichtes auf lösliche Metalljodide bei Gegenwart von Cellulose,** von D. J. P. BERRIDGE. (*Chem. News* 72, 175.)

Jodkaliumlösungen erleiden bekanntlich durch Sonnenlicht eine Zersetzung, welche bei Gegenwart von Cellulose bedeutend schneller vor sich geht. Nach einem Versuch des Verf. wurde aus einer Jodkaliumlösung, in welcher sich Cellulosepapier befand, in der gleichen Zeit dreimal soviel Jod ausgeschieden, als aus einer cellulosefreien Lösung. Verf. benutzt diese Reaktion, indem er mit Jodkaliumlösung getränktes Cellulosepapier unter einem Negativ dem Sonnenlicht aussetzt, das überflüssige Jodkalium durch kurzes Waschen entfernt und das entstandene Bild mit Bleiacetat fixiert. Doch ist das so erhaltene Bild unbeständig. Andere Metalljodide verhalten sich der Cellulose gegenüber ähnlich.

*E. Thiele.*

**Über die direkte Spektralanalyse fester Verbindungen, besonders von Mineralien,** von A. DE GRAMONT. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 945.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 12, 63 R.

**Über die Absorptionsspectra verdünnter Lösungen,** von TH. EWAN. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 117—161.)

Aus Messungen der Extinktionskoeffizienten zieht Verf. Schlüsse auf den Gleichgewichtszustand der in sehr verdünnten Lösungen befindlichen Stoffe. Die hieraus berechneten Dissoziationsgrade stimmen leidlich mit den nach der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Werten überein. Bezüglich der Einzelheiten der umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. *Rosenheim.*

**Eine mögliche Erklärung des doppelten Spektrums von Sauerstoff und Stickstoff,** von E. C. C. BALY. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 468—469.)

Verf. führt die zwei Spektren des Sauerstoffes auf verschiedene Schwingung derselben Molekeln zurück, oder darauf, daß verschiedene Modifikationen des Sauerstoffes, oder gar zwei durch Dissoziation des Sauerstoffes entstandene verschiedene Gasarten anwesend sind. Bei der Untersuchung der Spectra nach der von J. J. THOMSON bei der Untersuchung des Wasserdampfes angewandten Methode findet er, daß nach dem Durchgang langer Funken die Gase an der Kathode leichter sind als der angewandte Sauerstoff, bei Anwendung kurzer Funken schwerer als dieser.

*Rosenheim.*

**Über die Brechung und Dispersion ultravioletter Strahlen in einigen krystallisierten Substanzen,** von G. A. BORED. (*Arch. sc. nat. Genève* [1895] 34, 133—157, 230—249.)

Die Bestimmungen wurden ausgeführt an Steinsalz, Natriumchlorat, Thonerdekalialaun, Thonerdeammoniakalaun, Magnesiumsulfat.

*Rosenheim.*

**Einfluß der chemischen Natur der Körper auf die Durchlässigkeit für RÖNTGEN'sche Strahlen,** von MAURICE MESLANS. (*Compt. rend.* 122, 309.)

Metalle sind, wie bekannt, für die RÖNTGEN'schen Strahlen ziemlich wenig durchlässig. Ebenso zeigen die Metalloide eine geringe Durchlässigkeit. Alle Metallsalze sind ebenfalls wenig durchlässig, doch ist der Grad der Durchlässigkeit verschieden, je nach der Art der mit dem Metall verbundenen Säure. Dagegen ist der Kohlenstoff in allen seinen Formen und alle Verbindungen desselben mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff sehr leicht, wenn auch durchaus nicht gleichmäßig, durchlässig. Sobald aber in das Molekül einer organischen

Verbindung ein Metall oder Metalloid eintritt, absorbiert der Körper die RÖNTGEN'schen Strahlen in beträchtlichem Maße. So sind die Alkaloidsulfate, Jodoform und Phthalylfluorid verhältnismäßig wenig durchlässig. Übrigens geht dies ja auch aus den bekannten RÖNTGEN'schen Photographieen hervor, auf welchen die mineralische Elemente enthaltenden Knochen in starken Schatten hervortreten, während die übrigen fast nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Teile nur in leichten Schatten angedeutet sind. *E. Thiele.*

**Die Zusammensetzung der Auslöschungsatmosphäre von Flammen, von**

FRANK CLOWES. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 353—357.)

Vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 229 R.

**Die Ursache des Leuchtens der Flammen von Kohlenwasserstoffgasen,**

VON VIVIAN B. LEWES. (*Proc. Roy. Soc.* 57 [1895], 450—468.)

Die umfangreiche Untersuchung ergibt folgende Hauptresultate: 1) Die Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffflammen ist vor allem bedingt von der Lokalisation der Zersetzungswärme des Acetylens im Kohlenstoff und Wasserstoff. 2) Diese Lokalisation ist abhängig von der Zersetzungsgeschwindigkeit, die ihrerseits wieder mit der Flammentemperatur und dem Verdünnungsgrade des Acetylens wechselt. 3) Die mittlere Verbrennungstemperatur der Flamme allein würde nicht genügen, um das Glühen der Kohlenstoffpartikelchen hervorzurufen.

*Rosenheim.*

# Die chemischen Elemente nach der Zwillingsregel geordnet.

XLII				
XLIII			170	<i>Decipium</i>
XLIV		Yb		Yb
XLV				
XLVI	<i>Wolfram</i>		180	<i>Tantal</i>
XLVII				
XLVIII			190	<i>Osmium</i>
XLIX		Ir		Ir
		Au		Au







## Über die gravimetrische Bestimmung des Selens.

Von

A. W. PEIRCE.<sup>1</sup>

Die allgemein angewandte Methode für die gravimetrische Bestimmung des Selens beruht auf der Fällung des Selens durch schweflige Säure bei Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure und direktes Wägen desselben. Es ist nun aber die Fällung nach dieser Methode langsam und in manchen Fällen unvollständig, so daß es fast immer erforderlich ist, das Filtrat nochmals mit schwefliger Säure zu behandeln. Um den Zeitverlust bei dieser Methode zu umgehen, habe ich versucht, an Stelle der schwefligen Säure Jodkalium als Reduktionsmittel anzuwenden. Ich wurde zu diesem Gedanken geführt durch die verschiedenen Methoden<sup>2</sup> der volumetrischen Bestimmung des Selens, welche neuerdings ausgearbeitet wurden, und nach welchen die selenige Säure durch ein Jodid in saurer Lösung reduziert, das dabei freiwerdende Jod in verschiedener Weise aufgefangen, titriert, und danach die Menge des Selens berechnet wird.

Verschiedene Mengen von Selendioxyd (dargestellt nach der in früheren Abhandlungen beschriebenen Methode durch Lösen von reinem Selen in Salpetersäure, Fällen der etwa entstandenen Selenensäure durch Baryumhydroxyd, und Sublimation der selenigen Säure in trockenem Sauerstoff) wurden in Erlenmeierkolben gelöst, und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Mittels Jodkalium wurde dann das Selen als roter Niederschlag gefällt, durch 10 Minuten langes Kochen alles frei gewordene Jod entfernt, und das Selen in die schwarze Modifikation übergeführt. Dieses wurde dann auf Asbest-

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

<sup>2</sup> MUTHMANN und SCHÄFER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1008), GOOCH und REYNOLDS (*Diese Zeitschr.* 10, 248), GOOCH und PEIRCE (*Diese Zeitschr.* 11, 249, 12, 118).

filter gesammelt, gewaschen und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß bei geringen Mengen von seleniger Säure gute Resultate erzielt wurden, daß aber bei großen Mengen der Fehler zu groß wurde, wie folgende Bestimmungen zeigen:

No.	Angewandtes Se g	Gefundenes Se g	Angewandtes KJ g	Vol. ccm	Fehler
1	0.0355	0.0356	1	100	+0.0001
2	0.0355	0.0355	1	100	0.0000
3	0.0355	0.0356	1	100	+0.0001
4	0.2968	0.3883	4	75	+0.0915
5	0.2033	0.2475	4	100	+0.0442
6	0.3058	0.3495	10	100	+0.0437

Bei weniger als  $\frac{1}{10}$  g waren die Resultate zufriedenstellend. Bei Anwendung großer Mengen von Selen blieb dasselbe in Form eines weichen Niederschlages zurück, der das Waschen und Filtrieren unmöglich machte. Schon in der früheren Abhandlung wurde auf diesen Umstand hingewiesen, und es schien, daß dieser Niederschlag aus Selen und eingeschlossenem Jod bestand, denn beim Stehen mit Wasser, schneller mit Jodkaliumlösung wurde Jod abgegeben. Ich habe gefunden, daß sich dieser Umstand vermeiden läßt, wenn man einen Überschufs von Jodkalium anwendet. Das Jod wird dann durch das Jodkalium in Lösung erhalten. Diese Methode schien auch in den vorliegenden Fällen günstige Resultate zu ergeben, so daß auch die Bestimmung größerer Mengen von Selen als  $\frac{2}{10}$  g möglich wurde. Einige Bestimmungen, die ein gutes Resultat ergaben, wurden nach der volumetrischen Methode in dieser Weise ausgeführt, und zugleich auch das ausgefällte Selen bestimmt. Nach den früheren Methoden der Jodbestimmung wurden immer etwas zu niedrige Resultate gefunden, nach der letzteren, durch Wägung des Niederschlages, waren die Resultate zu hoch. Doch ergab sich keine Beziehung zwischen den entsprechenden Fehlern nach beiden Methoden, so daß man dieselben also nicht auf das Festhalten von Jod allein hätte zurückführen können.

Beim Digerieren des Selen mit heißem Wasser konnte eine kleine Menge von Jodkalium entfernt werden und der Fehler ver-

minderte sich dadurch beträchtlich. Danach war also das Übergewicht auf einem Gehalt von eingeschlossenem Jodkalium aus der konz. Lösung zurückzuführen.

No.	Angew. SeO <sub>2</sub> g	Gefund. SeO <sub>2</sub> g	Angew. KJ g	Vol. ccm	Fehler	Angew. Se g	Gefund. Se g	Fehler
7	0.4870	0.4868	7	60	-0.0002	0.3467	0.3507	+0.0040
8	0.4980	0.4971	10	60	-0.0009	0.3545	0.3575	+0.0030
9	0.7323	0.7310	10	75	-0.0013	0.5214	0.5312	+0.0098

Spätere Versuche unter ähnlichen Bedingungen, bei denen aber die Lösung, in welcher die Fällung ausgeführt wurde, sehr verdünnt war, so daß die Einschließung von Jodkalium durch das Selen möglichst verhindert wurde, ergaben ziemlich gute Resultate, deren Fehler innerhalb der annehmbaren Grenzen lagen.

No.	Se als SeO <sub>2</sub> angewandt g	Gefundenes Se g	Angewandtes KJ g	Vol. ccm	Fehler
10	0.2853	0.2861	7	900	+0.0008
11	0.3189	0.3192	8	400	+0.0003
12	0.3318	0.3324	7	500	+0.0006
13	0.3798	0.3805	7	500	+0.0007
14	0.4252	0.4259	7	350	+0.0007
15	0.4430	0.4434	10	450	+0.0004

Es genügt die Lösung auf 400 ccm zu verdünnen, bevor mit Salzsäure versetzt wird, und dann 3 g Jodkalium im Überschufs zuzufügen. Durch 10—20 minutenlanges Kochen wird das Selen in die schwarze Modifikation übergeführt und fast alles Jod entfernt. Der ganze Prozeß des Fällens und Filtrierens kann in einer 1/2 Stunde ausgeführt werden. Das Selen wird dann bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Liegt das Selen in höherer Oxydationsstufe vor, so erfolgt die Reduktion in derselben Weise, obgleich das Jod erst beim Erwärmen in Freiheit gesetzt wird. Die Reaktion ist dann nach genügend langem Kochen beendet. Folgende Beispiele zeigen die nach dem gleichen Verfahren mit Selensäure erhaltenen Resultate.

No.	Angewandtes SeO <sub>3</sub> g	Angewandtes Se g	Gefundenes Se g	Angewandtes KJ g	Vol. ccm	Fehler
16	0.1709	0.1063	0.1065	5	500	+0.0002
17	0.1709	0.1063	0.1062	5	375	-0.0001
18	0.3231	0.2010	0.2017	5	350	+0.0007
19	0.5005	0.3115	0.3126	6	500	+0.0011

Es läßt sich nach dieser Methode zwar nicht Selen neben seleniger Säure bestimmen, doch dürfte sie einen gewissen Wert beanspruchen, wenn es auf die Schnelligkeit ankommt, beide Säuren für sich oder den gesamten Selengehalt bei Gegenwart von Selen-säure und seleniger Säure zu bestimmen.

Herrn Prof. F. A. Gooch bin ich für die freundliche Unterstützung und vielfachen Ratschläge bei vorstehender Arbeit dankbar verpflichtet.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New-Haven. Conn.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1896.

## **Einige Bemerkungen über die Lösbarkeit fester Körper in Gasen.**

Von

HENRYK ARCTOWSKI.

Der Begriff, den man sich macht von den „Lösungen“, im allgemeinen, ist ein sehr weiter.

Es giebt ja feste Lösungen, flüssige Lösungen und gasförmige Lösungen; — also, Lösungen von festen, flüssigen und gasförmigen Körpern, in festen Körpern, dann von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, von Gasen und von festen Körpern in Flüssigkeiten, und man spricht auch von Lösungen von Gasen oder Dämpfen in Gasen, von Flüssigkeiten in Gasen, — so dafs man den Begriff der Lösungen wohl auch noch auf denjenigen „fester Körper in Gasen“ ausdehnen kann.

Eingehend sind nur die flüssigen Lösungen untersucht worden, über die festen und gasförmigen Lösungen besitzt man erst spärliche Angaben.

Die Mannigfaltigkeit der Gemenge und mechanischen oder chemischen Verbindungen, die man unter die allgemeine Rubrik der Lösungen einreihet, ist also eine sehr grofse. Da man aber noch keine guten Anhaltspunkte für eine rationelle Klassifikation der Lösungen aufgefunden hat, so mufs man all diese, so verschiedenartigen Körper, mit demselben allgemeinen Namen benennen.

Diese Verallgemeinerung hat jedoch einen sehr grofsen Nachteil, nämlich dafs man sich gewöhnt hat, ganz verschiedenartige Dinge von demselben Standpunkte aus zu betrachten und deswegen gerade vieles gar nicht zu beachten, was jedoch beachtenswert ist. Als Postulatum wird angenommen, dafs „die Lösungen Gemenge sind“, — und diese Annahme (welche man ein Credo nennen darf) dient als Ausgangspunkt zur Betrachtung der Lösungserscheinung und der Lösungen in allen möglichen Fällen.

Jedoch, diese Verallgemeinerung bietet auch große Vorteile, denn sie bestimmt uns Analogien dort zu suchen, wo, dem Anschein nach, nur Verschiedenheiten vorhanden sind; so nötigt sie uns z. B. zur Untersuchung einer und derselben Eigenschaft (oder einer und derselben Folge von Erscheinungen) in den drei Zuständen der Materie, was uns notwendigerweise zu allgemeineren Vergleichen führen muß.

Nehmen wir nun ein Beispiel: Seit den meisterhaften Untersuchungen von GAY-LUSSAC über die Löslichkeit, hat man nicht aufgehört, die Lösungsfähigkeit der festen Körper, insbesondere der Salze im Wasser, quantitativ zu studieren, — und neulich hat man begonnen diese Untersuchungen gleichfalls auf andere Lösungsmittel zu erweitern. Infolge dieser Arbeiten haben verschiedene Verfasser (NORDENSKJÖLD, LE CHATELIER, SCHRÖDER u. a.) versucht, alle erhaltenen Resultate zu irgend einem einfachen und allgemeinen Gesetze zusammenzustellen, und, ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, daß hieraus die Art, die Erscheinungen der Auflösung und der Sättigung zu erklären, hervorgegangen ist, welche einen vollkommenen Ausdruck in der Theorie von NERNST gefunden hat. Und, wenn auch diese Theorie nicht streng den Thatsachen in allen möglichen Fällen entspricht, wenn im Gegenteil die Kurven der Löslichkeit, die den berechneten Zahlen entsprechen, in einer Weise Ausnahme bilden, so hat diese Theorie unzweifelhaft den ungeheuren Vorteil über die anderen Annahmen, daß sie uns zu denken nötigt und auch den zu verfolgenden Weg beleuchtet.

Da es jedoch Ausnahmen giebt, da die Gesetze, die von SCHRÖDER einerseits und von LE CHATELIER andererseits formuliert worden sind, und die sich auf die Annahme gründen, daß die in Betrachtung gezogenen Lösungen rein physikalischer Natur sind, nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen richtig sind, so muß man notwendigerweise annehmen, daß entweder das Gesetz illusorisch ist oder aber die Annahme falsch ist.

Die nun bekannten Thatsachen nötigen uns aber zur Voraussetzung, daß die Hypothese, nach welcher sämtliche Lösungen rein physikalischer Natur sind, irrig ist; — es stellt sich nun ganz von selbst die Frage auf: ob, durch diese Thatsache allein, das Gesetz in allen möglichen Fällen richtig ist, nach Berücksichtigung aller physikalischen Konstanten, von denen die Werte der Löslichkeit abhängen, und nach Eliminierung der Störungen chemischer Art?

Diese Frage kann nun ohne weiteres nicht beantwortet werden. Um jedoch einigermaßen diese Antwort vorzubereiten, müßte man sich vor allem Rechenschaft abgeben über die Natur dieser Störungen. Zu diesem Ende müßte man sich, meiner Ansicht nach, in erster Reihe an einfache Lösungen wenden, und erst nachher, immer von demselben Standpunkte ausgehend, nach und nach kompliziertere Fälle untersuchen. Die Vergleichung der erhaltenen Resultate wird erlauben, uns Rechenschaft abzugeben über den Wert und die Natur der Störungen, und dies wird uns wissen lassen, ob die Gültigkeit der Theorie über die Löslichkeit, sich auch jenseits der Lösungen rein physikalischer Natur erstreckt.

Die „Lösungstension“ findet einen quantitativen Ausdruck in den Werten der (molekularen) Löslichkeit; — nichtsdestoweniger entsprechen die Kurven der Löslichkeit, im komplizierten Fall der wässerigen Lösungen, gar nicht einfach der Temperatursteigerung (und der Lösungswärme), und im Falle organischer Lösungsmittel scheinen diese Kurven auch nicht direkt denjenigen der Dampfspannung vergleichbar.

Um nun den individuellen Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf die Werte der Lösbarkeit besser zu erkennen, scheint es mir unumgänglich, diesen Bestimmungen auch diejenigen des einfachsten Falles (indem die Rolle des Lösungsmittels absolut gar keine ist) beizubringen, und dazu sehe ich nur ein Mittel, nämlich das Lösungsmittel vollständig zu beseitigen. In diesem Falle aber sind die Lösungstensionen offenbar durch die Dampfspannungen gegeben; — und es sind gerade die Werte der Dampfspannungen der festen Körper, deren Löslichkeit in ihren verschiedenen Lösungsmitteln man vergleichen will, die uns noch vollständig fehlen und deren Bestimmung, für dieses vergleichende Studium, vom höchsten Nutzen wäre.

Die Eigenschaft der festen Körper Dämpfe abzugeben, ist ihrer Diffusionsfähigkeit in Flüssigkeiten, ihrer Lösbarkeit also, analog; der einzige scheinbare Unterschied ist der, daß in dem oben genannten Fall der physikalische Zustand der Materie, die als Lösungsmittel dient, ein anderer ist, und, in allen möglichen Fällen ohne irgend welche Wirkung auf den gelösten Körper, da es ein Gas ist, und da, nach DALTON, die Moleküle eines Gases weder eine Anziehung noch eine Abstofsung auf die Moleküle eines anderen Gases ausüben.

Die Sublimation der festen Körper in Gasen kann also als eine Auflösung betrachtet werden und notwendigerweise ist es ein Fall rein physikalischer Lösung.

Aber statt vollkommene Gase können wir nun als Lösungsmittel überhitzte Dämpfe annehmen, wir können auch den Fall stark komprimierter Gase voraussehen und denjenigen von Flüssigkeiten, die sich oberhalb ihres kritischen Punktes befinden, — und wir können folglich dieses Studium bis in den flüssigen Zustand der Materie schrittweise verfolgen und so zu dem bedeutend komplizierteren Falle der gewöhnlich studierten Lösungen gelangen.

*Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, den 22. Mai 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18 Juni 1896.



# Untersuchungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quecksilberhaloidsalze: ein Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit fester Körper in Gasen.

Von

HENRYK ABCTOWSKI.<sup>1</sup>

Mit 3 Figuren im Text.

Die Eigenschaft, sich in Dampf zu verwandeln, d. h. zu sublimieren, welche den festen Körpern zukommt — und welche das Analogon der Verdampfung im flüssigen Aggregatzustand der Materie ist —, wird gemessen durch den Druck, den die Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen ausüben.

Die bereits vorliegenden quantitativen Messungen sind recht wenig zahlreich, so daß die Versuche, Vergleichen anzustellen, noch keine genügende Grundlage besitzen.

Es ist jedoch sicher, daß die Vergleichung der Dampftensionen bei analogen Verbindungen, oder bei den Elementen, bemerkenswerte Resultate geben müßte; und, diese Vergleichung würde um so interessanter erscheinen, als sie uns unzweifelhaft allgemeine Aufschlüsse liefern könnte über den festen Zustand der Materie, von dem wir noch so wenig wissen. Unglücklicherweise besitzen wir für die Mehrzahl dieser Körper erst vorläufige Angaben, d. h. wir wissen, daß sie von der oder jener Temperatur an Dämpfe abgeben. Ohne auf die älteren Arbeiten von ELSNER<sup>2</sup> u. a. einzugehen, beschränke ich mich darauf, in dieser Hinsicht die neueren Untersuchungen von DEMARÇAY,<sup>3</sup> von W. SPRING<sup>4</sup> und von MOISSAN<sup>5</sup> zu nennen, welche den Bereich unserer Kenntnisse sehr beträchtlich erweitert haben.

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von OSKAR UNGER.

<sup>2</sup> *Journ. pr. Chem.* 99, 257.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 95, 183.

<sup>4</sup> *Diese Zeitschr.* 1, 240 und *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 65.

<sup>5</sup> *Vergl. Diese Zeitschr.* 11, 298.

Diese Untersuchungen müssen jedoch in der Weise verfolgt werden, daß man unter sich vergleichbare quantitative Daten aufstellen kann; — denn nur so kann man dazu gelangen, den Einfluß kennen zu lernen, welchen die chemische Natur der Körper und ebenso ihr Molekulargewicht, oder ihre Atomgruppierung (Dichte, allotropische Modifikationen), auf die Werte der Dampfspannung ausüben; außerdem wird die Vergleichung der Temperaturen, bei welchen die Dampfspannungen gleich sind, um so interessanter sein, als sich andere physikalische Eigenschaften (bei den verschiedenen Gruppen der Elemente) als periodische Funktionen der Atomgewichte erwiesen haben.

Um diese zahlenmäßigen Daten zu erhalten, kann man die Erscheinung durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen studieren, was viel weniger Schwierigkeiten macht als die direkte Bestimmung des Dampfdruckes, welche überdies in einer großen Zahl von Fällen gar nicht zur Anwendung kommen kann; — wie übrigens die Verdampfungsgeschwindigkeiten den Dampfspannungen proportional sind, so werden auch die gewonnenen Resultate nicht nur direkt unter einander vergleichbar sein — wenn alle Bedingungen des Experimentes sich sicher gleich bleiben —, sondern können uns auch ein Maß für die Spannungen, ausgedrückt in Millimetern, liefern.

Als Einleitung zu diesen Untersuchungen möchte ich gerne die mit den Quecksilberhaloidsalzen erhaltenen Resultate heute mitteilen.

#### Experimentelles.

Die angewandte Methode ist bereits in einer Abhandlung über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids<sup>1</sup> beschrieben worden. Es hat uns die nämliche Krystallisierschale von 20 mm Durchmesser und der nämliche Apparat zur Herstellung konstanter Temperaturen gegient. Die angewandten Substanzen wurden sublimiert,<sup>2</sup> dann fein

<sup>1</sup> *Diese Zeitschr.* 7, 167.

<sup>2</sup> Die Destillation der Quecksilbersalze wurde in genügend weiten Röhren und im Vakuum vorgenommen.

Bei dieser Gelegenheit kann ich mich nicht enthalten, die interessante Erscheinung zu beschreiben, welche man leicht bei allen Substanzen beobachtet, deren Siedepunkt so nahe beim Schmelzpunkt liegt, daß bei Verminderung des Luftdruckes die Substanz unschmelzbar wird, und welche außerdem nicht im ausgesprochenen Grade die Eigenschaft besitzen, zusammenzusintern (— pro-

pulverisiert. Der wesentliche Punkt besteht darin, eine völlig ebene Oberfläche von stets gleicher Ausdehnung zu haben; man erreicht

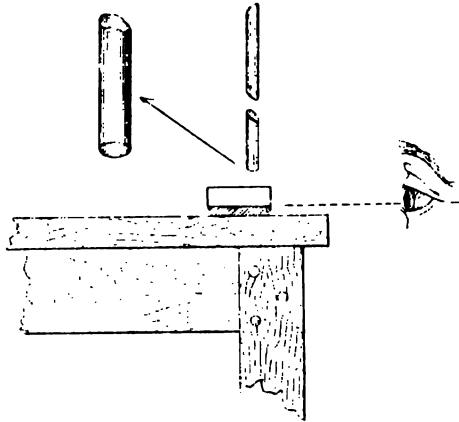


Fig. 1.

dies am leichtesten, wenn man sich eines Glasstabes bedient, der an beiden Enden abgeschnitten ist; mit diesem stampft man das Pulver leicht so lange zusammen, bis es vollständig gleichmäÙig

priété de la soudabilité). Ich spreche von der Erscheinung des Siedens, das sich auch bei festen Körpern zeigt.

Es bilden sich über den Rändern der kompakten Masse des Pulvers, z. B. des Quecksilberjodids kleine Kugeln von (spontan zusammengehäuften) Pulver, welche an der überhitzten Wand des Glasrohres tanzen. Das ist in gewissem Sinne der sphäroïdale Zustand der flüssigen Körper, — aber das ist nicht nur eine Analogie, sondern es liegt ohne Zweifel dieselbe Erscheinung vor, welche man in gleicher Weise bei festen Körpern beobachten kann. Außerdem ist das ganze Pulver von einer inneren Bewegung erfüllt, die Körner wechseln den Platz, drehen sich im Kreise, und Gasblasen bilden sich in der Masse. Es ist jedoch zu bemerken, daß man, um die Erscheinung gut zu beobachten, den Manometerdruck sehr niedrig nehmen muß, damit der Siedepunkt bei einer genügend niedrigen Temperatur liegt; nimmt der Druck zu, dann steigt der Siedepunkt, nähert sich dem Schmelzpunkt der Substanz, und es kommt dann ein Augenblick, wo die für den flüssigen Zustand charakteristische Eigenschaft des Zusammensinterns stark genug auftritt, um jene Erscheinung zu hindern.

Es scheint mir übrigens nicht nötig zu sein, weiter über das Sieden fester Körper zu sprechen, da die Frage bereits von mehreren Seiten, allerdings unter einem anderen Gesichtspunkt, erörtert wurde. (Vergl. unter anderen: CARNELLEY, *Proc. Roy. Soc.* 31, 289 und *Journ. Chem. Soc.* 1882, 322; LOTHAR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 1627, 13, 1831 und 14, 718; O. PETTERSSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 2141 und 14, 1369; R. HAASS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 2203.)

ausgebreitet ist. Am einfachsten ist es, die Krystallisierschale zwischen zwei Fingern ganz regelrecht zu halten und ihr eine rotierende Bewegung zu geben, indem man gleichzeitig mit dem in der anderen Hand gehaltenen Glasstab die Oberfläche stampft. Wenn man dafür Sorge trägt, daß sich das Auge im Niveau des Tisches befindet, kann man die geringste Unebenheit in der Oberfläche des Salzes unterscheiden und dasselbe so ausbreiten, daß die Oberfläche ganz eben wird.

Man muß ebenso darauf sehen, daß die Höhe, welche die Oberfläche vom Rand der Krystallisierschale trennt, merklich die gleiche bleibt in allen Versuchen. Die innere Wand muß außerdem ganz rein sein, man hat demnach den Staub des Salzes mit Hilfe eines ganz kleinen Stückes Gamsleder, das man in einer kleinen Pincette hält, wegzuwischen. Schliesslich muß man, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Krystallisierschale mit dem Salz noch einige Zeit im Trockenkasten stehen lassen, sie dann über Schwefelsäure stellen und erst dann das Gewicht ermitteln.

Was den Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit betrifft, so habe ich mich mit grossem Vorteil der von OSTWALD<sup>1</sup> angegebenen Anordnung bedient.

Für die Temperaturen von 130° und höher wandte ich einen neuen Apparat an, der auf demselben Prinzip basiert, jedoch aus zwei dampfdurchströmten Wänden zusammengesetzt ist; hierdurch werden nicht nur die Strahlung, sondern auch die im Saal eintretenden Temperaturschwankungen unbedenklich, da ja der einfachere Apparat in einen zweiten Raum von konstanter Temperatur eingelassen ist. Leider ist dieser Apparat noch sehr wenig vollkommen, denn nur bei lebhaftem Sieden bleibt die Temperatur konstant; zu diesem Zwecke muß man mit sehr grossen Flammen heizen, und es können, da die geringste Luftbewegung im Saal die Flamme verweht, momentan Temperaturerniedrigungen eintreten, — um so mehr, als die erzeugte Wärme auch auf den Apparat direkt strahlt; daher hängt die Temperatur nicht ausschliesslich von der der Dämpfe ab. Wo man auf höhere Hitzegrade gehen und diese Temperaturen während mehrerer Stunden konstant halten will, muß man daher den Gasdruck der Heizflammen regulieren und die ganze untere Partie des Apparates mit einem Blechmantel umgeben. Fig. 2 zeigt den angewandten Apparat im ganzen.

<sup>1</sup> OSTWALD, *Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen*, S. 227.

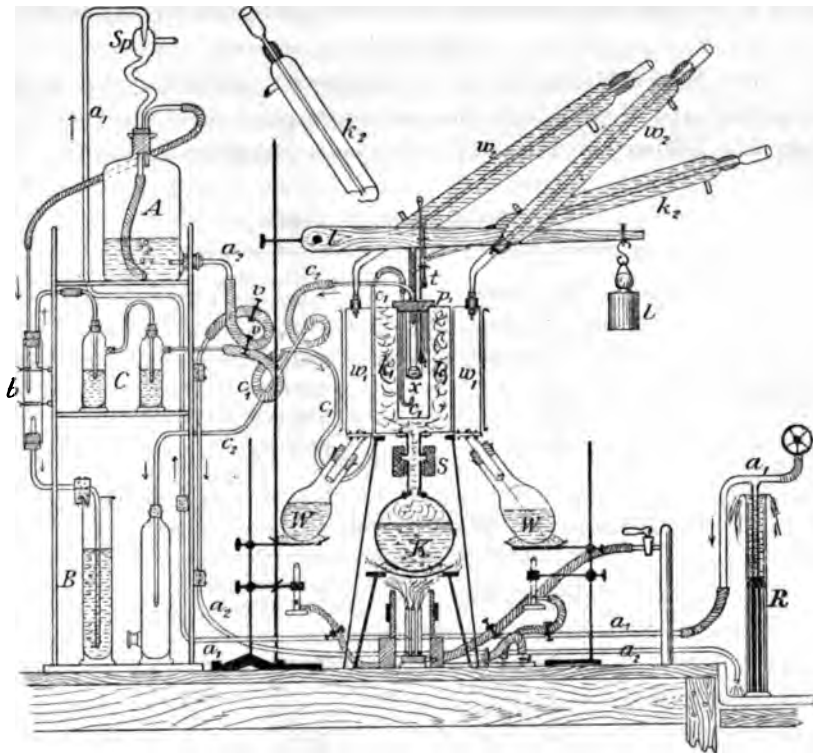


Fig. 2.

**A** Reservoir, in dem sich die durch das Gebläse *Sp* erzeugte Druckluft sammelt; in der Flasche wird das Niveau des Wassers während der ganzen Versuchsdauer auf derselben Höhe gehalten.

**R** ist ein Regulator, mit Quecksilber gefüllt, der den Druck des Speisewassers vollkommen konstant hält.

*a<sub>1</sub> a<sub>1</sub>* Röhren, die das Wasser zuführen.

*a<sub>2</sub> a<sub>2</sub>* Röhren, durch die das Wasser abfließt.

*v v* kleine Quetschhähne, die den Abfluß des Wassers regeln.

**B** Druckregulator für die Luft, die den Apparat passieren soll.

*b* dieses Rohr dient zur Verteilung der Luft zu den Waschflaschen **C** und dem Regulator **B**.

**C** Waschflaschen mit Schwefelsäure zur Trocknung der Luft.

*c<sub>1</sub> c<sub>1</sub>* Röhren, die die Luft in den Apparat führen; das Rohr geht zwischen den beiden Dampfjähnteln durch und ist in ein langes *U* umgebogen, die Luft erwärmt sich also.

*c<sub>2</sub> c<sub>2</sub>* Röhren, welche die mit Dämpfen beladene Luft wegführen.

**K** Kupferballon.

**S** Mutter, welche dazu dient, zwischen Ballon **K** und dem Apparat luftdichten Verschlufs herzustellen.

*k<sub>1</sub> k<sub>1</sub>* Mantel, durch den die Dämpfe von Anilin oder anderen organischen Flüssigkeiten, welche in dem Ballon **K** kochen, zirkulieren. *k<sub>2</sub> k<sub>2</sub>* Kühler.

**W** Glaskolben, in denen man die Flüssigkeit sieden läßt, deren Dämpfe in den äußeren Ring **W<sub>1</sub>** zirkulieren sollen. *w<sub>1</sub> w<sub>1</sub>* Kühler.

*t t* Thermometer; das kleine dient zur Korrektur.

*l l* Hebel, der den Stopfen *p* festhält.

*x* die kleine Krystallisierschale, in der sich die Substanz befindet, deren Flüchtigkeit man studiert.

**Resultate.**

Ich habe im ganzen 39 Bestimmungen gemacht; für einige Temperaturen sind mehrere Bestimmungen gemacht worden, so daß folgende Zahlen die Mittel der erhaltenen Resultate darstellen:

**Für Merkuribromid,  $\text{HgBr}_2$ :**

Temperatur	Gewichtsverlust in 5 Stunden
$97\frac{1}{2}^\circ \text{C.}$	0.0101 g
$105^\circ \text{C.}$	0.0182 g
$110^\circ \text{C.}$	0.0275 g
$126\frac{1}{2}^\circ \text{C.}$	0.0732 g

**Für Merkurijodid,  $\text{HgJ}_2$ :**

Temperatur	Gewichtsverlust in 5 Stunden
$80^\circ \text{C.}$	0.0006 g
$87^\circ \text{C.}$	0.0018 g
$98^\circ \text{C.}$	0.0033 g
$103^\circ \text{C.}$	0.0070 g
$109^\circ \text{C.}$	0.0096 g
$119\frac{1}{2}^\circ \text{C.}$	0.020 g
$121\frac{1}{2}^\circ \text{C.}$	0.022 g
$130^\circ \text{C.}$	0.042 g

**Für Calomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :**

Temperatur	Gewichtsverlust in 5 Stunden
$86\frac{1}{2}^\circ \text{C.}$	0.0005 g
$90\frac{3}{4}^\circ \text{C.}$	0.0009 g
$98\frac{1}{2}^\circ \text{C.}$	0.0013 g
$108\frac{1}{4}^\circ \text{C.}$	0.0016 g
$120\frac{1}{4}^\circ \text{C.}$	0.0025 g
$122\frac{3}{4}^\circ \text{C.}$	0.0028 g
$131^\circ \text{C.}$	0.0036 g
$152^\circ \text{C.}$	0.014 g
$171^\circ \text{C.}$	0.045 g
$175^\circ \text{C.}$	0.055 g
$175\frac{1}{4}^\circ \text{C.}$	0.058 g

Zu diesen kommen noch die früher erhaltenen:<sup>1</sup>

Temperatur	Gewichtsverlust in 5 Stunden
$56\frac{1}{2}^{\circ}$ C	0.0003 g
$60\frac{3}{4}^{\circ}$ C.	0.0005 g
$64\frac{1}{2}^{\circ}$ C.	0.0010 g
79 ° C.	0.0022 g
99 ° C.	0.0128 g
113 ° C.	0.0361 g
125 ° C.	0.0700 g

Die Gesamtheit dieser Resultate liefern uns die vier Kurven untenstehender Figur 3.

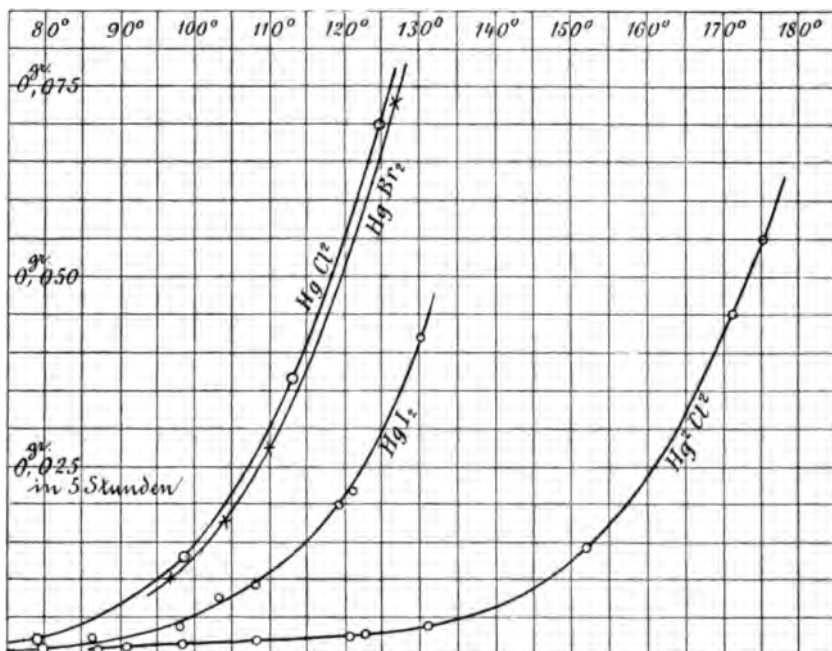


Fig. 3.

Wenn wir endlich in unser Diagramm auch die Punkte einzeichnen wollten, welche uns durch die von V. VON RICHTER<sup>2</sup> erhaltenen Bestimmungen der Dampfspannung des Sublimats geliefert werden, so könnten wir an unserer Figur eine Millimeterskala an-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 7, 178.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1057.

bringen. Es würde dafür genügen, seine Punkte auf unsere Kurve bei den entsprechenden Temperaturen aufzutragen. Die Ziffern, welche jener Forscher erhalten hat, sind folgende:

200° C.	20 mm	Spannung
240° C.	130 mm	„
265° C.	250 mm	„
270° C.	370 mm	„

Aber RICHTER sagt: „diese Zahlen sind nur angenäherte“.

Übrigens bieten die wahren Werte der Dampfspannungen gegenwärtig noch kein Interesse, während die relativen Werte sehr lehrreich sein können. Das werde ich sogleich zeigen.

#### Allgemeines.

Aus obigen Bestimmungen folgt in erster Linie, daß die Flüchtigkeit des Quecksilberbromids geringer ist, als die des Chlorids, und daß die Sublimationsfähigkeit des Jodids noch geringer ist. Für diese drei analogen Verbindungen nehmen also die Dampftensionen mit der Zunahme des Molekulargewichtes ab; — und es ist auch noch zu bemerken, daß, wenn die Dampftensionen des Kalomels noch schwächer als die des Quecksilberjodids sind, so ist es wohl in erster Linie dadurch bedingt, daß die Dampfmoleküle des ersteren der Formel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und nicht  $\text{HgCl}$  entsprechen, so daß ihr relatives Gewicht noch viel größer als das der Moleküle des Quecksilberjodids ist.

Man kann sich fragen, ob keine einfache Beziehung zwischen den Kurven der Sublimationsspannungen besteht?

Was die drei Kurven der Merkurisalze betrifft, so ergibt sich die bemerkenswerte Thatsache, daß alle Punkte der einen Kurve gleiche Abstände aufweisen von den Punkten gleicher Ordinate bei jeder der beiden anderen Kurven; man braucht nur die Kurve des Bromids um einige Grade zu verschieben, um sie mit der des Chlorids zur Deckung zu bringen; und letztere, um 30° verschoben, würde mit der des Jodids zusammenfallen. Die drei Kurven sind also bis auf eine Konstante identisch.

Das gilt nicht mehr für die Kurve des Kalomels; und da die Werte der Differenzen mit der Temperatur zunehmen, scheint es mir nicht möglich, diese Thatsache in Beziehung zu setzen mit der Dissoziation der Kalomelmoleküle in Quecksilberchlorid und Quecksilber, eine Dissoziation, welche mit der Temperatur zunimmt und



deren Anfänge sich sehr wohl schon bei den sehr niedrigen Temperaturen 150—180° geltend machen könnten.

Weiter muß man sich nun notwendig die Frage vorlegen, ob diese Kurven der Dampfspannungen, der drei Salze nicht in einfachen Beziehungen zum Molekulargewicht stehen, z. B. ob die entsprechenden Werte nicht umgekehrt proportional den Atomgewichten, der mit dem Quecksilber verbundenen Elemente sind?

Es zeigt sich indessen, daß keine Proportionalität statt hat.<sup>1</sup>

Die Dampfspannungen der festen Körper sind also, auch bei chemisch analogen Substanzen, nicht ausschließlich eine Funktion der Molekulargewichte, — es giebt auch andere Faktoren, welche hier mitwirken, um diese physikalische Konstante von einer Substanz zur anderen zu ändern. Es ist klar, daß die molekulare Aggregation eine hervorragende Rolle spielen muß; und man weiß ja, daß im festen Zustande der Materie die Aggregationszustände sehr verschieden sein können, obwohl man über diese Frage fast gar keine positiven Anhaltspunkte hat. Die ausgeprägtesten Verschiedenheiten zeigen sich bei den allotropischen Modifikationen, und ein sehr gutes Beispiel in dieser Hinsicht ist der Phosphor, — dessen Modifikationen auch außerordentlich verschiedene Dampfspannungen aufweisen.

Was die Haloidsalze des Quecksilbers betrifft, so wäre es wohl recht schwierig, wie mir scheint, die sich hier bietende Frage zu lösen; — nichtsdestoweniger möchte ich dem vorausgehenden noch eine Bemerkung anfügen, um eine Hypothese zu stützen, die mir nicht ohne Grund zu sein scheint.

Um übereinstimmende Zahlen zu erhalten, muß man die der Luft ausgesetzten Oberflächen stetig erneuern, denn unter der Einwirkung der Wärme bildet sich auf der Oberfläche allmählich eine Kruste von verändertem Salz, dessen Flüchtigkeit geringer ist, als die von frisch sublimiertem und gepulvertem Material. So hatte sich zum Beispiel, nachdem die kleine Krystallisierschale, die Kalomel enthielt, 45 Stunden lang in einem Luftbad auf 150° erhitzt worden war, die Flüchtigkeit bei 131° von 0.0036 zu 0.0030 Verlust in 5 Stunden erniedrigt. Für Sublimat wird die Differenz noch größer, und die Kruste tritt noch besser hervor.

<sup>1</sup> Es besteht auch keine einfache Beziehung zwischen diesen Kurven und denen der Dampfspannungen der mit dem Quecksilber verbundenen Elemente, da die Kochpunkte (bei 760 mm) den Temperaturen: -33.6° für Cl, 58.7 und 185.3° für Br und J, entsprechen.

Woraus besteht aber diese Kruste, wenn nicht aus einer Anhäufung (— „tassement“) von Materie, und vielleicht noch mehr, einer wahren intramolekularen Kondensation?

Es scheint mir also, daß man annehmen kann, daß die Flüchtigkeit nicht nur mit der Molekulargewichtszunahme (bei unter einander vergleichbaren Verbindungen) stetig von einer Substanz zur anderen abnimmt, sondern auch bei ein und demselben Körper um so schwächer wird, in je dichterem Zustande er auftritt.

Ich hoffe, daß es mir möglich sein wird, durch Auswahl beweisender Beispiele, diese Hypothese zu stützen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Es erscheint mir von vornherein wahrscheinlich, daß diese Anschauung keine ganz allgemeine Anwendung finden wird. Nichtsdestoweniger möchte ich noch eine Bemerkung hinzufügen, um uns Rechenschaft zu geben über diese vergrößerte Festigkeit, welche die Materie erlangt hat. Das Pulver des Quecksilberchlorids sintert thatsächlich in sich zusammen, und nach genügend langem Erhitzen findet man in der Krystallisierschale kein inkohärentes Pulver mehr vor, sondern einen Kuchen, der um so kompakter ist, je höher die Temperatur war und je länger man das Erhitzen fortgesetzt hat. Das Quecksilberjodid zeigt diese Erscheinung viel weniger stark, und beim Kalomel tritt es noch weniger hervor. Thatsächlich haben wir in diesem Fall mit Temperaturen zu thun, die weiter vom Schmelzpunkt entfernt sind, als beim Sublimat. Die in Frage stehende Erscheinung tritt beim Jod noch viel besser hervor, als bei den Merkurisalzen, — augenscheinlich befinden wir uns in diesem Fall nur wenige Grade unter der Schmelztemperatur, d. h. der Temperatur des vollständigen Zusammensinterens. Diese Thatsachen werden übrigens vollkommen verständlich, wenn man die Arbeiten von Herrn Prof. W. SPRING „über die Zusammenschweißbarkeit der festen Körper“ in Betracht zieht, und die allgemeinen Resultate seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 65) führen uns zu der Annahme, daß die Zusammenschweißbarkeit nicht nur mit der Temperatur zunimmt, sondern auch die Zeit in Betracht genommen werden muß. Hier liegt wohl der Grund, warum sich in unserem Fall die molekulare Anordnung der Substanz, welche wir in dem Apparat stetig steigenden Temperaturen aussetzen, notwendigerweise mit der Zeit etwas ändern muß.

Da man noch nichts weiß über die molekularen Umwandlungen bei dem Zusammenschweißen einer Substanz zu einer kompakten Masse (die Thatsache ausgenommen, daß in gewissen Fällen das spez. Gewicht offenbar dadurch zunehmen kann), so scheint es mir notwendig, diese Untersuchungen mit Körpern zu unternehmen, welche in verschiedenen, und auch noch anders als durch die Verschiedenheit ihres spez. Gewichtes, vollkommen definierten Zuständen auftreten.

Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, 23. Mai 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1896.

## Untersuchungen über die Sublimationsspannungen des Jods.

Von

HENBYK ARCTOWSKI.

Mit 2 Figuren im Text.

Messungen der Dampfspannungen des festen Jods wurden von RAMSAY und YOUNG ausgeführt und es wurden folgende Resultate erhalten:<sup>1</sup>

Tens.	Temp.
20 mm	85.0°
30 mm	92.2°
50 mm	102.15°
70 mm	109.05°
90 mm	114.15°

V. VON RICHTER hat ebenfalls einige Bestimmungen mitgeteilt.<sup>2</sup> Seine Ziffern sind folgende:

20 mm	85°
30 mm	90°
75 mm	110°

Zur weiteren Ermittlung der Kurve der Sublimationsspannungen des festen Jods habe ich einige Messungen unternommen, die nach der Methode der Verdampfungsgeschwindigkeit ausgeführt worden sind.<sup>3</sup> Der benutzte Apparat — zur Erhaltung konstanter Temperaturen — unterscheidet sich von dem schon früher beschriebenen nur dadurch, daß der Raum, in dem sich die Dämpfe verbreiten können, durch eine weite gläserne Eprouvette ergänzt worden ist.

<sup>1</sup> LANDOLT und BÖRNSTEIN'S Tabellen S. 74.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 1060.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 7, 167 und die vorhergehende Abhandlung. — Vergl. auch: DE HEEN (*Bull. Acad. Belge* [3] 21, 18) und MÜLLER-ERZBACH (*Wied. Ann.* 31, 75 und 1040 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 1420).

Zur Erhaltung eines Luftstromes von gleichmäßiger Geschwindigkeit benutzte ich OSTWALD's Anordnung, die vorzügliche Resultate ergab. Der Wasserleitungsdruck wurde übrigens ebenfalls geregelt vermitteltst einer Quecksilbersäule, ganz wie der Luftdruck durch die Wassersäule geregelt wird. Die durch den Apparat strömende Luft wurde noch durch Schwefelsäure geleitet, so daß sich das Jod in einem vollständig trockenen Luftstrome von konstanter Geschwindigkeit und bei konstanter Temperatur<sup>1</sup> verflüchtigte. Die angewandte Krystallisationsschale hatte einen Durchmesser von 23.5 mm und eine Höhe von 14 mm (es war nicht dieselbe, die zu den Bestimmungen der Quecksilberhaloidsalze diente).

Das Jod wurde fein zerpulvert; es wurde zu einer regelmässigen Schicht auf dem Boden der Krystallisationsschale verbreitet und gestampft.

Die 23 ausgeführten Versuche gaben im Mittel folgende Zahlen:

Temperatur	Gewichtsverlust in 3 Stunden
13 ° C.	0.005 g
35 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> ° C.	0.040 g
41 ° C.	0.069 g
56 ° C.	0.173 g
63 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> ° C.	0.262 g
72 ° C.	0.401 g
83 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° C.	0.857 g
97 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ° C.	1.729 g
106 ° C.	2.970 g

Fig. 1 giebt die graphische Darstellung dieser Resultate an — und, da die Angaben von RAMSAY und YOUNG und diejenigen von RICHTER auf diese Kurve bezogen worden sind, so können wir die millimetrische Skala bis zu sehr geringen Dampfspannungen erweitern.<sup>2</sup> Nach graphischer Interpolation ergeben sich folgende Werte für Spannungen bei niedrigen Temperaturen:

72° C.	Spannkraft	8.6 mm.
56° C.	„	3.7 mm.
41° C.	„	1.4 mm.
13° C.	„	0.10 mm.

<sup>1</sup> Um beliebige Temperaturen zu erhalten, nimmt man Gemische von organischen Flüssigkeiten, die ohne gegenseitige Einwirkung sind.

<sup>2</sup> Als Mittel dieser Berechnung erhält man den Verlust: 0.0462 g für die Ordinate von 1 mm Druck; da die Werte: 0.857, 1.729 und 2.970 g den Ordinaten 18.5, 38.5 und 61 mm von RAMSAY und YOUNG entsprechen.

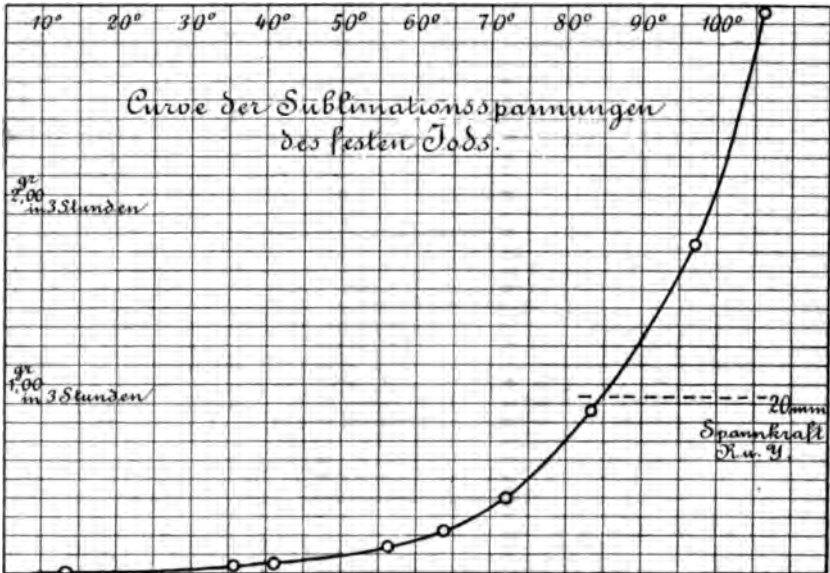


Fig. 1.

Fig. 2 stellt den Apparat dar, der zur Erhaltung der konstanten Temperatur von  $13^{\circ}$  gedient hat. Die Zeichnung verlangt keine Erklärung.

Diese Einrichtung hat ebenfalls gedient zu einem Versuch, den ich angestellt habe, um die Verdampfungsgeschwindigkeit des Jods im Vakuum zu messen.

Bei 14—16 mm Druck verdampften in 3 Stunden 0.062 g — d. h. mehr als 12mal so viel wie beim Atmosphärendruck.

Der äußere Druck hat also einen sehr großen Einfluss auf die Sublimationsgeschwindigkeit (nicht auf die Dampfspannung) der festen Körper; — was übrigens vorauszusehen war, da nach den Untersuchungen von STEFAN<sup>1</sup> und der von ihm angegebenen Formel, die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten im höchsten Grade vom Drucke abhängig ist.

<sup>1</sup> „Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist proportional dem Logarithmus eines Bruches, dessen Zähler der Luftdruck, dessen Nenner der um die Spannkraft des Dampfes verminderte Luftdruck ist.“ . . . . . „Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist also dem Ausdruck  $\log \frac{p}{p-p_1}$  proportional.“ (Sitzungsberichte der k. Akad. zu Wien [2] 68, 400).

Für die Sublimationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken hat man also eine ganze Reihe von Kurven, welche jedoch alle

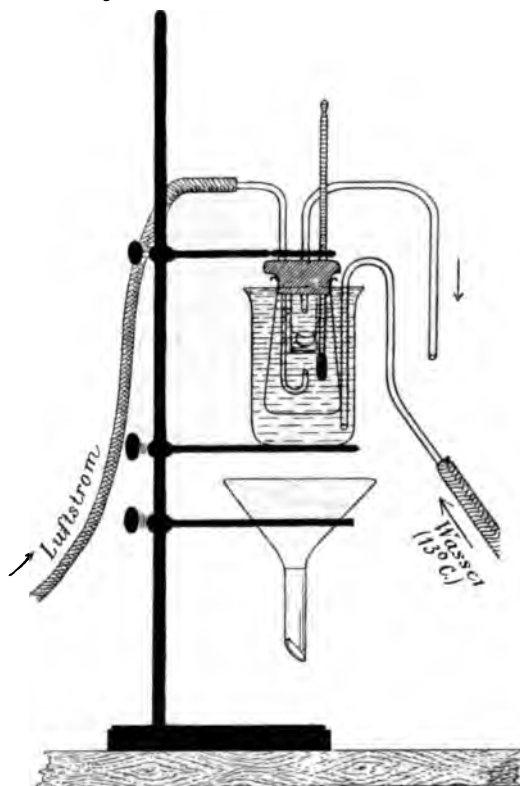


Fig. 2.

nach Änderung der Werte der Ordinaten (für eine jede in demselben Verhältnis) in die Kurve der Sublimationsspannungen übergehen.

Ein anderer Versuch wurde in der Weise angestellt, daß die Luft mit Ätherdampf gesättigt wurde. Unter diesen Bedingungen wird die Sublimation verhindert.

$t: 86^{\circ}$ ;  $\delta = 0.559$  in 3 Stunden, anstatt:  $0.99 \text{ g} \cdot (p = 0.760 \text{ m})$ .

Die Sublimationsgeschwindigkeit wird also schwächer, wenn die Dichte der Atmosphäre steigt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vergl. WINKELMANN (*Wied. Ann.* 27, 479) und STEFAN (*Sitzungsberichte der k. Akad. zu Wien* [2] 68, 416).

Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, den 25. Mai 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1896.

## Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Kohlensäure.

Von

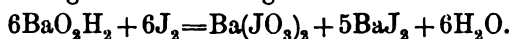
J. K. PHELPS.<sup>1</sup>

In einer früheren Abhandlung aus unserem Laboratorium zeigten wir,<sup>2</sup> daß sich das Kohlendioxyd quantitativ bestimmen läßt, wenn man dasselbe unter den dort beschriebenen Verhältnissen durch Baryumhydroxydlösung absorbiert, den Überschufs des Hydroxyds auswäscht und das Karbonat in das Sulfat überführt und zur Wägung bringt. Die hauptsächlichliche Schwierigkeit bei dieser Methode lag in dem Umstand, daß das Baryum Karbonat aus kalten Lösungen in so fein verteiltem, nicht krystallinischem Zustand ausfällt, daß es außerordentlich zeitraubend und umständlich ist, das Hydroxyd durch Waschen vollkommen zu entfernen. Die Möglichkeit, den Überschufs des Hydroxyds durch Jod zu neutralisieren und dann den Überschufs von Jod volumetrisch zu bestimmen, gab Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen. Der Prozeß verläuft nach dieser neuen Methode in drei Phasen. Zunächst wird die Kohlensäure in Freiheit gesetzt und dann in einem teilweise evakuierten Kolben durch Baryumhydroxydlösung absorbiert. Das überschüssige Hydroxyd wird durch Hinzufügen von Jodlösung in das Jodid und Jodat übergeführt und schließlichs das überschüssige Jod mit Normallösung von arseniger Säure titriert. Die kalt gesättigte Baryumhydroxydlösung war in eine geräumige Flasche filtriert und wurde aus dieser zum Gebrauch durch einen kleinen zu diesem Zweck konstruierten Apparat, wie KREIDER ihn beschrieben hat, abgesogen resp. ausgepumpt. Die Luft, welche an Stelle der entnommenen Hydroxydlösung in die Flasche eintrat, war durch Kolben mit Pottaschelösung geleitet, um jede atmosphärische Kohlensäure zu entfernen. Der Gehalt der Baryumhydroxydlösung wurde in folgender Weise bestimmt: Man füllte 80—90 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung in ein Fläschchen, welches mit einem ein-

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 9, 356.

geschliffenen Stopfen versehen war, der eine innere bis fast auf den Grund der Flasche reichende Röhre enthielt, während eine äußere Röhre den Kolben mit einem WILL-VARENTBAPP'schen Absorptionsapparat verband. Eine bestimmte Menge der Baryumhydroxydlösung wurde nun aus einer Bürette durch einen verschließbaren Trichter eingeführt. Eine Ätherwaschflasche, bei welcher der Glasstopfen und die übrigen Verbindungen durch Gummi ersetzt worden sind, leistet an Stelle des Absorptionskolbens ebenfalls gute Dienste. Dieser wird mit Jodkaliumlösung beschickt, um ein Entweichen von Jod zu verhindern. Die Lösung wird einmal zum Kochen erhitzt, abgekühlt und der Überschuss an Jod durch  $\frac{1}{10}$ -Normallösung von arseniger Säure bestimmt. Man darf annehmen, daß bei dieser Reaktion das Jod auf das Baryumhydroxyd nach folgender Gleichung einwirkt:



Die Lösung mußte zum Kochen erhitzt werden, da sich Spuren des Hypojodids bildeten, welches erst in der Wärme in Jodid und Jodat zerfiel, in unveränderter Form aber auf die arsenige Säure eingewirkt haben würde.

Zur Entwicklung der Kohlensäure aus dem Karbonat erschien mir folgende Einrichtung am zweckmäßigsten. Eine Flasche mit weitem Hals von ungefähr 75 ccm Inhalt war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, der einerseits einen durch Glashahn verschließbaren Trichter zur Einführung von Säure in die Flasche trug, andererseits eine solche von ca. 0.7 cm innerem Durchmesser, die kurz unter dem Stopfen kugelförmig erweitert war und zum Ableiten des entwickelten Gases diente. Diese äußere Röhre war durch Gummischlauch mit der oben beschriebenen Absorptionsflasche verbunden, und endigte in ein von KREIDER beschriebenes Ventil. Dieses war von einer weiteren Röhre umgeben und reichte bis fast auf den Boden der Absorptionsflasche hinab. Die zweite Öffnung des Stopfens der Absorptionsflasche enthielt eine mittels Klemmschraube verschließbare Glasröhre.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde eine abgewogene Menge des Karbonats in die Kochflasche eingebracht, der Absorptionsapparat mit einem Überschuss von ungefähr 7—10 ccm Baryumhydroxydlösung beschickt und nun, wie oben beschrieben, mit der Kochflasche verbunden. Nach Schließen des den Trichter abschließenden Hahnes wurde der ganze Apparat evakuiert und der Druck mit einem Quecksilbermanometer gemessen. Eine Verminde-



rung des Druckes bis zu 250—300 mm genügte und war leicht durch die Wasserluftpumpe in 1 Minute zu erreichen. Es wurde dann eine genügende Menge Phosphorsäure — als nicht flüchtige Säure — mit ca. 50 ccm, durch Kochen sorgfältig von Kohlensäure befreitem Wasser zur Zersetzung des Karbonats in den noch verschlossenen Trichter gebracht. Nun liefs man die Säure vorsichtig in die Kochflasche eintreten und das in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd ging bei 5 Minuten langem Kochen vollständig in den Absorptionsapparat über. Durch häufiges Schütteln des letzteren und gute Wasserkühlung wurde die Absorption unterstützt und hierauf die Flasche wieder unter gewöhnlichen Druck gebracht, indem man durch den Trichter des Zersetzungskolbens kohlensäurefreie Luft einströmen liefs. Bei den unten angegebenen Versuchen von Tabelle I wurden die Ausführungsröhren des Absorptionsapparats nach dem Abnehmen durch Gummischlauch mit Kölbchen, die Pottaschelösung enthielten, verbunden, und der Apparat durch Wasser gekühlt. Das eine Kölbchen wurde entfernt, und an dessen Stelle eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit reichende Kapillarröhre eingeführt, durch welche man die Normal-Jodlösung zufliessen liefs, bis das überschüssige Baryumhydroxyd neutralisiert war. Nun wurde von neuem mit einem Jodkaliumlösung enthaltenden Absorptionsapparat, wie oben bei der Einstellung der Baryumhydroxydlösung verbunden, zum Kochen erhitzt und wieder Jod hinzugefügt, bis nach weiterem Kochen die Lösung schliesslich deutlich gefärbt blieb. Nach dem Abkühlen bestimmte man den Überschufs an Jod durch Normallösung von arseniger Säure.

Tabelle I.

No.	Angewandtes CaCO <sub>3</sub> g	Angewandtes Ba(OH) <sub>2</sub> g	Gefundenes Ba(OH) <sub>2</sub> g	Gefundene CO <sub>2</sub> g	Fehler g	Korr. Fehler g
1	0.0501	0.2484	0.1604	0.0227	+0.0006	+0.0007
2	0.0500	0.2381	0.1508	0.0224	+0.0004	+0.0005
3	0.1022	0.3416	0.1675	0.0447	-0.0003	-0.0001
4	0.1026	0.3105	0.1351	0.0450	-0.0001	0.0000
5	0.2032	0.6181	0.2692	0.0896	+0.0002	+0.0004
6	0.2049	0.5761	0.2223	0.0908	+0.0006	+0.0008
7	0.5088	1.1301	0.2606	0.2232	-0.0007	0.0000
8	0.5015	1.0804	0.2245	0.2197	-0.0010	-0.0003
9	1.0032	2.0125	0.3004	0.4394	-0.0020	-0.0006
10	1.0064	2.0702	0.3538	0.4405	-0.0023	-0.0009

Bei den Versuchen No. 7, 8 und 9 wurde das Baryumhydroxyd gewichtsanalytisch bestimmt; bei den anderen Versuchen volumetrisch. Als Calciumkarbonat war isländischer Kalkspat in Form von kleinen Splintern verwandt, aber obgleich es das beste erhältliche Material war, wenigstens bedeutend besser als alle anderen käuflichen Calciumkarbonate, so ergab sich doch durch Überführung desselben in gebrannten Kalk, dafs es etwas zu wenig Kohlensäure enthielt. Der beobachtete Fehler von 0.0014 g. für je 1 g des Karbonats ist in der letzten Reihe der Tabelle berücksichtigt.

Die zu niedrigen Zahlen bei den gröfseren angewandten Mengen von Karbonat gegenüber den hohen Zahlen bei den kleineren Mengen, weisen auf eine Einwirkung des Jods auf das ausgefallene Karbonat hin. Diese Einwirkung war gröfser auf das aus kalter Lösung ausgefällte Karbonat, denn als Baryumkarbonat unter den bei der Analyse gestellten Bedingungen gefällt, mit 10 ccm Jodlösung behandelt und dann gekocht wurde, ergab sich ein Verlust von 0.0044 g Jod (entsprechend 0.0008 g Kohlensäure). Als jedoch Baryumkarbonat durch Fällen in kalter Lösung, bis dieselbe saure Reaktion zeigte, bereitet wurde — also jedenfalls kein basisches Karbonat mehr vorhanden sein konnte —, ergab sich nach dem Waschen und Behandeln desselben mit 10 ccm Jodlösung ein Verlust von 0.253 g Jod, entsprechend 0.0044 g Kohlensäure. Es mufs also jedenfalls das Karbonat gekocht werden, bevor man das Jod zufügt.

Die Versuche der Tabelle II wurden in ähnlicher Weise ausgeführt, jedoch mit folgenden Änderungen: Zunächst diente ein gewöhnlicher Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt, der mit einem Gummistopfen verschlossen war, an Stelle des umständlicheren Absorptionskolbens mit dem geschliffenen Stopfen zur Entwicklung der Kohlensäure. Die Lösung mit dem ausgefällten Karbonat wurde vor dem Hinzufügen des Jods zum Kochen erhitzt und mit dem Hinzufügen des Jods und abwechselndem Aufkochen so lange fortgefahren, bis die Lösung eine rote Farbe angenommen hatte. Bei dieser Behandlung ist eine Einwirkung des Jods auf das ausgefällte Karbonat ausgeschlossen oder wenigstens bis zu einem sehr geringen Grade verhindert. Jod geht in die Vorlage nicht über, doch ist eine solche unter allen Umständen anzuwenden, um die Lösung vor der äufseren Luft zu schützen. Eine stärkere Luftverdünnung ist nötig, wenn ein kleinerer Kolben benutzt wird, besonders wenn gröfsere Mengen



von Kohlensäure zu bestimmen sind. Ein Druck von 200 mm Quecksilber schien für diese Verhältnisse am besten geeignet und diesen hielten die Kolben von gewöhnlicher Dicke und 300 ccm Inhalt ohne Schaden aus.

Tabelle II.

No.	Angewandtes CaCO <sub>3</sub> g	Angewandtes Ba(OH) <sub>2</sub> g	Gefundenes Ba(OH) <sub>2</sub> g	Gefundene CO <sub>2</sub> g	Fehler g	Korr. Fehler g
1	0.5023	1.1385	0.2851	0.2190	-0.0020	0.0000
2	0.5056	1.1414	0.2801	0.2211	-0.0014	+0.0006
3	1.0011	2.0712	0.3704	0.4367	-0.0038	+0.0002
4	1.0030	1.8788	0.1736	0.4376	-0.0037	+0.0003

Das bei den letzten Versuchen angewandte Calciumkarbonat war das reinste im Handel erhältliche Produkt. Der der Korrektur in der letzten Reihe der Tabelle zu Grunde gelegte Fehler (0.0040 g Kohlendioxyd für 1 g Karbonat) war durch fünf nahezu übereinstimmende Analysen mit verschiedenen Mengen in dem größeren Apparat bestimmt. — Die ganze Methode läßt sich, wenn sie auch ein etwas vorsichtiges Arbeiten erfordert, ziemlich schnell ausführen: es überschritt die längste für eine Bestimmung notwendige Zeit niemals  $\frac{3}{4}$  Stunden.

Es bleibt mir noch übrig, Herrn Prof. F. A. GOOCH für die freundliche Unterstützung und wertvollen Ratschläge bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven, Conn.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1896.

## **Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege.**

Von

**RICHARD LORENZ.**

Wenn es auch eine sehr gebräuchliche Reaktion ist, Metallsalze durch Kali- oder Natronlauge zu fällen, so ist dennoch dieser Vorgang, zur präparativen Darstellung der Hydroxyde nicht eben gut geeignet. Zwei Gründe bewirken dies. Erstens lassen sich die durch Fällung mit Kali- oder Natronlauge erlangten Hydroxyde nur äußerst schwierig durch Auswaschen reinigen. Sie halten hartnäckig beträchtliche Mengen Alkalihydroxyd zurück. Zweitens sind eine Reihe von Hydroxyden sehr stark, andere vollkommen löslich in Alkalilauge. Diese (wie z. B. Chromhydroxyd, Zinkhydroxyd etc.) sind infolgedessen präparativ nicht leicht zu erhalten.

Ganz abgesehen von dem Interesse, welches eine allgemeine Methode der Darstellung der Hydroxyde auf elektrochemischem Wege bieten muß, können die erwähnten Übelstände umgangen werden.

Zur Darstellung einiger Hydroxyde auf elektrochemischem Wege ist bisher in Vorschlag gekommen: die Elektrolyse von Salzlösungen. Als am zweckmäßigsten werden hierzu die Chloride bezeichnet. Elektrolysiert man z. B. eine Chlormagnesiumlösung zwischen Platinelektroden, so wird unter Abscheidung von Wasserstoff Magnesiumhydroxyd gebildet, das an der Kathode ausfällt. Diese Methode erscheint aber als präparative Methode aussichtslos. Zunächst ist hervorzuheben, daß bei Salzen mit Anionen, die nicht entweichen, wie Sulfate oder Nitrate, die Anwendung von Diaphragmen notwendig ist. Trotzdem wird die Ausbeute an Hydroxyd mangelhaft, weil Diffusion stattfindet.

Aber auch bei Anwendung von Chloriden verursacht das Anion Schwierigkeiten. Das anodische Chlor löst sich in dem Elektrolyten und verursacht störende Nebenreaktionen.

Chlor und Metallhydroxyd bilden Hypochlorite. Das elektrolytische Bleichverfahren beruht ja gerade auf der technischen Verwertung dieses sonst störenden Sekundärvorganges. HERMITE<sup>1</sup> unterwirft z. B. ein Gemisch einer Lösung von Magnesiumalkalichlorid mit Magnesia, bezw. eine Mischung von Chlormagnesium-Chlorcalcium und Magnesiumhydroxyd der Elektrolyse und erhält so seine bekannte Bleichflüssigkeit. Diese Verhältnisse wiederholen sich bei der Elektrolyse der Chloride im Laboratorium. Wenn z. B. eine grössere Menge von Magnesiumhydroxyd abgeschieden ist, kann sich leicht Magnesiumhypochlorid an der Anode bilden.

Ein dritter Übelstand dieser Darstellung besteht darin, daß sich die Hydroxyde an der Kathode bilden. Die Folge davon ist, daß die Kathoden meist mit einer nichtleitenden Kruste überzogen werden, die bis zur Stromunterbrechung führt. Bei der technischen Bereitung sind deshalb sogar zuweilen an den Kathoden Messer montiert, welche die entstehenden Krusten abkratzen!

Endlich ist diese Methode sehr eng begrenzt. Nur die Hydroxyde jener Metalle sind darstellbar, deren Zersetzungsspannung grösser ist als die des Wassers. Sie bezieht sich also fast nur auf die Darstellung der Alkalierdhydroxyde. Elektrolysiert man aber z. B. Kupfer- oder Nickellösung, so scheidet sich natürlich das Metall als solches an der Kathode ab, Metallhydroxyd wird gar nicht gebildet.

Alles in allem besitzen wir somit zur Darstellung von Metallhydroxyden eine chemische Methode (Fällung mit Alkalihydroxyd), die allgemein aber mangelhaft ist, und eine elektrochemische, die weder allgemein ist, noch brauchbar.

Eine ganz allgemeine elektrochemische Methode, die auch zu guten Resultaten führt, ist die folgende. Man wählt, je nach Bedürfnis, ein Bad von Kalium- oder Natrium-Chlorid, -Sulfat oder -Nitrat, und taucht in dasselbe eine Kathode von Platin und eine Anode desjenigen Metalles, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll. Das Anion wandert an die Anode und löst Metall auf. Wendet man z. B. eine Anode von Cadmium in Kaliumchlorid an, so bilden sich Cadmiumionen um die Anode. Um die Kathode bilden sich aber durch den Sekundärvorgang Hydroxylionen. Rührt man nun die Flüssigkeit um, so fällt Cadmiumhydroxyd als unlöslicher Niederschlag aus. Auch wenn man nicht umrühren würde,

<sup>1</sup> Vergl. AHRENS, *Elektrochemie* S. 267.

würde sich allmählich Cadmiumhydroxyd bilden. Die Cadmiumionen würden dann gegen die Kathode wandern und auf diesem Wege auf die gegen die Anode wandernden Hydroxylionen treffen und mit ihnen ausfallen.

Diese Methode bietet folgende Vorteile:

1. Es können **alle** in Wasser unlöslichen Hydroxyde dargestellt werden, ganz unabhängig davon, ob sie im Alkaliüberschufs löslich sind oder nicht (chemische Methode), oder ob die Metalle Wasser zersetzen oder nicht (bisherige elektrochemische Methode). Es bilden sich nämlich Hydroxylionen und Metallionen in äquivalenten Mengen, daher entsteht das gewünschte Hydroxyd als Niederschlag in neutraler Alkalisalzlösung.

2. Der Metallhydroxydniederschlag bildet sich weder an der Anode noch an der Kathode, sondern in der Lösung, wie ein Fällungsniederschlag einer chemischen Reaktion, **nur gleichsam ohne das Reagens**.

Die Folge davon ist, dafs an der Kathode keine Krustenbildung entsteht, der Strom wird nicht unterbrochen, man kann vielmehr grofse Quantitäten Niederschlag unter ganz denselben Strom- und Konzentrationsverhältnissen der Elektrolyten abscheiden.

3. Weil die Niederschläge sich ohne Anwendung des Reagens bilden, kann ihnen auch nichts davon anhaften, sie müssen sich daher durch grofse Reinheit auszeichnen, reine Metalle als Anoden vorausgesetzt. Nur der angewandte Elektrolyt könnte ihnen anhaften, aber Alkalisalz ist weit leichter aus Hydroxyden auszuwaschen als Alkalihydroxyd.

4. Die Ausbeute bei allen Hydroxyden ist eine sehr vollkommene und nahezu gleichmäfsige. Nur die Löslichkeit derselben in Wasser setzt die Schranke.

Im folgenden seien die Erscheinungen vorläufig beschrieben.

#### **Gruppe I. Alkalimetalle und Verwandte.**

(Li, Na, K, Rb, Cs fallen fort.)

**Kupfer**, als Anode in Chlorkaliumlösung, bildet beim Umrühren einen prachtvoll gelbroten Kupferhydroxydulniederschlag. Als Anode in Kaliumnitratlösung bildet das Kupfer beim Umrühren den bekannten schönen blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd.

Es ist bemerkenswert, daß das Chlorion gegen eine Kupferanode einwertige Kupferionen erzeugt, während das Salpetersäureion, wohl vermöge seiner oxydierenden Wirkung, Oxydsalz bildet.

**Silber.** Kaliumchloridlösung ist nicht verwendbar. In Kaliumnitratlösung als Anode unter Umrühren bildet Silber sofort einen schwarzen Niederschlag von Silberoxyd. Diese Methode, Silberoxyd darzustellen, dürfte sich als ungemein vorteilhaft erweisen.

#### **Gruppe II. Alkalierdmetalle und Verwandte.**

**Magnesium** giebt als Anode in Alkalisalzlösung einen dicken, weißen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd.

**Zink** verhält sich ebenso, man kann auf diese Weise mit Leichtigkeit große Mengen ganz reines Zinkhydroxyd erhalten, die Abscheidung ist infolge der Abwesenheit von KOH in keiner Weise behindert.

**Cadmium** auf ganz dieselbe Weise behandelt, bildet einen weißen Niederschlag von Cadmiumhydroxyd, der sich ebenfalls zur präparativen Darstellung dieser Verbindung eignet.

**Quecksilber.** Es ist mir bisher nur gelungen Quecksilberoxydul elektrolytisch darzustellen, nicht aber Oxyd. In Kaliumchloridlösung erhält man keinen Niederschlag. Dieses deutet darauf, daß sich Kalomel und nicht Sublimat bildet. Auch in  $\text{KNO}_3$ -Lösung als Anode giebt Quecksilber einen schwarzen Niederschlag, nicht aber einen roten.

#### **Gruppe III. Erden.**

**Aluminium** als Anode in Chlorkalium bildet Aluminiumhydroxyd, die Abscheidung desselben ist in keiner Weise behindert, da sich kein Alkali in der Lösung befindet.

**Thallium.** Das Verhalten des Tl als Anode in Kalium-Nitrat- und -Sulfatlösung bedarf noch näherer Untersuchung. Das Thallium überzieht sich mit einer schwarzen Haut, die aus Suboxyd bestehen könnte. In der Flüssigkeit entsteht nach und nach ein brauner Niederschlag, der wohl Thalliumhydroxyd ist.

#### **Gruppe IV.**

**Zinn** liefert als Anode in Alkalichlorid, ebenso wie in Alkali-Sulfat oder -Nitrat merkwürdigerweise stets Zinnsäure, niemals Zinnoxydul. Es interessierte mich zu erfahren, ob die weiße Fällung Ortho- oder Metazinnsäure ist. Die Reaktionen ergeben Orthozinnsäure.

Metazinnsäure ist bekanntlich sehr leicht rein zu erhalten durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure. Orthozinnsäure war aber bisher schwierig herzustellen. Stellte man sie durch Fällung einer frisch bereiteten Lösung<sup>1</sup> von Zinntetrachlorid oder Zinntetrabromid dar, so tritt der störende Umstand ein, daß sie im Überschufs von Kali leicht löslich ist und eine genaue Ausfällung nicht stattfindet. Der Niederschlag ist ferner alkalihaltig und die Entfernung desselben durch Auswaschen ist schwierig. Dauert diese zu lange, so ist das Alkali zwar allmählich entfernt, aber die Zinnsäure fängt an sich in Metazinnsäure umzuwandeln. Die vorstehend beschriebene elektrochemische Methode bietet nun den Weg, auch die Orthozinnsäure ganz rein darzustellen, da die Fällung ohne Anwendung von Alkalihydroxyd geschieht, das Alkalisalz sich aber jedenfalls leichter auswaschen läßt als das Alkalihydroxyd.

Blei als Anode in Kaliumnitratlösung unter Umrühren der Flüssigkeit elektrolysiert, bildet einen weißen Niederschlag von Bleihydroxyd, dessen Abscheidung auf diesem Wege vor der Fällung durch Natron- oder Kalihydroxyd den Vorzug verdient, weil kein Alkalihydroxyd anwesend ist, in welchem sich Bleihydroxyd leicht auflöst.

#### Gruppe V.

Antimon und Wismut geben auf diese Weise die Hydroxyde nicht. Antimon reagiert als Anode in Kaliumchloridlösung, wie es scheint, überhaupt nicht mit Chlorionen, in Kaliumnitrat überzieht es sich mit einer grauen Haut. Ebenso überzieht sich Wismut in diesen beiden Lösungen mit einer grauen Haut. Dies Verhalten hängt wohl damit zusammen, daß beide Elemente in neutraler Lösung leicht unlösliche Oxychloride bilden. Würde man die Lösungen ansäuern können, so würden die Metalle in Lösung gehen, aber dann würden die Hydroxyde nicht ausfallen.

#### Gruppe VII.

Mangan bildet als Anode in Kaliumchlorid einen Niederschlag von Manganhydroxyd, der sich an der Luft bald bräunt. Ähnlich verhält sich Ferromangan.

#### Gruppe VIII.

Eisen. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Eisens als Anode bei der Elektrolyse von Alkalisalzen. In Alkalichlorid und

<sup>1</sup> Vergl. RICHARD LORENZ, *Diese Zeitschr.* 9, 369.



Alkalisulfat bildet es glatt den grünlich weissen Niederschlag von Eisenhydroxydul. Elektrolysiert man aber in Kaliumnitratlösung, so entsteht der braunrote Niederschlag des Ferrihydroxyd.

**Nickel** geht in Kaliumnitrat sehr schwierig in Lösung und es bildet sich demgemäss auch nur wenig Hydroxyd. Es scheint sich Nickelsuperoxyd abzuscheiden. Das Nickel überzieht sich mit einer schwarzen Schicht. Sehr leicht und glatt vollzieht sich die Reaktion in Kaliumchloridlösung, man erhält so den grünen Niederschlag des Hydroxyds leicht in grössten Quantitäten.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen ist die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen elektrochemischen Methode zur Darstellung von unlöslichen Metallhydroxyden zur Genüge erwiesen. Die Niederschläge entstehen aus neutraler Lösung, weder ein Mangel an Alkali noch ein Überschufs kann daher einen störenden Einfluss ausüben.

Wenn es sich um technische Gewinnung von Hydroxyden handelt, wird sie eher zum Ziele führen als andere und lohnend sein, wenn das Metall billig und rein ist.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1896.

## Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallsulfiden auf elektrochemischem Wege.

Von

RICHARD LORENZ.

In ähnlicher Weise, wie ich eine allgemeine Methode zur Darstellung der Hydroxyde auf elektrochemischem Wege angegeben habe,<sup>1</sup> lassen sich die Schwefelverbindungen der Metalle darstellen, und es hat auch hier die Anwendung der elektrochemischen Methode Vorteile vor der chemischen Methode voraus. Während man in letzterem Falle davon abhängig ist, ob eine Lösung sauer, neutral oder alkalisch ist, kann man auf elektrochemischem Wege ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali, jedes Schwefelmetall aus neutraler Lösung fällen, wenn es in Wasser unlöslich ist.

Zur Ausführung des Versuches wählt man eine Kathode von stangenförmigem Schwefelkupfer (käuflich bei E. MERCK in Darmstadt) und eine Anode desjenigen Metalles, dessen Schwefelmetall dargestellt werden soll. Das Schwefelkupfer wird mit einem Seidenlappen umwickelt, da eine Zerstäubung der Elektrode während der Elektrolyse eintritt. Als Elektrolyt dient Alkali-Chlorid, -Nitrat oder -Sulfat.

Die folgenden Versuche mögen angeführt sein.

**Kupfer** als Anode gegen eine Schwefelkupferkathode liefert sowohl aus Kaliumnitrat-, wie aus Kaliumchloridlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer.

**Silber** liefert in gleicher Weise aus Kaliumnitratlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

**Kadmium** bildet einen gelben Niederschlag von Schwefelkadmium.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 12. 436.

**Zinn** liefert im Gegensatz zu seiner elektrochemischen Fällung als Hydroxyd hier immer das Sulfür. Sowohl aus Kaliumchlorid-, wie aus Kaliumnitratlösung entsteht ein schwarzer Niederschlag.

**Blei** bildet aus Kaliumnitratlösung gefällt schwarzes Schwefelblei.

**Eisen** liefert aus Kaliumchloridlösung einen schwarzen Niederschlag von Ferrosulfid, und ebenso erscheint bei

**Nickel** als Anode in Kaliumchloridlösung gegen eine Kathode von Schwefelkupfer ein schwarzer Niederschlag von Nickelsulfür.

Es ist selbstverständlich, daß diese Reaktion sich auch zur Darstellung verschiedener anderer Sulfide verwenden läßt, sowie daß sie überhaupt noch mannigfacher Erweiterung fähig sein wird. Insbesondere wird das Verhalten anderer Sulfide als Kathode hierbei zu betrachten sein. Ganz besonders wichtig würde sich aber die Ausgestaltung des hier gegebenen Prinzips auf die elektrolytische Fällung von Schwefelmetallen aus wässerigen Lösungen unter Anwendung der Sulfidkathode, gestalten, wenn es gelänge, die an der Anode auftretenden Ionen zu binden. Man würde so zu einer elektrolytischen Methode gelangen, den lästigen Schwefelwasserstoff im chemischen Laboratorium zu ersetzen.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1896.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1896.

## Über einige Metallverbindungen der Triphosphorsäure.

Von

MARTIN STANGE.

Es gelang SCHWARZ<sup>1</sup> durch Vereinigen von Meta- und Pyrophosphat, unter geeigneten Bedingungen, eine Schmelze zu bekommen, welche beim Auflösen in Wasser und Verdunsten ein einheitlich krystallisierendes Natriumsalz  $\text{Na}_6\text{P}_3\text{O}_{20} + 8 \text{aq}$  ergab.

Dieses Salz liefert beim Behandeln mit Co-, Ni- und Zn-Salzen einige krystallinische Verbindungen, z. B.  $\text{CoNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12 \text{aq}$ ,  $\text{Zn}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10} + 9\frac{1}{3} \text{aq}$ , und wurde aus diesem Grunde von SCHWARZ als die Natriumverbindung der „Triphosphorsäure“ hingestellt. Auch eine Einverleibung in ein System wurde versucht, und zwar legt SCHWARZ, da die anderen Schemata in diesem Falle versagen, die Reihe der Polymetaphosphorsäuren zu Grunde und erhält aus ihnen durch Addition von je 1 Molekül Wasser eine entsprechende Phosphorsäure wie folgt:

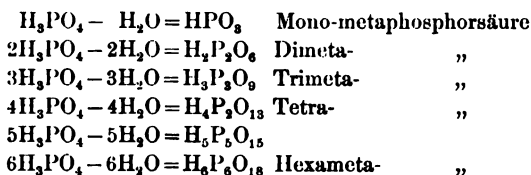
Mono-metaphosphorsäure	$\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$
Di- „	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Tri- „	$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Tetra- „	$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{15}$
[Penta]- „	$\text{H}_5\text{P}_5\text{O}_{15} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_7\text{P}_5\text{O}_{18}$
Hexa- „	$\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$

Wie man sieht, bieten sich hinsichtlich der Gruppierung keine Unzuträglichkeiten mehr, nur zeigt die Reihe, wenn man direkt die Metaphosphorsäuren mit herbeiziehen will, drei neue Glieder, die Pentametaphosphorsäure, die Penta- und Hexaphosphorsäure, welche vorläufig nur in der Theorie bestehen. Ich möchte deshalb, um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, eine Absonderung der Polymetaphosphorsäuren von den anderen vorschlagen. Zu

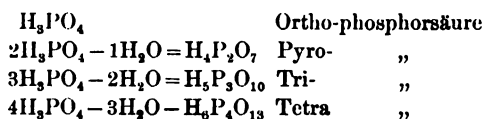
<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 249.

diesem Zwecke wird die wasserstoffreichste Verbindung, die Orthophosphorsäure, beiden Reihen zu Grunde gelegt und man erhält aus ihr durch partielle Wasserentziehung:

a. Reihe der Metaphosphorsäuren:



b. Reihe der übrigen Phosphorsäuren:

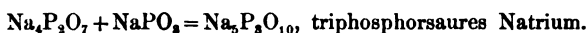


Es besitzt diese Art der Anordnung auch in experimenteller Hinsicht eine gewisse Berechtigung, da alle Phosphorsäuren aus dem Orthophosphat zu erhalten sind und wiederum durch Wasseraufnahme in solches übergehen können.

**Triphosphorsaures Natrium.**

Dasselbe wird nach SCHWARZ erhalten, indem man 100 Teile wasserfreies pyrophosphorsaures Natrium mit 50—55 Teilen Metaphosphat zusammenschmilzt.

Der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung:



Das Salz bildet rektanguläre Blättchen, reagiert schwach alkalisch und zerfällt beim Kochen seiner wässrigen Lösung vollständig in seine Komponenten Pyro- und Metaphosphat. Zur Charakterisierung des triphosphorsauren Natriums führt SCHWARZ an:

„Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, welches die Triphosphorsäure von der Pyrophosphorsäure scharf trennt, besteht darin, daß erstere mit einem Überschufs einiger Schwermetalle, wie Co- und Ni-, Cu- und Zn-Sulfat nur in ganz konzentrierter, nicht aber in verdünnter Lösung Niederschläge bildet und in keinem Fall quantitativ ausfällt, während Pyrophosphorsäure mit einem Überschufs der genannten Reagentien auch aus verdünnten Lösungen quantitativ abgeschieden wird. Der Grund für diese Eigentümlichkeit der Triphosphorsäure liegt in der Bildung von Doppelsalzen,

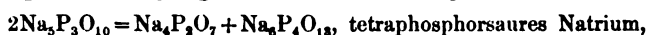
die sich nach einiger Zeit in schön ausgebildeten Krystallen ausscheiden.“

Nach genaueren Untersuchungen kam ich zu dem Resultat, daß diese Ausführungen nur zum Teil zutreffend sind, indem ich in allen Fällen einen bleibenden Niederschlag bekam, wenn eine gewisse Sättigungsphase zwischen Triphosphatlösung und Metallsalz erreicht war. Dieser amorphe Niederschlag löste sich in einigen Fällen — so beim Kobalt, Nickel und Aluminium — sowohl im überschüssigen Triphosphat, wie auch in der angewandten Metallsalzlösung, was von SCHWARZ wohl übersehen wurde.

Außerdem kann ein Vergleich der Erscheinungen beim Triphosphat mit den beim reinen Pyrophosphat beobachteten nur bedingten Wert für die Charakterisierung des ersteren haben, da die bei einer event. Zersetzung gleichzeitig mit auftretende Metaphosphorsäure die Erscheinungen erheblich modifiziert.

Als eine weitere Eigentümlichkeit wird von SCHWARZ einer merkwürdigen Umsetzung des Triphosphates mit Bleisalzen Erwähnung gethan, nämlich seines Zerfalls in Tetraphosphat. Die von ihm ausgeführten Analysen der Bleiverbindung lauten auf Bleitetraphosphat, welches übrigens auch schon von LÜBERT<sup>1</sup> als Umsetzungsprodukt gelegentlich der Darstellung hexametaphosphorsaurer Salze beschrieben wird.

Vergegenwärtigt man sich diesen Prozeß, so wird man finden, daß eine solche Zersetzung des Triphosphates eine Abspaltung von Pyrophosphat bedingt, gemäß der Gleichung:



eine Thatsache, welche ein auf Bleitetraphosphat lautendes Resultat, bei Totalfällung von triphosphorsauerm Natrium mit Blei, zur theoretischen Unmöglichkeit macht.

Das pyrophosphorsaure Blei ist unlöslich, und wenn obiger Zerfall in Erscheinung tritt, so lautet doch die Analyse, wenn das Bleitetraphosphat unlöslich ist, eher auf Triphosphat. Nimmt man aber an, daß das tetraphosphorsaure Blei zum Teil löslich in Wasser ist, oder, wie dies thatsächlich der Fall ist, mit dem metaphosphorsauren Blei, wenn man einen Zerfall nach dieser Richtung gelten läßt, so führt ein solcher Mangel an Bleimetaphosphat in dem Gemische in beiden Fällen das Resultat zum Pyrophosphat über, wie dies auch meine Analysen zeigten.

<sup>1</sup> LÜBERT, Inaug.-Diss. (Berlin 1893), S. 23.

Jedenfalls ist eine totale Zersetzung des Triphosphates zu verzeichnen, wie ich diese in etwas modifizierter Form auch bei einigen anderen Metallen, dem Cu und Ag, zu beobachten Gelegenheit hatte.

Diese Abweichung, sowie die leichte Zersetzlichkeit des Natriumsalzes in wässriger Lösung, führte zur Diskussion der Frage, ob in dem triphosphorsauren Natrium ein chemisches Individuum oder nicht vielleicht ein Doppelsalz von Natriumpyro- oder Metaphosphat zu suchen sei.

Wesentlich unterstützt wurde diese Annahme dadurch, daß ich gelegentlich meiner Untersuchungen das Kobalt-, Nickel- und in gewissem Maße auch das Mangansalz rein synthetisch aus den Lösungen der Komponenten Pyro-, Metaphosphat und Metalllösung ohne Anwendung von Wärme enthielt.

Faßt man diese Erörterungen mit den von SCHWARZ angegebenen Unterscheidungsmerkmalen zusammen, so sieht man, daß kein ausreichender Beweis für die Existenz der Triphosphorsäure erbracht war. Denn wenn Verbindungen, wie das Kobalttrinitrium-triphosphat ohne Steigerung der Temperatur aus neutralen und wenig gegen einander reaktionsfähigen Körpern entstehen, so wird man geneigt sein, das Produkt eher für ein Doppelsalz als für eine chemische Verbindung zu halten. Ebenfalls gegen die chemische Individualität der Triphosphorsäure sprach der Umstand, daß das Natriumsalz, welches doch viel basischer als alle anderen Derivate, und demzufolge auch beständiger sein sollte, gerade das Gegenteil zeigte, während Kobalt- und andere krystallisierte Salze durch konstanten Wassergehalt und Luftbeständigkeit hervortraten.

Für die Existenz dieser Säure ist vorzubringen:

1. Daß das Natriumsalz  $\text{Na}_6\text{P}_3\text{O}_{10} + 8\text{aq}$  nicht aus den Komponenten in wässriger Lösung entsteht.

2. Der Umstand, daß Triarsenide und Triantimonide existieren, welche ein analoges Verhalten um so mehr wahrscheinlich machen, als der Phosphor schon einen wesentlichen mehr metalloiden Charakter, und damit auch gröfsere Fähigkeit, Säuren zu bilden besitzt, als die ihm nahestehenden Elemente Antimon und Arsen, welche sich durch Sulfatbildung schon an die Metalle anschließen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, suchte ich nach prägnanten Unterscheidungsmerkmalen zwischen der Triphosphorsäure und den Componenten Pyro- und Metaphosphorsäure. In der That fand ich solche im Laufe meiner Untersuchungen, so daß ich die

Existenz der Triphosphorsäure aufser Zweifel gestellt zu haben hoffe.

Die Triphosphorsäure stellt hiernach eine unbeständige Säure dar, welche etwa die Acidität der Pyrophosphorsäure besitzt, da das vollständig gesättigte Natriumsalz  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 8\text{aq}$  alkalische Reaktion zeigt, ähnlich dem pyrophosphorsauren Natrium.

Sie zerfällt leicht in Pyro- und Metaphosphorsäure und es erstreckt sich diese Eigenschaft sogar auf ihre Verbindungen. Deshalb scheint die Reihe dieser Polyphosphorsäuren mit dem Tetraphosphat, welches ebenfalls leicht zersetzlich ist, geschlossen zu sein, weil bei weiterer Komplikation die Tendenz zum Zerfall noch gesteigert wird.

Was die Zersetzungserscheinung mit gewissen Schwermetallen anbelangt, so ist dieselbe vielleicht durch den saureren Charakter derselben hervorgerufen, denn von Mg bis etwa zum Cu existieren Triphosphate, von da ab — so beim Pb, Ag, welche stark saure Salze bilden, — ist ein Zerfall in Pyrophosphate zu verzeichnen.

Die Beständigkeit der Kobalt-, Nickel- etc. Salze beruht vielleicht auf ihrer Schwerlöslichkeit.

Das käufliche Phosphorsalz  $\text{NH}_4\text{HNaPO}_4 + 4\text{aq}$  ist zur Gewinnung des metaphosphorsauren Natriums nicht direkt zu verwenden, da eine geringe Menge Staub in Verbindung mit dem fast stets vorhandenen Überschufs an Phosphorsäure wegen der Bildung von Phosphorplatin beim Schmelzen den Tiegel korrodiert. Ich verwandte ein umkrystallisiertes Salz oder vorteilhaft auch saures Pyrophosphat.

Die Triphosphatschmelze mufs ca. 20 Minuten bis  $\frac{1}{2}$  Stunde auf Hellrotglut gehalten werden, sonst zerfällt der, anfangs schön krystallinische Regulus, nach dem Erkalten mit lautem Knalle in ein feines Pulver. Dieses erwärmt sich beim Lösen in Wasser und die Ausbeute an Triphosphat fällt infolge der Erhitzung, vielleicht aber auch wegen eines molekularen Zerfalles, erheblich niedriger aus.

Im allgemeinen fand ich, dafs sich mehr als 100 g Schmelze, selbst mit einem guten Gebläse, nicht auf einmal bewältigen lassen.

In der Folge verwandte ich auch zur Darstellung der Schmelze direkt krystallisiertes Pyrophosphat und ein reines Phosphorsalz im Verhältnisse 111.8 Pyrophosphat + 73.1 Phosphorsalz. Das Resultat ist genau dasselbe, nur der Weg einfacher, indem man sich verschiedene Manipulationen, wie das Pulverisieren des Metaphosphates, erspart.



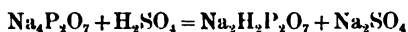
Die erhaltenen vierseitigen Blättchen zeigten die Zusammensetzung:



Eine acidimetrische Bestimmungsmethode gründet sich auf den Zerfall des Natronsalzes durch Säuren in Pyro- und Metaphosphat nach der Gleichung:



Ersteres wird nach der Gleichung:



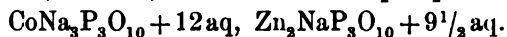
mit Methylorange als Indikator durch Schwefelsäure titriert.

Ich versuchte nun das Triphosphat erster Abscheidung umzukristallisieren, erhielt jedoch kein reineres Präparat, vielmehr machte sich ein Zerfall in Pyro- und Metaphosphat bemerkbar. Um ein chemisch reines Präparat zu bekommen, schlug ich mit Erfolg folgenden Weg ein: Die zu einem dicken Brei erstarrte Mutterlauge der Schmelze, welche viel überschüssiges Metaphosphat enthält, wird mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlemmt und auf ein gutwirkendes Saugfilter, oder besser auf porösen Thon gebracht.

Es resultiert ein feines Pulver, welches aus vierseitig rechteckigen Blättchen besteht und völlig frei von Metaphosphorsäure ist.

#### Zersetzungserscheinungen des triphosphorsauren Natriums.

Das triphosphorsaure Natrium zersetzt sich bei Einwirkung von Hitze, Säuren und Basen. In den ersten beiden Fällen konnte ich den, schon von SCHWARZ angegebenen Zerfall in Pyro- und Metaphosphat bestätigen, nicht hingegen die Umsetzung des Triphosphates mit Ammoniak, bei welcher Orthophosphat entstehen soll. Eine Probe Triphosphatlösung mit  $\text{NH}_3$  vom sp. Gew. 0.91 im Überschufs versetzt, ergab eine weiße Emulsion, welche nach der Entmischung ein am Boden des Gefäßes lagerndes Öl absetzt. Dieses bestand aus einer konz. Lösung von Metaphosphat. Letzteres für sich in gleicher Weise mit  $\text{NH}_3$  behandelt, gewährt genau denselben Anblick. Selbst nach dem Kochen konnte ich kein Orthophosphat nachweisen.

**Kobalt-, Nickel-, Zinksalze der Triphosphorsäure,**

In beiden Fällen deckten sich die Analysenresultate, welche ich erhielt, mit den bereits von SCHWARZ bekannt gegebenen. Nur hinsichtlich der Abscheidungsform war beim Kobalt eine Differenz zu verzeichnen, welche jedoch an der chemischen Zusammensetzung nichts ändert.

Während SCHWARZ das Kobalt- und Nickelsalz als erbsengroße Konglomerate nach einigen Tagen erhielt, bekam ich schon nach wenigen Minuten eine flockige, aus feinen homogenen Prismen bestehende Abscheidung, welche im Laufe eines Vormittags vollständig erfolgte, so daß, entsprechend der Schwerlöslichkeit des Salzes, die Mutterlauge kaum noch rötlich gefärbt erschien.

Zufällig gelang es mir, als ich ein etwas metaphosphorsaures Natrium enthaltendes Präparat zur Darstellung der Nickelverbindung verwandte, die von SCHWARZ beschriebene Form zu erhalten. Die Abscheidung nahm zwei Tage in Anspruch, die Mutterlauge blieb ziemlich stark gefärbt, und das Triphosphat vertrug unter diesen Bedingungen einen, das theoretische Maß ziemlich überschreitenden Überschuss an  $\text{NiSO}_4$ , ohne daß eine amorphe Fällung aufgetreten wäre. Diesem Umstande ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, daß das Ausbleiben eines Niederschlages bei Metallüberschuss behauptet wurde.

Die amorphe Ausscheidung, welche bei Verwendung eines reinen Triphosphates und überschüssigen Co resp.  $\text{NiSO}_4$  entstand, konnte nicht analysiert werden, da dieselbe von dem gleichzeitig mit auf tretenden  $\text{CoNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12\text{aq}$  nicht zu isolieren war.

Ganz analoge Erscheinungen bietet das Zink. Im allgemeinen dürften sich alle Triphosphate in einen der folgenden drei Typen unterordnen lassen:

- I.  $\text{R}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
  - II.  $\text{R}_2\text{NaP}_3\text{O}_{10}$
  - III.  $\text{RN}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$
- (R = zweiwertiges Metall).

Zu sämtlichen 3 Gruppen sind Repräsentanten gestellt, und zwar bemerkt man, daß die Krystallisationsfähigkeit von I. nach III. hin zunimmt.

Die amorphen Salze von I. dürften zum Teil Gemische von Pyro- und Metaphosphat darstellen.

Während zum Typus II nur das Zink und vielleicht auch ein Mangansalz zu stellen sind, bietet die Verbindungsform III. mehrere zum Teil sehr gut krystallisierte Glieder.

**Ferrottrinatriumtriphosphat,  $\text{FeNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 11\frac{1}{2} \text{ aq.}$**

Dieses Salz entsteht, wenn man eine Eisenoxydulsulfatlösung mit Natriumtriphosphat vermischt, bis ein schwacher weißgrauer Niederschlag entsteht. Dieser wird schnell abfiltriert und nimmt bei der Berührung mit Luft einen blauen Ton an, wahrscheinlich infolge der Bildung von Eisenoxyduloxyd-Phosphat. Auf 1 g krystallisiertes  $\text{FeSO}_4$  kommt 1.9 g Natriumtriphosphat. Aus der, durch fortschreitende Oxydation braun werdenden Lösung, scheidet sich ein weißes flockiges Produkt ab, welches unter dem Mikroskope betrachtet aus sehr feinen, homogenen Nadeln besteht und auf Thon gestrichen seidenglänzende, bei Luftabschlufs schneeweiß bleibende Massen bildet.

Dieses Salz, welches in trockenem Zustande fast ebenso beständig ist, wie MOHR's Salz, verändert sich, wenn feucht oder in Wasser suspendiert, sehr rasch durch Sauerstoffaufnahme. Man muß deshalb schnell arbeiten und namentlich das Endprodukt gut von der Mutterlauge zu befreien, am besten auf Thon in Wasserstoffatmosphäre.

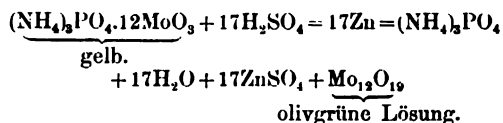
Von Wasser wird das Salz in geringem Maße aufgenommen; deshalb oxydiert sich in einer zu dünnen Lösung alles Triphosphat vor dem Auskrystallisieren zu einer braunen, beim Abdunsten syrupös werdenden Masse, welche wahrscheinlich ein oxydisches, basisches Salz darstellt. Dasselbe konnte nicht rein erhalten werden.

In Salpetersäure löst sich das Eisensalz zunächst klar auf, erstarrt aber, wenn die Lösung konzentriert genug, beim Anwärmen derselben, unter explosionsartiger Entwicklung von Stickoxyd, zu einer Gallerte, welche von Salpetersäure, selbst beim Kochen, nicht gelöst wird und aus Ferripyrophosphat besteht.

Beim Entwässern des Salzes, welches erst beim Erhitzen zum Schmelzen vollständig erfolgt, scheidet sich  $\text{FeO}$  ab, welches von Säuren nicht aufgelöst wird. Zur Wasserbestimmung wurden deshalb besondere Proben genommen. Ebenso wurde Fe getrennt durch Titration bestimmt.  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurde als Orthophosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt oder auch maßanalytisch nach einer Methode

von EMMERTON<sup>1</sup>, welche, was geringen Materialverbrauch und Genauigkeit anbelangt, die denkbar günstigsten Resultate liefert. Das derselben zu Grunde liegende Prinzip ist kurz folgendes:

Der gelbe Molybdatniederschlag  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  wird mit Schwefelsäure und Zink reduziert nach der Gleichung:



Letzteres, ein empirisch ermitteltes, aber konstant auftretendes Gemisch von Oxyden, färbt die Lösung tief olivgrün und wird durch Kaliumpermanganat bis zum völligen Verschwinden der Farbe zurücktitriert zu  $\text{MoO}_3$ . Den Indikator bildet die Titerflüssigkeit; der Prozess ist folgender:



Eine geeignete Titerflüssigkeit stellt man sich dar durch Lösen von 15.135 g  $\text{KMnO}_4$  in 1 Liter Wasser. 1 ccm indiziert 0.001 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Im Folgenden seien die Resultate der Analysen zusammengestellt.

#### I. $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmungen:

1. 0.4189 g ergaben Glühverlust 0.1445 g = 34.49 %  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0.4557 g „ „ 0.1605 g = 35.22 %  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. 0.4275 g „ „ 0.1510 g = 35.32 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### II. $\text{FeO}$ -Bestimmungen:

(Titer der Chamäleonlösung 0.005027 g  $\text{FeO}$  = 1 ccm.)

1. 0.5969 g verbrauchten 14.0 ccm = 0.07038 g  $\text{FeO}$  = 11.8 %  $\text{FeO}$ .
2. 0.4043 g „ „ 9.6 ccm = 0.04826 g  $\text{FeO}$  = 11.89 %  $\text{FeO}$ .
3. 0.6008 g „ „ 14.2 ccm = 0.07138 g  $\text{FeO}$  = 11.93 %  $\text{FeO}$ .
4. 0.3415 g „ „ 8.0 ccm = 0.04022 g  $\text{FeO}$  = 11.77 %  $\text{FeO}$ .
5. 0.2975 g „ „ 7.1 ccm = 0.03569 g  $\text{FeO}$  = 11.99 %  $\text{FeO}$ .
6. 0.4502 g „ „ 10.6 ccm = 0.05329 g  $\text{FeO}$  = 11.83 %  $\text{FeO}$ .

Probe in Wasserstoffatmosphäre getrocknet:

7. 0.3417 g verbrauchten 8.3 ccm = 0.0417 g  $\text{FeO}$  = 12.2 %  $\text{FeO}$ .

#### III. $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmungen:

1. 0.2975 g ergaben 0.1716 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 36.78 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
2. 0.4504 g „ 0.2587 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 36.63 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
3. Nach EMMERTON: (Titer des Kaliumpermanganats 1 ccm = 0.001 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  
0.2714 g verbrauchten 99.0 ccm = 36.47 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

<sup>1</sup> *The chemical Analysis of iron* by ANDREW ALEXANDER BLAIR.

IV. Na<sub>2</sub>O-Bestimmung:

0.5871 g lieferten 0.2107 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 15.67 % Na<sub>2</sub>O.

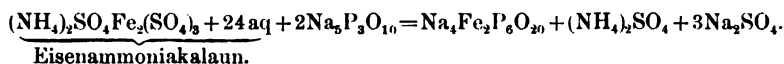
Theoretisch stellt sich die Zusammensetzung des Eisensalzes auf FeNa<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + 11½ aq berechnet zu:

FeO	= 12.32 %
Na <sub>2</sub> O	= 15.72 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	= 36.53 %
H <sub>2</sub> O	= 35.43 %

Von dem Eisenoxydsalze wandte ich mich dem Oxydsalze zu und versuchte ein hierher gehöriges Produkt abzuscheiden, jedoch ohne Erfolg. Stets bekam ich beim Einengen der Lösung des amorphen Niederschlages im Überschuss von Triphosphat eine durchscheinende Gallerte, welche sich in Wasser zum Teil löste und infolgedessen nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Wie es scheint, ist die reine Eisenoxydverbindung des Triphosphates in Wasser sehr leicht löslich und unterliegt demnach ebenso leicht einer Zersetzung wie das Natriumsalz.

Zur Darstellung verwandte ich Eisenammoniakalaun (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 24 aq, und zwar verlangten, wie spätere Versuche, deren Resultate ich schon hier hervorheben möchte, zeigten, 5 g Triphosphat 45.5 ccm einer 10 %-Lösung von krystallisiertem Eisenalaun bis zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlages.

Zieht man aus diesem Versuche das Facit und versucht auf den etwaigen Verlauf der Reaktion zu schießen, so kann man mit großer Annäherung an die Theorie, welche in nachstehendem Falle 45.86 ccm einer solchen Eisenlösung verlangen würde, folgende Gleichung aufstellen:



Beim Versetzen der in dieser Weise gesättigten, hellgelben Lösung mit Salpetersäure scheidet sich beim Erwärmen, langsam aber auch schon in der Kälte, unlösliches Ferripyrophosphat ab.

**Magnesiumtrinatriumtriphosphat, MgNa<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + 13 aq.**

Dieses Doppelsalz resultiert, wenn man zu einer Triphosphatlösung eine Auflösung von Chlormagnesium hinzufügt, bis ein geringer bleibender Niederschlag entstanden.

Letzterer wird schnell durch Zusatz von etwas Triphosphat vertrieben, da sehr bald die Abscheidung obiger Verbindung beginnt.

und man nicht Zeit hat, den Niederschlag von der Lösung zu trennen. Das Salz sondert sich für das unbewaffnete Auge in amorpher flockiger Form ab. Unter dem Mikroskope erkennt man jedoch äusserst feine Nadeln, welche mit denen des Ferrotrinitrium-triphosphates isomorph zu sein scheinen.

An der Luft ist die Verbindung nicht beständig, sie verliert Krystallwasser, zum Teil auch schon in verschlossener Flasche. In frischem Zustande ist die Farbe glänzend schneeweiss; ein atlasartiger Schimmer, welcher nadelförmige Abscheidungen zu begleiten pflegt, ist wegen der Feinheit der Kryställchen nicht zu erkennen. Beim Erhitzen bläht sich das Salz boraxähnlich auf und schmilzt bei Rotglut zu einem klaren, leicht in Säuren löslichen Glase.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge Salz geschmolzen, die Lösung des Geschmolzenen, nach Überführung der Phosphorsäure in die Orthoform tropfenweise mit Ammoniak versetzt, ein Teil der Phosphorsäure mit dem Magnesium abgeschieden und der Rest derselben mit dem Natrium in üblicher Weise bestimmt.

Die theoretische Zusammensetzung des Salzes, auf  $MgNa_3P_3O_{10} + 13 aq$  berechnet, giebt folgende Werte:

MgO	=	6.96 %
Na <sub>2</sub> O	=	16.04 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	=	36.70 %
H <sub>2</sub> O	=	40.30 %

Experimentell erhielt ich:

- I. 1.0000 g ergaben Glühverlust 0.3980 g = 39.80 % H<sub>2</sub>O  
 1.0000 g ergaben 0.2075 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 13.43 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 7.32 % MgO  
 Rest der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.3723 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 23.74 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  


---

 Sa. = 37.14 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

- II. 1.0000 g ergaben Glühverlust 0.3994 g = 39.94 % H<sub>2</sub>O.

Mg wurde nicht bestimmt, dagegen die Gesamtphosphorsäure in aliquoten Teilen zu 0.2 g kryst. Mg-Salz titriert (Titer 1 ccm = 0.000968 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

1. 0.2 g verbrauchten 75.9 ccm = 0.07347 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 36.73 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
2. 0.2 g „ 75.6 ccm = 0.07318 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 36.59 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
3. 0.2 g „ 76.0 ccm = 0.07376 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 36.88 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
4. 0.3 g „ 75.8 ccm = 0.07337 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 36.69 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### Mangantrinitriumtriphosphat, $MnNa_3P_3O_{10} + 12 aq$ .

Beim Vereinigen einer Mangansulfatlösung mit Triphosphat entsteht anfangs ein rötlicher Niederschlag, welcher sich im überschüssigen Natriumsalz zu einer rosagefärbten Flüssigkeit löst. Auf 1 g Natriumsalz kommt etwa 0.37 g kryst. Mangansulfat.

Nach ca. 5—10 Minuten beginnt die Abscheidung, welche nach einer Stunde beendet ist. Unter dem Mikroskope zeigt dieselbe feine Prismen mit rechtwinkliger Begrenzung.

Das Präparat wurde auf Thon gestrichen und bildete nach dem Trocknen ein schneeweisses, wolliges Konglomerat von Krystallen. In Wasser ist dieses Doppelsalz in geringem Mafse löslich; die wässerige beständige Lösung setzt nach langsamem Abdunsten Krystalle von makroskopischer Ausbildung ab.

Beim Entwässern bläht sich das Salz stark auf, verliert erst bei Rotglut alles Krystallwasser und schmilzt schliesslich zu einem farblosen Glase. Letzteres giebt erst nach langem Erhitzen, beim Abkühlen durch schwache Violettfärbung die Anwesenheit des Mangans zu erkennen.

Das geschmolzene Salz ist in Schwefelsäure leicht löslich.

Die Phosphorsäure wurde mit Molybdän als Orthosäure ausgefällt und aus dem Filtrat das Mn als Sulfid mit überschüssigem Schwefelammonium abgeschieden.

Ein Versuch, die Phosphorsäure durch Eisen abzuscheiden und nachher die anderen Bestandteile zu fällen, zeigte, dafs eine solche Trennungsmethode nicht quantitativ ist. In dem als Sulfid ausgefällten Mangan war stets, namentlich wenn eine gröfsere Menge desselben vorlag, eine Spur Phosphorsäure zu finden. Diese Eigenschaft äufserte sich in der Weise, dafs selbst nach langem Kochen keine Grünfärbung des Schwefelmangans eintrat.

Theoretisch verlangt die Formel  $\text{MnNa}_2\text{P}_2\text{O}_{10} + 12\text{a}_q$ :

MnO	=	11.97 %
Na <sub>2</sub> O	=	15.71 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	=	35.91 %
H <sub>2</sub> O	=	36.41 %

Die Analysen ergaben:

I. 0.6984 g, Verlust beim Glühen	0.2555 g = 36.58 %	H <sub>2</sub> O
0.1011 g MnS = 0.0825 g MnO	= 11.81 %	MnO
0.3871 g Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 35.35 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
II. 0.6570 g, Verlust beim Glühen	0.2377 g = 36.49 %	H <sub>2</sub> O
0.0942 g MnS = 0.0768 g MnO	= 11.69 %	MnO
0.3732 g Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	= 36.22 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

In der folgenden Analyse wurde Eisen zur Abscheidung der Phosphorsäure angewandt; das gefundene MnO entspricht zufällig ziemlich genau der Theorie, enthielt aber eine Spur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

III. 0.7221 g, Verlust beim Glühen	0.2631 g = 36.43 %	H <sub>2</sub> O
0.1051 g MnS = 0.0857 g MnO	= 11.87 %	MnO
0.2560 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.1118 g Na <sub>2</sub> O	= 15.48 %	Na <sub>2</sub> O

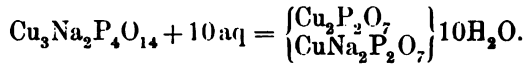
IV. 0.2014 g titriert auf  $P_2O_5$  verbrauchten

$$72.5 \text{ ccm (1 ccm} = 0.000998 \text{ g } P_2O_5) = 35.92 \% P_2O_5.$$

Auch der amorphe Niederschlag, welcher bei Anwendung von überschüssigem Mangansulfat zu erhalten ist, wurde von mir untersucht, jedoch läßt sich das Resultat nicht in eine bestimmte Formel kleiden.

Ich fand einen Gehalt an  $Na_2O$ . Die Zusammensetzung läßt auf eine Verbindung des Typus II, also  $Mn_2NaP_3O_{10}$  schliessen.

**Trikupfernatriumpyrophosphat,**



Behandelt man eine Lösung von triphosphorsaurem Natrium mit Kupfersulfat, bis sich ein bleibender Niederschlag einstellt, so trübt sich das Nitrat nach kurzer Zeit und scheidet nach ein paar Tagen ein krystallinisches Pulver ab. Dasselbe besitzt hellgrüne Farbe, welche bei längerem Aufbewahren allmählich fast in Weiss übergeht.

Nach dem Trocknen auf Thon bildet das Produkt ein sandiges Krystallmehl. In Wasser ist dasselbe absolut unlöslich. Beim Entwässern verändert es zu verschiedenen Malen die Farbe, es geht von blau durch grün zu gelbgrün über und sintert bei starkem Glühen nur etwas zusammen, ohne direkt zu schmelzen. Selbst nach starkem Erhitzen bleibt das Salz in  $HNO_3$  und in  $HCl$  löslich.

Das Cu wurde elektrolytisch niedergeschlagen,  $P_2O_5$  teils titriert, teils wie gewöhnlich bestimmt.

Die theoretische Zusammensetzung von  $Cu_3Na_2P_4O_{14} + 10aq$  stellt sich auf:

CuO	= 31.14 %
$Na_2O$	= 8.13 %
$P_2O_5$	= 37.18 %
$H_2O$	= 23.55 %

(Gefunden wurde:

I. 1.0000 g Substanz, Glühverlust	0.2355 g = 23.55 % $H_2O$ ,
0.2517 g Cu - 0.3153 g CuO	= 31.53 % CuO,
0.5830 g $Mg_2P_2O_7$	= 37.18 % $P_2O_5$ .

II. 1.0000 g Substanz, Glühverlust	0.2262 g = 22.62 % $H_2O$ ,
0.2524 g Cu = 0.3162 g CuO	= 31.62 % CuO.

Aliquote Teile des Filtrates zu 0.1 g auf  $P_2O_5$  titriert verbrauchten

0.1 g 38.5 ccm $KMnO_4$ -Lösung	= 37.25 % $P_2O_5$ ,
0.1 g 38.4 ccm	} tit. 1 ccm = 0.000968 g {
0.1 g 38.4 ccm	
	= 37.17 % $P_2O_5$ .



Wie aus der Zusammensetzung hervorgeht, ist bereits ein ähnliches Salz von FLEITMANN und HENNEBERG erhalten worden, dasselbe unterscheidet sich jedoch vom obigen Präparate durch einen bedeutend geringeren Krystallwassergehalt.

Die Forscher gingen vom Pyrophosphat aus, in dem sie eine heiße kochende Lösung desselben mit Kupfersulfat bis zur Sättigung versetzten und das blaue Filtrat sich abkühlen ließen. Das auf diesem Wege dargestellte Doppelsalz wurde von ihnen mit der Formel  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{P}_4\text{O}_{14} + 3\frac{1}{2}\text{aq}$  belegt.<sup>1</sup>

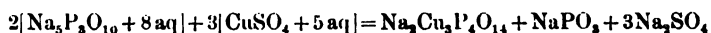
Da das von mir erhaltene Doppelsalz auf eine totale Zersetzung des Triphosphates schliessen liefs und als Pyrophosphat nur die Anwesenheit des einen Zersetzungsproduktes  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  markierte, so suchte ich, von diesem ausgehend, ein identisches Produkt zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Es wurden bei der Ausführung dieses Versuches genau dieselben Bedingungen innegehalten, als wie beim Triphosphat, so überliefs ich das blaue Filtrat ohne Anwendung von Wärme der freiwilligen Verdunstung. Statt des zu erwartenden Salzes ergab die Lösung, welche fast bis zur Trockene eingeeengt werden mußte, damit überhaupt etwas auskrystallisierte, ein Haufwerk von blauen Krystallen, welche in Wasser äußerst leicht löslich waren. Dieselben konnten demgemäß auch nicht von dem zugleich entstandenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrennt werden.

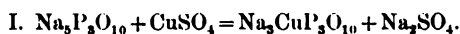
Ein zusammen mit dem Cu-Salze auftretender, spärlicher Niederschlag besafs andere Eigenschaften. Zum Zwecke der Untersuchung konnte selbst bei Anwendung großer Mengen beider Reagentien eine ausreichende Quantität desselben nicht erhalten werden.

Da ich somit zu einem negativen Resultat gelangt war, so nahm ich an, daß vielleicht ein intermediäres, kupferärmeres Doppelsalz, bei der Verwendung von Triphosphat, an dem Entstehen des eingangs beschriebenen Salzes beteiligt sei und versuchte dadurch, daß ich weniger Kupfersulfat hinzufügte, als zum Eintreten obiger Erscheinung bedingt ist, ein Zwischenprodukt zu fassen. In der That setzt die so behandelte Triphosphatlösung nach einiger Zeit ein konstant zusammengesetztes Doppelsalz von der Formel  $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12\text{aq}$  ab. Über die Eigenschaften etc. weiter unten. Nach diesem Resultate hätte man die Reaktionsgleichung:

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 65, 388 sq.



in zwei Phasen zu zergliedern:



2 g kristallisiertes Triphosphat erforderten bis zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlages 14.9 ccm einer Kupfersulfatlösung 1 : 10 (kryst. Salz), während unter gleichen Bedingungen die Theorie 14.5 ccm verlangt.

Vergleicht man mit diesen Doppelsalzen den von SCHWARZ bei Totalfällung erhaltenen amorphen Kupferniederschlag, welcher als Triphosphat hingestellt wurde, so wird man den Zweifel, dafs hier ein einheitliches Salz vorliegt, nicht unterdrücken können. Wenn eine kupferärmere Verbindung, wie  $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ , bei weiterer Zufuhr von Kupfer einen Zerfall des Triphosphates einleitet, so wird das kupferreichste Salz  $\text{Cu}_5\text{P}_6\text{O}_{20}$ , welches doch erst über Phase I und II als solches entstehen könnte, sicher zersetzt sein.

#### Cupritrinatriumtriphosphat, $\text{CuNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} + 12 \text{aq}$ .

Zur Darstellung vermischt man entsprechend der Theorie Lösungen von 1 g Triphosphat und 0.486 g  $\text{CuSO}_4$  (beides auf kryst. Salz berechnet). Nach 1—2 Tagen setzen sich wohl ausgeprägte, dünne Prismen von oft 1 cm Länge aus der Lösung, welche nicht zu dünn sein darf, ab.

Das Salz ist nur in beschränktem Mafse haltbar, nach circa 1—2 Monaten wird es unansehnlich, ballt sich zusammen und zerfließt allmählich zu einer blaugrünen teigartigen Masse. Die Farbe des frisch dargestellten Salzes ist glänzend blaugrün. Die Löslichkeit in Wasser ist nicht sehr groß. Beim Entwässern schmilzt es zunächst im eignen Krystallwasser, bläht sich bei weiterem Trocknen stark auf und schmilzt bei Rotglut zu einem, in der Hitze gelben, beim Abkühlen blaugrün werdenden Glase, welches ähnlich wie bei den anderen Triphosphaten von Säuren leicht in Lösung gebracht wird.

Die Untersuchung geschah genau wie bei der vorigen Verbindung und lieferte folgendes Resultat:

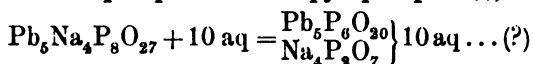
I.	1.0000 g — Glühverlust :	0.3563 g = 35.63 %	$\text{H}_2\text{O}$
	0.1067 g Cu =	0.1336 g CuO	= 13.36 % CuO
	0.5541 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$		= 35.44 % $\text{P}_2\text{O}_5$
II.	1.0000 g — Glühverlust :	0.3562 g = 35.62 %	$\text{H}_2\text{O}$
	0.1068 g Cu =	0.1337 g CuO	= 13.37 % CuO
	0.5535 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$		= 35.43 % $\text{P}_2\text{O}_5$

III. 0.2 g auf $P_2O_5$ titriert verbrauchten 73.1 ccm (1 ccm = 0.000968 g $P_2O_5$ )	= 35.41 % $P_2O_5$
IV. 0.2 g do. verbrauchten 73.3 ccm	= 35.48 % $P_2O_5$

Theorie ( $CuNa_3P_3O_{10} + 12 aq$ ):

$H_2O$	= 35.97 %
$CuO$	= 13.20 %
$P_2O_5$	= 35.48 %
$Na_2O$	= 15.35 %

**Bleitriphosphat-Natriumpyrophosphat (?),**



Dieses Doppelsalz entstand, indem zu einer Triphosphatlösung so lange eine keine freie Säure enthaltende Bleinitratlösung hineingegossen wurde, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfing. Derselbe wird durch ein paar Tropfen Triphosphatlösung entfernt, da er äußerst schlecht filtrierbar ist.

Aus dem Filtrat schießt das Doppelsalz zu kleinen Würzchen an. Die Krystallform ist undeutlich. Die Farbe schwach gelblich. Beim Entwässern schmilzt das Salz zu einem farblosen, durchsichtigen Glase, welches in Salpetersäure ziemlich leicht löslich ist.

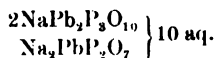
Zwecks Analyse wurde das Salz geschmolzen, die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure behandelt und die vom Blei getrennte Phosphorsäure titriert.

0.7581 g verloren beim Glühen 0.0963 g	= 9.15 % $H_2O$
0.7581 g ergaben 0.5768 g $PbSO_4$	= 55.98 % $PbO$
0.37905 g verbrauchten 107.2 ccm Kaliumpermanganat (1 ccm = 0.001006 g $P_2O_5$ )	= 28.45 % $P_2O_5$
$Na_2O$ aus der Differenz	= 6.42 %

Die Theorie erfordert für  $Pb_5Na_4P_8O_{27} + 10 aq$ :

$H_2O$	= 9.06 %
$PbO$	= 56.08 %
$P_2O_5$	= 28.10 %
$Na_2O$	= 6.76 %

Hinsichtlich der aufgelösten Formel oben möchte ich noch bemerken, daß dieselbe mit Vorbehalt aufgestellt ist. Vielleicht ist die Verteilung von Säuren und Basen noch etwas gleichmäßiger, etwa wie folgende Formulierung zeigt:



### Amorphes Bleisalz.

Bei der Anwendung von Bleiüberschufs bekam ich einen klebrigen Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, und zwar enthielt derselbe, wenn die angewandten Lösungen konzentriert waren, stets Natrium, welches selbst bei längerem Auswaschen nicht zu entfernen war.

Im allgemeinen fand ich, dafs die Resultate sich einem hypothetischen Bleitriphosphat näherten, wenn die Lösungen längere Zeit auf einander einwirkten. Eine verdünnte Lösung jedoch, welche mitsamt dem Niederschlage schnell auf Thon ausgegossen wurde, ergab ein etwas durch Metaphosphat verunreinigtes Bleipyrophosphat.

In dem Filtrate des Niederschlages, selbst wenn derselbe längere Zeit darin verweilt hatte, konnte in allen Fällen, neben dem überschüssigen Blei, auch noch Phosphorsäure nachgewiesen werden. Ausserdem lieferte eine gekochte und wieder abgekühlte Lösung von Triphosphat, welche also ein Gemisch von Pyro- und Metaphosphat im Verhältnis 1:1 dargestellt, ein fast gleiches Resultat. Es scheint demnach keinem Zweifel zu unterliegen, dafs bei Bleiüberschufs das gesamte Triphosphat zerstört wird, eine Thatsache, welche in dem oben beschriebenen Bleisalz, welches schon, obgleich noch natriumhaltig, eine Zersetzung der Triphosphorsäure erkennen läfst, eine Stütze findet.

Auch bei Verwendung von Bleiacetat erhielt ich ähnliche Resultate, in keinem Falle aber eine Spaltung zur Tetraphosphorsäure hin, wie dies von SCHWARZ behauptet wurde.

### Silbersalze der Triphosphorsäure, Trisilbernatriumpyrophosphat, $2[\text{Ag}_3\text{NaP}_3\text{O}_7] + \frac{1}{2}(\text{?})\text{aq.}$

Ein dem Blei in mancher Hinsicht ähnliches Verhalten bot das Silber, nur mit dem Unterschiede, dafs das natriumhaltige Salz, welches aus einer konz. Triphosphatlösung, bei tropfenweisem Einführen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber entsteht, ein komplizierteres Pyrophosphat darstellt.

Ein bestimmtes Individuum konnte nicht erhalten werden, selbst wenn ein grosser Überschufs von Natriumsalz in Anwendung kam, da zugleich entstehende geringe Mengen pyro- und metaphosphorsaurer Silbers die Resultate modifizierten.

Eine an einer Probe Triphosphat vorgenommene Partialfällung ergab als erste Probe ein etwas natronhaltiges Pyrophosphat; zum

Schluss aber, wenn die Fällung vervollständigt wurde, kam ein ziemlich reines Metaphosphat zur Abscheidung.

Nachdem ich auf diesem Wege keinen hinreichenden Aufschluss über die entstehenden Doppelsalze gewinnen konnte, versuchte ich, vom reinen Pyrophosphat ausgehend, ein hierher gehöriges Produkt zu isolieren.

Wie aus den Reaktionen des Silbers hervorging, war in diesem Falle ein völlig analoges Verhalten von Triphosphat und Pyrophosphat vorauszusetzen.

Der Versuch glückte besser. Eine kaltgesättigte Lösung von 20 g kryst. Natriumpyrophosphat wurde mit 50 ccm einer 2%igen Silbernitratlösung versetzt, allmählich unter stetem Schütteln und im Dunkeln, da ein Vorversuch zeigte, dass das entstehende Salz lichtempfindlich war.

Schon bei aufmerksamem Betrachten der Fällung, welche direkt nach den ersten Tropfen Silberlösung beginnt, gewann man den Eindruck, dass etwas anderes zur Abscheidung gelange als pyrophosphorsaures Silber.

Während dieses käsige, ähnlich dem Chlorsilber, ausfällt, entstand hier eine Trübung, welche beim Bewegen der Flüssigkeit seidenglänzende Schlieren zeigte. Das durch Auswaschen gereinigte, am Boden des Gefäßes lagernde, sehr feine weiße Krystallmehl wurde auf Thon getrocknet. Beim Entwässern verliert es wechselnde Mengen von  $H_2O$ , so dass dieses als unwesentlich wohl nicht zur Formel hinzuzuziehen ist.

Bei starkem Erhitzen schmilzt das Doppelsalz zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten citronengelb und krystallinisch erstarrt. Es hat sich also Orthophosphat gebildet und dieses Verhalten wird sofort erklärlich, wenn man die Formel des Salzes betrachtet.

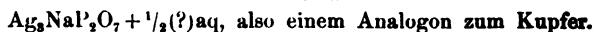
0.5493 g Substanz ergaben Glühverlust 0.0066 g	= 1.20 % $H_2O$
0.4455 g $AgCl = 0.3601$ g $Ag_2O$	= 66.55 % $Ag_2O$
0.27465 g verbrauchten 73.9 ccm $KMnO_4$	
(1 ccm = 0.001006 g $P_2O_5$ ) = 0.07434 g $P_2O_5$	= 27.07 %
Na <sub>2</sub> O als Differenz	6.17 %

Die Molekularverhältniszahlen ergaben:

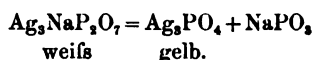
$$Ag_2O : Na_2O : P_2O_5 : H_2O = 0.283 : 0.099 : 0.191 : 0.07$$

$$= 3 : 1 : 2 : 0.8.$$

Hiernach berechnet sich die Formel auf



Der Zerfall beim Schmelzen läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Mit großer Wahrscheinlichkeit tritt dasselbe Salz auch beim Arbeiten mit Triphosphat in mehr oder weniger reiner Form auf.

**Einige Unterschiede zwischen der Triphosphorsäure und einem gleich zusammengesetzten Gemische aus Pyro- und Metaphosphat.**

Die amorphen Salze der Triphosphorsäure, welche kein Kriterium für den Charakter einer chemischen Verbindung in sich bergen, ebenso wie die krystallisierten Triphosphate, welche als Doppelsalze von Pyro- und Metaphosphorsäure auf Grund der aus den kombinierten Lösungen erhaltenen Co-, Ni-, Zn- und (Mn)-Salze gedeutet werden können, boten nicht viel, was sich zu einem Existenzbeweise der Triphosphorsäure verwenden liefs.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um der Erkenntnis der Triphosphorsäure näher zu rücken.

Da einige Metalle in einem Überschuß von Triphosphat unter Doppelsalzbildung löslich sind und nach einem gewissen Sättigungsverhältnis mit der Natriumsalzlösung einen bleibenden Niederschlag absetzen, so war hierin ein bequemes Mittel an die Hand gegeben, das Verhalten des Triphosphates mit dem eines gleich zusammengesetzten Gemenges  $\text{NaPO}_3$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke löste ich eine bestimmte Menge (50 g) Triphosphat in 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  auf und titrierte mit Metallsalzlösungen (1 : 1):

- a. 10 ccm = 1 g einer solchen Lösung unverändert,
- b. 10 ccm, nachdem durch Kochen und Ersetzen des verdampfenden Wassers aus der Triphosphatlösung eine solche von Pyro- und Metaphosphat im Verhältnis 1 : 1 hergestellt worden war.

In folgender Tabelle sind diejenigen Metalle, welche, mit Lösungen sub a und b behandelt, vollständige Analogie zeigten, der Übersicht halber fortgelassen (es sind dies Co, Ni, Zn) und nur solche Fälle aufgezählt, welche, nach obigen Richtungen behandelt, erhebliche Differenzen zeigen.

Die Zahlen beziehen sich auf krystallisierte Salze.

Verbrauchte Kubikcentimeter bis zum Eintreten eines bleibenden Niederschlages.

Titerflüssigkeit	Triphosphat	Meta- und Pyrophosphat 1 : 1
1 : 10	1 g	1 g
I. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2$ $\text{SO}_4 + 24 \text{ aq}$	47.5 ccm	44.5 ccm
II. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	23.3 ccm	21.0 ccm
III. $\text{MnSO}_4 + 4 \text{ aq}$	15.0 ccm	14.0 ccm
IV. $\left. \begin{array}{l} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\} 24 \text{ aq}$	a. 0.0 ccm b. 0.0 ccm	a. 1.8 ccm b. 1.9 ccm
V. $3\text{CdSO}_4 + 8 \text{ aq}$	19.5 ccm	17.1 ccm
VI. $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq}$	[3.0 ccm]	[2.8 ccm]
[VII. $\text{Ag}(\text{NO}_3)$	[3—4 Tropfen]	[3—4 Tropfen]

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bietet namentlich das Chrom, welches als Triphosphat kein Doppelsalz zu bilden scheint, ein scharfes Unterscheidungsmerkmal. Die Lösung im Gemische der Phosphorsalze ist grün, der entstehende Niederschlag ebenfalls.

Beim Mangan wurde sub b das Auftreten eines amorphen Niederschlages beobachtet, während dasselbe sub a in gleicher Weise behandelt, Prismen von Triphosphat ergab. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen fanden sich auch in b schöne aber spärliche Krystalle des Mangantriphosphates neben dem amorphen Produkt.

Der mit Kupfer beim Stehen erzeugte Niederschlag aus Lösung a ist dunkler als der aus Lösung b erhaltene.

Einen sehr bemerkenswerten Unterschied, sowohl hinsichtlich der Sättigungszahlen wie der Abscheidungsprodukte zeigte das Cadmium: aus der Triphosphatlösung schied sich nichts ab, aus der gekochten nach kurzer Zeit ein Haufwerk kleiner Krystalle. Zieht man aus diesen Resultaten die Summe, so sieht man, daß die aufgefundenen Unterschiede die Triphosphorsäure zweifellos als chemische Verbindung hinstellen.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1896.

## Referate.

---

### Fortschritte der Elektrochemie

während des Zeitraumes: Juli 1895 bis April 1896.

Bearbeitet von RICHARD ABEGG.

#### I. Stromerzeuger.

MAURI (*R. Ist. Lombard.* 16./5. 1895) unterzog das CLARK-Element mit  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  einer genauen Untersuchung und fand den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft zu 0.00105. Merkuroacetat an Stelle von Sulfat ergab keine merkbare Änderung.

Eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft von sogen. Chromsäureelementen erzielte MORRISOT (*L'Industr. électr.* 1895, 367) dadurch, daß er die Zink-Elektrode in Natronhydrat (statt Säure) stellt, die dann natürlich durch ein Diaphragma von der Chromsäuremischung an der Kohle-Elektrode geschieden werden muß. Seine Vorschrift verlangt folgenden Aufbau: Das Zink befindet sich mit Natronlauge (spez. Gew. 1.25) in einer Thonzelle, diese in einer zweiten mit Lauge vom spez. Gew. 1.05, und schließlich außerhalb dieser Zelle die Kohle-Elektrode in einer Lösung von 3 Raumteilen kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung mit 1 Raumteil  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die mittlere Lauge (1.05) muß der beiderseitigen Diffusion wegen öfters erneuert werden. Bei einem inneren Widerstand von ca. 0.8 Ohm war die elektromotorische Kraft dieses Elements 2.4 Volt.

SKINNER berichtet über ein höchst wunderbares Element aus Zinn und Platin in Chromchloridlösung (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 102), welches ohne Stromabgabe gemessen bei allen Temperaturen ca.  $\frac{1}{2}$  Volt liefert, jedoch bei niedriger Temperatur wegen starker Polarisation gar keinen Strom erzeugt. Bei hoher Temperatur soll die Zinn-Elektrode in Lösung gehen, dagegen bei gewöhnlicher sich wieder abscheiden. Wenn diese Vorgänge tatsächlich stattfänden und stromerzeugend wirkten, so sollte die elektromotorische Kraft bei hoher und tiefer Temperatur entgegengesetzt gerichtet sein, wovon jedoch Verf. nichts bemerkt! Auch die „Erklärung“ des Verhaltens dieser Zelle aus der angeblichen Eigenschaft des  $\text{CrCl}_3$  in der Kälte nur  $\frac{2}{3}$ , bei 100° aber alles Cl als Ion zu dissoziieren, erscheint nicht dazu angethan, die Wirkungsweise dieser Zelle plausibel zu machen.

#### II. Elektrolyse.

Die Strommessung mittels der elektrolytischen Abscheidung des Silbers ergibt nach MYERS (*Wied. Ann.* 55, 288) etwas verschiedene Werte, wenn die



Silberlösung in Luft, Vakuo, oder anderen Gasen sich befindet. Am grüsten ist die abgeschiedene Silbermenge im Vakuum, dann folgt Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Kohlensäure. Die Differenz zwischen Vakuum und Luft beträgt ca. 0.1%, zwischen Luft und den übrigen sind die Unterschiede ca. 0.05%. Die Widerstände der Silberlösungen ergaben sich als genau gleich in allen verschiedenen Gasen. Ein an der Anode sich bildender schwarzer Ansatz ergab bei der Analyse 87.3% Ag, während  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  87.1% verlangt, als welches es somit angesprochen wird.

Derselbe konstatiert (*Wied. Ann.* 55, 297), daß auch strömende Reibungselektrizität, die in ungefährender Intensität von  $3 \times 10^{-4}$  Amp. vermittelt einer 20plattigen Töplermaschine mit Wassermotorantrieb erzeugt wird, bei Versuchsdauer von 6—8 Stunden mit großer Genauigkeit (bis 0.1%!) das elektrochemische Äquivalent des FARADAY'schen Gesetzes zur Abscheidung bringen.

Eine unter Umständen recht brauchbare Stromverzweigung für elektrolytische Zwecke schlagen LÖB und KAUFFMANN (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 341) vor, indem die zwei Elektroden eines elektrolytischen Troges noch durch eine Brücke aus Widerstandskästen verbunden werden. Zwischen diesen beiden führt ein Kontakt zu einer dritten Elektrode zwischen den beiden ersteren. Dieser dritten, dem „Mittelleiter“, kann offenbar durch Variieren der Rheostaten auf beiden Seiten jede beliebige Potentialdifferenz unterhalb derjenigen der äußeren Elektroden erteilt werden, so daß er als zweite Kathode oder Anode mit beliebig geringerer Spannung fungieren kann. Auf diese Weise durchzuführende gleichzeitige getrennte Abscheidungen verschiedener Metalle werden in Aussicht gestellt. Ist der Mittelleiter stromlos, so wird er durch den Strom zwischen den Außenelektroden beiderseitig entgegengesetzt polarisiert, soweit der Strom nicht elektrolytische Umwege um den Mittelleiter wählen kann.

Über die Anwendung elektrolytischer Verfahren in der Metallurgie giebt BORCHERS (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 368) eine interessante Übersicht mit Tabellen, welche die ausgedehnte Anwendung der Elektrolyse in der Technik zeigt. Von den gewöhnlichen Metallen ist nur noch beim Quecksilber bisher kein elektrolytischer Prozeß in Anwendung.

Gold entzieht KEUDELL (Engl. Pat. 8536) aus Goldcyanidlösungen mit Zinkamalgame und entfernt das darin bleibende Zink, indem das Amalgam als Anode in Schwefelsäure benutzt wird.

Um Gold in Kaliumcyanidlösungen aufzulösen hat die chemische Fabrik SCHERING-Berlin (D.R.P. 85239) sich die Verwendung von Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel schützen lassen, welches anderen Oxydationsmitteln gegenüber stärker lösend wirkt, dagegen das KCN gar nicht zerstört. Die zahlenmäßigen Belege lassen beide Vorzüge deutlichst erkennen. Ähnlich wirken organische Nitro- und Nitroverbindungen.

Die elektrolytische Abscheidung von Gold fast ohne Kupfer und Eisen führt A. v. SIEMENS (Engl. Pat. 14402) mit einer Spannung von 1.2—1.4 Volt und 12 Amp. pro Quadratmeter Stromdichte aus.

Die Platinierung von Platin-Elektroden unter Umgehung der teuren Platinchloridlösung führt CARHART (*El. World* 26, 551) in der Weise aus, daß er die Pt-Elektroden in  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung bei sehr dichtem Strom mit Zink überzieht, welches sich beim Stehenlassen ohne Strom in der Lösung innerhalb 24 Stunden

wieder herauslöst und zwar so, daß die Oberflächen in Form von Platinschwarz zurückbleiben sollen.

Zur Herstellung von reinem Eisen empfehlen HICKS und O'SHEA (*Electrician* [1895, Nr. 910], S. 843) als Elektrolyten neutrale oxydfreie Lösungen von  $\text{FeCl}_2$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl}$ , in denen als Kathode völlig im Elektrolyten befindliches Kupfer benutzt wird. Die Eisenanode wird wegen daraus beim Lösen entstehender Kohle und Schwefelsäure in eine Thonzelle eingeschlossen und diese Flüssigkeit öfters erneuert. Als Stromspannung soll ca. 0.7 Volt und als Stromdichte etwa 0.2 Amp. pro  $\text{dm}^2$  zur Verwendung kommen.

Zur Gewinnung reinen, namentlich von Eisen und Kupfer freien Nickels werden die rohen Erze als Anoden benutzt, wobei sie in Lösung gehen. Ehe jedoch an der Kathode die Ausfällung vorgenommen wird, leitet man die Lauge, nachdem man durch Eisen das Kupfer ausgefällt hat, durch elektrolytische Tröge mit unlöslichen Anoden, an welchen der elektrolytische Sauerstoff die Ferrosalze in unlösliche basische Ferrisalze verwandelt, die nunmehr ausfallen. Die reduzierende Wirkung der Kathoden in diesen Oxydationszellen vermeidet man durch Diaphragmen, so daß die Laugen nur in den Anodenraum gelangen. Die vom Eisenschlamm befreite Nickellauge wird dann durch die Kathodenräume zur Abscheidung des reinen Nickels geleitet.

Elektrolytische Fällung von Zink aus sorgfältig gereinigter Zinksulfatlösung ergibt nach MYLIUS und FROMM (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1563) ein schwammförmiges sehr reines Zink von mindestens 99.99%. Die Lauge kann auf verschiedene Weise von fremden Metallen gereinigt werden, u. a. durch Elektrolyse zwischen Platin-Elektroden mit schwachen Strömen, wodurch Pb, Cd, Fe, Cu ausgeschieden werden. Die Schwammigkeit des Zinkniederschlags scheint wesentlich durch Gegenwart von Oxydationsmitteln bedingt und kann durch deren Zusatz mit Sicherheit auch dann erreicht werden, wenn ohne solche ein glatter kompakter Niederschlag erfolgen würde.

Die elektrolytische Gewinnung von Magnesium erfolgt nach OETTEL (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 394) aus geschmolzenem Karnallit  $\text{KMgCl}_2$ , wobei jede Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden muß (vgl. LORENZ, *Diese Zeitschr.* 10, 78) und die Gegenwart von  $\text{MgSO}_4$  zu vermeiden ist, welches  $\text{MgO}$  und  $\text{SO}_2$  bildet. Zum Zusammenfließen der Magnesiumkugeln ist ein Flußspatzzusatz sehr günstig. Das Sulfat kann durch Schmelzen mit Sägespähen, Zucker etc. zerstört und vom Oxyd die sulfatfreie Schmelze abgegossen werden. Die Stromausbeute ist 90–95%.

In Übereinstimmung mit früheren (1884) Versuchen von WARBURG und THEETMEIER konstatierte ROBERTS-AUSTEN (*Engineering* [1895], 59, 742), daß unter dem Einfluß eines Stromes Glas bei ca. 200° merklich leitend wird und Metallionen von einer Amalgamanode aus zu einer reinen Quecksilberkathode durchtreten läßt, falls die Metalle der Anode geringeres Atomvolum als das Alkalimetall des Glases besitzen. Zunächst gehen natürlich die Metalle der Anode ins Glas, und die des Glases in die Kathode, bis das Glas völlig von jenen durchsetzt ist. Edelmetalle vermögen zwar nicht aus der Anode durch das Glas zu gehen, doch dringen sie oberflächlich ein und geben zu schönen Erscheinungen Anlaß. Ob dies jedoch durch den Strom oder lediglich mechanisch bei den angewandten ziemlich hohen Temperaturen erfolgt, lassen die Versuche unentschieden.

Die Elektrolyse der Salzsäure zwecks Chlorgewinnung ergibt in verdünnten Lösungen viel Sauerstoff neben Chlor. Da NaCl nun durch Elektrolyse NaClO giebt, und dies mit Salzsäure Chlor entwickelt, setzen v. KNORRE und ПУЧКЕРТ (D.R.P. 83565) verdünnter Salzsäure Kochsalz zu und erhalten in der That viel bessere Chlorausbeuten. Metallechloride, die keine Hypochlorite bilden, wirken angeblich nicht im gleichen Sinne. Nach der Dissoziationstheorie erscheint dem Ref. die Annahme der intermediären Hypochloritbildung überflüssig, vielmehr wird die Chlorausbeute lediglich von der Konzentration der Chlorionen abhängen, die durch NaCl-Zusatz ebenso wie durch den von HCl (das heißt stärkere HCl-Lösung) erhöht wird. Schwach dissoziierte Chloride wie  $\text{CuCl}_2$ , deren Dissociation nach der Theorie der isohydrischen Lösungen durch HCl noch stark herabgedrückt wird, bewirken keine nennenswerte Zunahme der Chlorionenkonzentration und verbessern deshalb die Chlorausbeute auch nicht.

Gelegentlich von Untersuchungen über die elektrolytische Darstellung von chlorhaltigen Bleich- und Desinfektionsflüssigkeiten nach HERMITE (*Diese Zeitschr.* 11, 63) findet SCHOOP (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 209, 227), daß die verdünnten elektrisch erzeugten Chlorlaugen beträchtlich wirksamer sind, als entsprechende Chlorkalklösungen. Mit Vorteil lassen sich  $\text{CaCl}_2$ - statt (wie HERMITE)  $\text{MgCl}_2$ -Laugen anwenden und die Spannung des elektrolysierenden Stromes von 6 auf 3 Volt reduzieren. Das Kathodenmaterial ist ohne Einfluß auf die Stromausbeute, dagegen sehr das der Anode: 10% Iridium enthaltendes Platin gab gute Resultate, Graphitanoden dagegen gaben viel geringere Ausbeute. Die Stromdichte wird am günstigsten klein gewählt, Zusatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  verringert ebenfalls die Chlorausbeute, wahrscheinlich wegen Chloratbildung (vgl. OETTEL, *Diese Zeitschr.* 11, 62).

SIEMENS und HALSKE (Wien) (*Leipz. Monatschr. f. Textilindustrie* 1895, Heft 9) konstruierten besondere Platinanoden zur Elektrolyse von Kochsalzlösungen behufs Gewinnung von Bleichflüssigkeit. Diese elektrolytisch erhaltenen Laugen erwiesen sich dem Licht gegenüber sowohl wie in Bezug auf Haltbarkeit entsprechend konzentrierten Chlorkalklösungen sehr merklich überlegen. Auch erscheint nach diesen Angaben die Bereitung elektrolytischer Bleichlaugen ökonomischer als die Verwendung von Chlorkalk.

ELBS (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 162, 245) beschreibt einen einfachen Vorlesungsversuch, um die Bildung von Überschwefelsäure und ihrem Kaliumsalz zu demonstrieren. Statt die Vermischung des Elektrolyten ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  spez. Gew. 1.4) durch Thonzelle zu verhindern, wird die Anode, an der die schwerere Flüssigkeit und die  $\text{S}_2\text{O}_8$ -Ionen entstehen, in den unteren, die Kathode an den oberen Teil des Troges plaziert und die Umrührung durch die von der Anode aufsteigenden Gasblasen durch ein zu deren Ableitung dienendes Rohr verhütet. Über die Bildungs- und Existenzbedingungen der Überschwefelsäure und ihrer Salze werden die (*Diese Zeitschr.* 11, 62 Ref.) Versuche erweitert. Es findet sich die interessante, aber noch unaufgeklärte Thatsache, daß bei gleichem Gehalt an  $\text{SO}_4$ -Ionen die Gegenwart auch nur geringer Mengen von Metallionen die Stromausbeute an Persulfat beträchtlich steigert. Außer Na, welches nur schwach wirkt, sind besonders K,  $\text{NH}_4$  und Al zu erwähnen. Einen gleichfalls ungeheuer steigenden Einfluß auf die Persulfatbildung zeigen selbst minimale Mengen von HCl, keinen merklichen  $\text{HNO}_3$ . Ebenfalls von großer Wichtigkeit

ist die Beschaffenheit der Platinanode: Platinierung, wenn sie auch noch kein sichtbares Platinmohr abgesetzt hat, vernag die Stromausbeute auf  $\frac{1}{3}$  und noch weiter zu reduzieren. Als praktisch bestes Ausgangsmaterial wird trotz anderweitiger Patente (*Diese Zeitschr.* 11, 62) das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zur Persulfatgewinnung auf elektrolytischem Wege erkannt.

Die Oxydations- resp. Reduktionswirkungen an den Elektroden bei elektrolytisch zersetztem Wasser werden namentlich in der organischen Chemie angewandt.

Z. B. erreicht LIEBMANN (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 497) auf diesem Wege eine quantitative Umwandlung von Hydrochinon in Chinhydron durch Oxydationswirkung. Diese Reaktion erfolgt sogar auch unter dem Einfluss von Wechselströmen, da das einmal durch Oxydation gebildete Chinhydron sich durch seine Unlöslichkeit der reduzierenden Wirkung des umkehrenden Stromes entzieht.

Eine Anzahl weiterer Oxydationen und Reduktionen auf elektrolytischem Wege mit organischen Verbindungen finden sich in den Untersuchungen von ELBS (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 522) und LÖB (ebendasselbst 529).

Die von SCHALL (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 475) untersuchte Elektrolyse von xanthogensaurem Kalium  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCSSK}$  liefert durch Zusammentritt von je zwei seiner Anionen die Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OCSS})_2$ , das elektrisch neutrale Aethyldioxydysulfokarbonat, ganz analog etwa der Bildung der Überschwefelsäure aus den zwei Anionen  $(\text{HSO}_4)_2$ .

Sehr interessant sind die Ergebnisse, die J. J. THOMSON bei der Elektrolyse der Gase erhalten zu haben angiebt (*Electrician* 35, 578, übersetzt *Elektrochem. Zeitschr.* 2, 278. 308). Andauernder Durchgang von Induktorientladungen erzeugt spektrale Verschiedenheiten in verdünntem HCl-Gas, das Kathodenlicht wird rot (H), das der Anode grün (Cl). Veränderung des Druckes soll Umkehrung der Verhältnisse herbeiführen. In verdünnten Wasserstoff eingeführtes Chlor soll zur Anode überführt werden, was durch das an dieser auftretende grüne Licht angezeigt wird. Beim Stromwechsel verschwindet es, um nach entsprechender Pause an der neuen Anode aufzutreten. Brom verhält sich Wasserstoff gegenüber, wie Chlor, diesem gegenüber jedoch wie Wasserstoff, scheint also + wie - Ladungen annehmen zu können. In verdünnter Luft geht Natriumdampf wie Wasserstoff zur Kathode. In Ammoniak ist das H-Spektrum nur an der Kathode, das N-Spektrum an beiden Elektroden vorhanden. In Chlorschwefel erscheint S als das negative, Cl als das positive Element. In organischen Verbindungen mit für Wasserstoff substituierten Cl-Atomen fungieren diese auch nicht als Anion, es tritt z. B. in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  kein Chlorspektrum an der Anode auf. Das sogenannte Kohlenoxydspektrum scheint positiv geladenen Kohlenstoffatomen, das sogen. Kerzenpektrum (Farbenband) negativ geladenen zuzukommen. Im Wasserstoffspektrum erscheint an der Kathode die grüne, an der Anode die blaue Linie bedeutend heller. Eine Andeutung von Polarisierung wird darin gefunden, dass z. B. in Chlorwasserstoff das grüne Cl-Licht an der Anode mit der Zeit schwächer wird, dagegen besonders stark im Moment des Polwechsels. Der Versuch einer Entmischung von unverbundenem Wasserstoff und Chlor von Atmosphärendruck unter dem Einflusse von auf 1200 Volt geladenen Elektroden, jedoch ohne Ent-

ladungen, mißlang. Eine anderweitige Bestätigung der auffallenden Resultate erscheint erwünscht.

Über die Natur der für die Elektrolyse so wichtigen Diaphragmen handelt eine Arbeit von OCHS (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 398). Theoretisch wie praktisch wären solche Diaphragmen von höchstem Werte, welche zwar den Strom völlig ungehindert durchtreten lassen, jedoch Diffusion unmöglich machen würden. Dünne Goldhäutchen, die nach ARONS und DANIEL ohne Widerstand, also ohne Polarisation den Strom leiten, zeigen jedoch nach LUGGIN (*Wied. Ann.* 56, 347) wie Verf. deutliche Polarisation, sofern die Leitung nicht durch die vorhandenen kleinen Löcher ging. Niederschlagsmembranen verhindern zwar die Diffusion, setzen jedoch der Leitung, also dem Durchgange der Ionen einen allzugroßen Widerstand entgegen. Nur genügend dünne Quecksilberhäutchen würden dem Ideal völlig entsprechen, indem sie zwar den geladenen Metallionen den Durchgang nicht gestatten, die entladene jedoch lösen und durch Diffusion auf die andere Seite transportieren. Solche Membranen sind jedoch bisher nicht realisiert.

### III. Leitfähigkeit und Dissoziation.

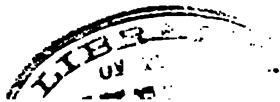
Das Problem, für die stark dissoziierten Elektrolyte das Gesetz der Abhängigkeit ihres Dissoziationsgrades von der Konzentration zu finden, gehört zu den brennendsten Tagesfragen der theoretischen Elektrochemie.

Als Beitrag hierzu hat zunächst RUDOLPHI (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 385) konstatiert, daß bei den starken Elektrolyten nicht, wie bei den schwachen, der Ausdruck  $\frac{a^2}{(1-a)^2v}$ , sondern  $\frac{a^2}{(1-a)v}$  eine gute Konstanz besitzt, die nur wenig mit wachsendem  $v$  ansteigt; ( $a$  = Dissoziationsgrad,  $v$  = Verdünnung in Litern pro Molekül des Elektrolyten). Dieser Formel scheint jedoch eine physikalische Bedeutung nicht zuzukommen.

Eine physikalisch einfach zu deutende, aber theoretisch anscheinend nicht ableitbare Formel findet VAN'T HOFF (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 300) in der Konstanz des Ausdruckes  $\frac{a^2}{(1-a)^2v}$ , welche unter Berücksichtigung, daß  $\frac{a}{v}$  die Konzentrationen  $C_j$  der Ionen,  $\frac{(1-a)}{v}$  die,  $C_s$ , des unzersetzten Salzes ist, auch  $\frac{C_j^2}{C_s^2} = \text{konst.}$  geschrieben werden kann. Der Anschluß an die experimentellen Resultate ist hierbei noch besser als bei dem RUDOLPHISCHEN Ausdruck vorhanden, wie die vergleichenden Tabellen lehren.

Durch eine kleine Umformung dieser VAN'T HOFF'schen Formel zeigt F. KOHLRAUSCH (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 662) schliesslich, indem  $\frac{C_j^2}{C_s^2} = \text{konst.}$

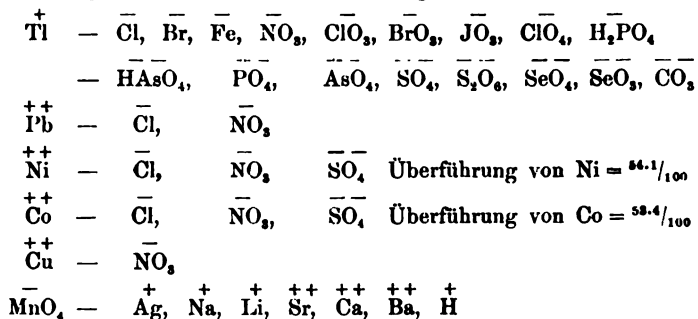
also  $\frac{C_j}{C_s} = \frac{\text{konst.}}{C_s^{1/2}} = \text{konst.} \cdot C_s^{-1/2}$  und  $C_s^{1/2}$  die lineare (statt pro Volum) Dichte der Moleküle,  $C_s^{-1/2}$  also ihr mittlerer Abstand ist, daß der Sinn der VAN'T HOFF'schen Formel Proportionalität zwischen dem Verhältnis dissoziierter und undissoziierter Moleküle einerseits und dem linearen Abstand letzterer andererseits ergibt. Dies theoretisch zu begründen, bleibt also noch weiterer Forschung vorbehalten.



Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit sehr schlechter Leiter mit Hilfe des NERNST'schen dielektrischen Apparates hat Frl. MALTEY (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 133) ausgearbeitet. Große Widerstände lassen sich nach der KOHLRAUSCH'schen Methode schlecht bestimmen, weil das Tonminimum im Telephon durch die Ungleichheit der elektrostatischen Kapazitäten und Selbstinduktionen der zu vergleichenden Widerstände unscharf wird. Der NERNST'sche Apparat (*Zeitschr. phys. Chem.* 14, 622) läßt die Messung von Leitfähigkeiten zu, indem die auf beiden Seiten der Brücke befindlichen variierbaren Kondensatoren zur Abgleichung der Kapazitäten benutzt werden und als Vergleichswiderstände nur elektrolytische (also selbstinduktionsfreie) aus Mannit, Borsäure und Chlorkalium gemischte (Magnaninlösung) ohne Temperaturveränderlichkeit zur Verwendung kommen. Widerstände von bestleitender Schwefelsäure bis zu reinem Wasser lassen sich so gleich gut und mit genügender Genauigkeit messen. Statt des Telephons ist auch die Verwendung eines HANKEL'schen Elektrometers möglich, dessen Goldblatt Verfasserin durch einen versilberten Quarzfaden vorteilhaft ersetzt. Der Apparat empfiehlt sich außer seiner Vielseitigkeit noch durch seine Billigkeit, da er die Anschaffung eines teuren Rheostaten unnötig macht.

WOOD (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 521) maß die Leitfähigkeiten von Kalium- und Natriumchlorid, von Di- und Trichloressigsäure bei 0°, um zu untersuchen, ob die aufgefundenen Differenzen zwischen dem aus der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktniedrigung hervorgehenden Dissoziationsgrad daher rühren, daß erstere gewöhnlich bei 18° oder 25°, letztere natürlich um 0° gemessen wird; die Unterschiede bleiben jedoch trotzdem bestehen, wie die Messungen des Verf. erweisen und legen die Annahme nahe, daß diese Differenzen den Ungenauigkeiten der Gefrierpunktsbestimmungen zur Last fallen.

Die Leitfähigkeits- und Dissoziationsverhältnisse einer größeren Reihe bisher noch nicht daraufhin untersuchter anorganischer Salze legen Messungen von FRANKE (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 463) klar. Die zunächst untersuchten Thalloalze ergaben mit einwertigen Anionen etwa die gleichen Dissoziationsverhältnisse, wie die Alkalien, diejenigen mit zweiwertigen Anionen sind etwa den Magnesiumsalzen zu vergleichen. Thallokarbonat und -Selenit sind sogar hydrolytisch gespalten. Untersucht wurden folgende Salze:



Die Übermangansäure ist eine starke Säure, und die Überführungszahl des Anions MnO<sub>4</sub> etwa gleich der des Chlorions. LOVÉN (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 374) hat offenbar etwas bessere Messungen über die Übermangansäure, wie

FRANKE, wenn auch mit gleichem Ergebnis schon früher als dieser angestellt. Gelegentlich einer kleinen Abschweifung zur Untersuchung der Trennbarkeit von Blei und Thallium auf elektrolytischem Wege findet FRANKE, daß in Gegenwart von  $\text{TlNO}_3$  das Bleisuperoxyd in Salpetersäure löslich ist, indem es gleichzeitig das Thallosalz in Thallsalz oxydiert.

BAUR (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 183) bestimmte die molekularen Leitfähigkeiten von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumperchlorat für unendliche Verdünnung bei  $25^\circ$  zu resp. 129.9, 137.9, 140.5, woraus mit Hilfe der bekannten

Wanderungsgeschwindigkeit von K (70.6) sich zunächst die von  $\overline{\text{ClO}_4}$  zu 62.3, und hierdurch die von Rb zu 75.6 und Cs zu 78.2 ergibt.

BOLTON maß (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 73. 93. 183) mit Hilfe seines (*Diese Zeitschr.* 11, 61 Ref.) Merkurovoltameters das Verhalten verschiedener Merkurisalze in Bezug auf ihr elektrochemisches Äquivalent. Er untersuchte dieselben in Lösungen von wechselnder Konzentration neben ungeänderten Mengen von Kaliumsalz mit gleichem Anion wie das des Merkurisalzes. So ergaben  $\text{HgJ}_2$ -Lösungen wechselnder Konzentration, gelöst in 1-normal KJ, das bis herab zu Konzentrationen von  $\frac{1}{24}$ -normal  $\text{HgJ}_2$  das Quecksilber an Hg-Elektroden durchaus zweiwertig gelöst resp. abgeschieden wird, bei größeren Verdünnungen des  $\text{HgJ}_2$  das Quecksilber in immer größerem Bruchteil einwertig wurde. Während sich also bei größeren  $\text{HgJ}_2$ -Konzentrationen die Quecksilbermengen im Merkurovoltameter und der elektrolytischen Zelle mit  $\text{HgJ}_2$ -Lösung wie 2:1 verhielten, sinkt dies bei  $\frac{1}{384}$ -normal  $\text{HgJ}_2$  in 1-normal KJ auf 1.153:1. Ganz identisch verhält sich  $\text{HgBr}_2$  in KBr, dagegen bleibt das Quecksilber in  $\text{HgCy}_2 + \text{KCy}$  stets zweiwertig, desgleichen in  $\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{KCyS}$ . Kupfer geht in Schwefelsäure, ohne oder mit Zusatz wechselnder Mengen  $\text{CuSO}_4$ , und ferner in ammoniakalischer und schwefligsauer Lösung stets zweiwertig von einer Cu-Anode in Lösung und an einer Cu-Kathode heraus. In Natriumsulfat, Cyankalium, Salzsäure, Brom- und Jodkalium fungiert Kupfer dagegen bei allen Konzentrationen einwertig; in Chlornatrium ist es bis herab zu  $\frac{1}{50}$ -normal NaCl ebenfalls einwertig, um bei größeren Verdünnungen des NaCl mehr und mehr zweiwertig zu werden, in Rhodankalium umgekehrt ist es von größeren Konzentrationen hinab bis nahe  $\frac{1}{50}$ -normal  $\text{KCyS}$  zweiwertig und wird bei weiteren Verdünnungen allmählich einwertig. Eine einheitliche Deutung dieser interessanten Verhältnisse steht zur Zeit noch aus.

Eine sehr einleuchtende Theorie der Bleiakkumulatoren verdankt man LIEBENOW (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 420). Aus der Thatsache, daß es Bleiverbindungen der Formel  $\text{M}_2^{\pm}\text{PbO}_2$  (bleiigsaure Salze) giebt, folgert man mit dem

Verf., daß es doppeltnegativ geladene Anionen  $\overline{\text{PbO}_2}$  geben muß, und daß diese, wenn auch vielleicht in sehr geringer Menge, in jeder Bleilösung vorhanden sind, so daß sie zwar für die Leitfähigkeit nicht in Betracht kommen, dagegen bei dem elektrolytischen Ladungs- und Entladungsvorgang eine wichtige Rolle spielen können. Da bei geeigneten Spannungen und nicht zu großer Stromstärke stets diejenigen Ionen zuerst ausfallen, die hierfür die geringste Arbeit erfordern, so fällt in Gegenwart von  $\overline{\text{SO}_4}$ -Ionen zuerst  $\overline{\text{PbO}_2}$  als elektrisch neutrales  $\text{PbO}_2$  an der Anode, in Gegenwart von  $\text{H}^+$ -Ionen,  $\text{Pb}^{++}$  als un-

elektrisches Pb an der Kathode. Da die Arbeit zur Ausfällung von Oxalatljonen noch geringer ist, als für  $\overline{\text{PbO}_2}$ , so fällt in oxalsaurer Lösung das Blei nie als Superoxyd an der Anode, sondern nur als Metall an der Kathode. Dagegen fällt aus gemischten Kupfer-Bleisalzen zunächst nur Cu als das leichter fällbare an der Kathode, während unterdes alles Pb in Form von  $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen als Superoxyd an der Anode austritt (Luckow). In den Akkumulatorenflüssigkeiten ist immer das Kation  $\text{Pb}^+$  und das Anion  $\overline{\text{PbO}_2}$  das leichtest ausfallende, womit die Vorgänge in den Bleisammlern befriedigend und elegant erklärt erscheinen.

LÜB (*Elektrochem. Zeitschr.* 2, 495) schließt sich der LIEBENOW'schen Theorie vollkommen an und führt, wie übrigens auch von LIEBENOW schon ausgesprochen, die Entstehung von  $\overline{\text{PbO}_2}$ -Ionen auf die hydrolytische Spaltung von Bleisalzen zurück. Dieselben werden (zu sehr geringem Teil) durch die Ionen des Wassers in  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und freie Säure zerlegt, und ersteres bildet nun durch elektrolytische Dissoziation  $\overline{\text{PbO}_2}$ - und  $2\text{H}^+$ -Ionen.

#### IV. Elektromotorische Kräfte.

Über die Konstanz und Darstellung der sogen. Normalelektroden, welche aus Quecksilber, darübergeschichtetem Kalomel und als flüssigem Elektrolyt Chlorkaliumlösung (1-normal) besteht, hat COGGESHALL (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 62) Untersuchungen angestellt. Die Gleichheit und Konstanz zweier solcher Elektroden wurde durch Gegeneinanderschaltung geprüft, wobei im Falle völliger Gleichheit und Konstanz kein Strom entstehen dürfte. Solche Elektroden erwiesen sich jedoch namentlich gegen Erschütterungen empfindlich. Durch Beimengung von Sand wurde dies jedoch erheblich verbessert, indem derselbe erstens die Quecksilberoberfläche festhält und zweitens das Kalomel in größerer Fläche mit der Flüssigkeit in Berührung bringt, was die notwendige Einstellung des Gleichgewichts befördert. Die Schwankungen beliefen sich so auf höchstens nur 0.0008 Volt. Der Temperaturkoeffizient ist  $+0.000675 - 0.000001 (t - 15^\circ)$  zwischen  $10^\circ$  und  $30^\circ$ . Der absolute Potentialwert dürfte nach den neuesten Messungen 0.560 sein.

Einen Repräsentant einer sehr merkwürdigen Art von Elektroden hat TOWER (*Zeitschr. phys. Chem.* 18, 17) untersucht, nämlich solche, die aus metallisch leitenden Superoxyden bestehen. Dieselben haben die Eigenschaft, gleichzeitig Metall-(Kat-)Ionen und Hydroxyl-(An-)Ionen in den Elektrolyten zu entsenden. Nur  $\text{MnO}_2$ , als elektrolytischer Niederschlag auf Platin aus Mangannitrat, ergab zur Untersuchung geeignete Elektroden. Mit solchen wurden Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen konz. Mangansalzen unter Zusatz verschieden konz. Säure- oder Alkalilösung gemessen. Die NERNST'sche Theorie ergibt die Potentialdifferenz

$$\pi = \frac{RT}{-2\varepsilon_0} \ln \frac{C_m C_0^4}{C_m' C_0'^4},$$

wobei  $R$  Gaskonstante,  $T$  absolute Temperatur,  $\varepsilon_0$  die nach dem FARADAY'schen Gesetz mit je einem Molekül wandernde Elektrizitätsmenge ist. Die Konzentrationen der Mn-Ionen sind in den beiden Lösungen  $C_m$  und  $C_m'$ , die der OH-Ionen  $C_0$  und  $C_0'$ . Die letzteren sind in sauren Lösungen direkt nicht be-



stimmbar, jedoch mit der hier bekannten Konzentration der H-Ionen durch die Dissoziationsgleichung des Wassers verknüpft, wonach  $C_0$  umgekehrt proportional zu  $C_h$  (Konzentration der H-Ionen) und  $C_0'$  zu  $C_h'$ , so daß auch:

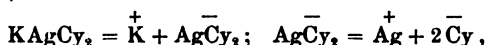
$$\pi = \frac{RT}{-2\epsilon_0} l_n \frac{C_m C_h'^4}{C_m' C_h^4}.$$

Da pro Ion Mn 4 Ionen OH entstehen, so ist deren Konzentration in der vierten Potenz. Durch Neutralisation von jedem Mn-Ion durch je 2 OH-Ionen bleiben nur noch 2 OH-Ionen zum Transport von je  $-\epsilon_0$ , daher im Nenner  $-2\epsilon_0$ . In alkalischen Lösungen ist  $C_0$  und  $C_0'$  unmittelbar bekannt, dagegen nicht die  $C_m$  und  $C_m'$ , da hier  $Mn(OH)_2$  ausfällt, woran die Lösung also gesättigt ist. Dessen Dissoziationskoeffizient  $K$  regelt das Verhältnis von Mn- und OH-Ionen so, daß  $C_m = \frac{K}{C_0^2}$  und  $C_m' = \frac{K}{C_0'^2}$ , demnach wird in alkalischer Lösung

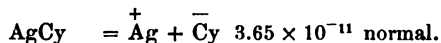
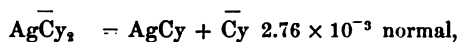
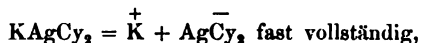
$$\pi = \frac{RT}{-2\epsilon_0} l_n \frac{C_0^2}{C_0'^2}.$$

Die Beobachtungen bestätigen diese Formeln aufs beste.

MORGAN (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 513) hat in folgender Weise die Konzentrationen freier Cyan-Ionen im komplexen Salz Kaliumsilbercyanid zu bestimmen gesucht. Zunächst liefert die NERNST'sche Theorie der Flüssigkeitsketten aus der Potentialdifferenz zwischen  $AgNO_3$ - und  $KAgCy_2$ -Lösung direkt das Konzentrationsverhältnis der in beiden vorhandenen Ag-Ionen. Ein bekannter Zusatz von Cy-Ionen zu letzterer muß nun nach der Theorie der isohydrischen Lösungen die Konzentration der Ag-Ionen in  $KAgCy_2$  zurückdrängen und zwar in einem Maße, das sich wiederum aus der Potentialdifferenz mit der  $AgNO_3$ -Lösung berechnen läßt. Diese Methode müßte sehr empfindlich sein, wenn das Ion  $AgCy_2$  in  $\overset{+}{Ag}$  und  $2\overset{-}{Cy}$  zerfiel, also die Konzentration der Cy-Ionen in der  $KAgCy_2$ -Lösung nur doppelt so groß wie die der freien  $\overset{+}{Ag}$ -Ionen wäre. Daß die Empfindlichkeit aber sehr viel geringer, als so berechenbar, d. h. die Potentialdifferenz nur ziemlich wenig durch Zusatz von  $\overset{-}{Cy}$ -Ionen geändert wird, läßt Verf. den Schluß ziehen, daß der Zerfall des Salzes  $KAgCy_2$  nicht so verläuft, daß



sondern daß  $\overset{-}{AgCy_2} = \overset{-}{AgCy} + \overset{-}{Cy}$  ergibt und dies  $\overset{-}{AgCy}$  nur zu sehr kleinem Teil aus Ag- und Cy-Ionen besteht. Es würden so nur sehr wenig Ag-Ionen auf eine bestimmte Menge von Cy-Ionen vorhanden sein. Aus seinen Versuchen mit Zusatz von  $H\overset{-}{Cy}$ ,  $Na\overset{-}{Cy}$ ,  $K\overset{-}{Cy}$  zur  $KAgCy_2$ -Lösung berechnet Verf. den Zerfall von  $1/20$ -normal- $KAgCy_2$ -Lösung zu:



Es muß hervorgehoben werden, daß nach der Analogie zwischen K- und Ag-Salzen bei der großen Dissoziation des  $K\overset{-}{Cy}$  eine derartig geringe des  $\overset{-}{AgCy}$  nicht wahrscheinlich sein dürfte. In den Salzen  $K_4FeCy_6$ ,  $Na_4FeCy_6$ ,  $K_2NiCy_4$ ,

$\text{NH}_4\text{SCy}$  ließen sich in sehr geringer Menge ( $< 1\%$ ) Cyan-Ionen nachweisen, gar keine dagegen in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{KCNO}$ ,  $\text{PbCy}_2$ .

#### V. Dielektrizitätskonstante.

Eine auf den ersten Blick auffallende Zahlenbeziehung hat LANSO (*Wied. Ann.* 56, 534) zwischen der Dielektrizitätskonstante der Gase und der Summe der Valenzen, die in den Molekülen vereinigt sind, aufgefunden: Die um 1 verminderte D.E. soll nämlich, dividiert durch die Summe  $s$  der chemischen Valenzen der Gasatome, eine für alle Körper konstante Zahl, im Mittel etwa  $120 \times 10^{-6}$  (Schwankungen von 100—145), ergeben, also  $\frac{\text{D.E.} - 1}{s} = 120 \times 10^{-6}$ .

Es muß jedoch in 10 von 20 Fällen die (gemäß den bekannten Dampfdichten völlig grundlose) Annahme gemacht werden, daß die Gasmoleküle polymerisiert seien, z. B.  $(\text{HCl})_4$ ,  $(\text{Cl}_2)_8$ ,  $(\text{H}_2\text{S})_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_{10}$ . Eine Allgemeingültigkeit der Regel ist somit sicherlich nicht vorhanden.

Göttingen, im Juni 1896.

#### Druckfehler.

Diese Zeitschrift 11, 64 (3. Zeile v. o.) ist der Name des einen Verfassers der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethode versehentlich als „Cocnu“ anstatt COEHN gedruckt worden.

Im August d. J. starb

## Herr J. W. RETGERS

in Haag (Holland)

ein eifriger Freund und Mitarbeiter dieser Zeitschrift  
und ein emsiger Förderer des anorganischen und physikalisch-chemischen Wissens.

Sein Hinscheiden wird nicht bloß den engeren  
Fachgenossen nahe gehen, als vielmehr von der ganzen  
chemischen Welt betrauert werden.

## Sachregister.

R=Referat.

### A.

Absorptionsspectra 407 R.  
Acetylen 80 R.  
Äthan 295 R.  
Äthylen 69 R., 295 R.  
Ätzversuche 78 R.  
Affinitätskoeffizient 321 R.  
Affinität von Säuren 320 R.  
Albumin 231 R.  
Alkalidoppelnitrite 68 R.  
Alkalipolyhalogenide 32 R.  
Alkalische Erden 68 R.  
Alkohole 242 R., 253.  
Alkylnitrit 69 R.  
Aluminium 405 R., 406 R.  
Aluminiumbromid 230 R.  
Aluminiumjodid 230 R.  
Andalusitminerale 219.  
Antimon 359.  
Antimonfluochlorid 71 R.  
Antimonwasserstoff 295 R.  
Apatit 378.  
Argon 64 R., 65 R., 75 R., 295, 405 R.  
Arsen 124, 359, 234 R.  
Arsenite 76 R.  
Arsenwasserstoff 295 R.  
Asphalt 235 R.  
Atombewegung 182.  
Atom, Farbe 340.  
Atomgewicht, Baryum 402 R. —  
Kobalt 402 R. — Kohlenstoff 402 R.  
— Nickel 402 R. — Niob 182. —  
Palladium 402 R. — Stickstoff 402 R.  
— Strontium 69 R., 402 R. — Thal-

lium 402 R. — Tellur 98., 402 R.  
— Wasserstoff 293 R. — Wismut  
402 R. — Wolfram 402 R. — Zinn  
402 R.

Atomgewichte, Beziehungen 249. —  
rationelle 77 R. — wahre und Ein-  
heit der Materie 402 R. — Zwillings-  
elemente 329.

Atomgewichtsbestimmungen von  
Stas 402 R.

Atomvolum als Schwingungsbezirk  
des Atoms 63 R.

### B.

Baryum, Atomgewicht 402 R.  
Baryumsulfat 261 R.  
Bernsteinsäure 297 R.  
Bildungsgeschwindigkeit der  
Amine 317 R.  
Bleichen von auf Baumwollgeweben  
fixierten Pigmenten 230 R.  
Bleichflüssigkeiten 467 R.  
Bleitriphosphat 459.  
Bor 405 R.  
Boreisen 405 R.  
Borsäure 208, 245 R.  
Brechung ultravioletter Strahlen  
407 R.

### C.

Calciumsulfat 234 R.  
Cemente 245 R.  
Cerit 238 R.  
Chlor 295 R. 467 R.  
Chloride 223.

Chlorknallgas 64 R.  
 Chlorwasserstoff 295 R.  
 Chromalaun 75 R.  
 Chromate 76 R.  
 Chromsäureelemente 464 R.  
 Chrysopras 378.  
 Clarkelement 464 R.  
 Cleveitgas 67 R.  
 Cyanidbestimmung 71 R.  
 Cyaniddarstellung 71 R.  
 Cyanidlaugerei 80 R.  
 Cyanidprozesse 71 R.

## D.

Dampfspannungen 301 R.  
 Dendriten, künstliche 351.  
 Dextrose, Multifrotation 297 R.  
 Dielektrizitätskonstante 474 R.  
 Diffusionskoeffizient 75 R.  
 Diorit 216.  
 Dispersion ultraviolet. Strahlen 407 R.  
 Dissoziation und optische Drehung  
 306 R. 469 R.  
 Dynamit 70 R.

## E.

Eisen 405 R. 466 R.  
 Eisenaluminiumgranat 216.  
 Eisenchlorid 74 R., 406 R.  
 Eisentriphosphat 451.  
 Elektrolyse, quantitative 399 R.  
 Elektrolyte, Depression 229 R.  
 Elemente, Entstehung 182. — periodisches System 403 R. — Zwillingselemente 329.  
 Erstarrung von Lösungen bei konstanter Temperatur 303 R.  
 Esterifizierungsgeschwindigkeiten 242 R.  
 Expansionsluftpumpe 324 R.  
 Explosion von Gasen 320 R.

## F.

Färbung der Ionen 307 R. — dilute der Mineralien 375.  
 Feldspat 217.  
 Flamme 64 R., 404 R., 408 R.  
 Fluor 405 R.

Fluorwasserstoff 295 R.  
 Fluorspat 378.

## G.

Gadolinit 238 R.  
 Gase, kritische Daten 295 R. — Oxydation mit palladiumhaltigem Kupferoxyd 403 R. — Löslichkeit fester Körper 413, 417. — Elektrolyse 468 R.  
 Gefrierpunkt 302 R., 303 R. — siehe auch Erstarrung.  
 Geschichte der Chemie 237 R.  
 Glas, elektrolyt. Leitf. 466 R.  
 Glaubersalz, Schmelzpunktserniedrigung 309 R.  
 Gleichgewicht, chemisches 232 R., 233 R.  
 Glykose-Birotation 298 R.  
 Gold 71 R., 237 R., 238 R., 465 R.  
 Goldpalladium, Rhodium, Osmium etc. 238 R.  
 Graphit 314 R., 405 R.  
 Grünschiefer 216.

## H.

Halogenbestimmung durch Elektrolyse 400 R.  
 Helium 66 R., 75 R.  
 Hyacinth 387.  
 Hydrate in Lösungen 299 R.  
 Hydraulische Elemente 75 R.  
 Hydrazinhydrat 70 R.  
 Hydroxyde s. Metallhydroxyde.

## J.

Jod, Molekulargröße in Störungen 303 R. — Sublimationsspannung 427.  
 Jodcholalsäure 313 R.  
 Jodstärke 300 R.  
 Ionen, Färbung 307 R., 340.  
 Isomorphe Mischungen 314 R.

## K.

Kaliumbromat 241 R.  
 Kaliumjodid 231 R.  
 Kaliumpermanganat, elektrochem. Darstellung 393.  
 Kaliumpersulfat 465 R., 467 R.

Kaliumpyrochromat, elektrochem.  
Darstellung 396.

Kaliumtribromid 232 R.

Kaliumtrijodid 233 R.

Kieselsäure 70 R., 405 R.

Kobalt 124. — Atomgewicht 402 R.

Kobaltammonsalz 78 R.

Kobaltchlorid 231 R.

Kobalttriphosphat 450.

Kohlenoxyd 295 R.

Kohlensäure 431, 69 R., 70 R., 235 R.

Kohlenstoff 405 R. — Atomgewicht  
402 R.

Kritische Daten, siehe Gase.

Kryohydrate 238 R., 310 R.

Kryosalze 310 R.

Kryoskopische Untersuchungen  
324 R.

Krystalle, fließende 312 R.

Krystallformen 313 R.

Krystallwasser 404 R.

Kupfer 134, 359.

Kupferferrocyanid 68 R.

Kupfertriphosphate 456, 458.

Kupfervitrioldarstellung 73 R.

#### L.

Längenmaß, russisches Normal-  
240 R.

Leitfähigkeit 469 R.

Leucit-Basalt 214.

Lichtwirkungen 406 R.

Löslichkeit überschmolzener Flüssigkeiten 310. — fester Körper in Gasen 413, 417.

Löslichkeitsbeeinflussung 310 R.

Löslichkeitserhöhung 311 R.

Lösungen, Absorptionsspectra 407 R.

— Dissoziation u. optische Drehung

306 R. — feste 307 R. — Hydrate

299 R. — spez. Wärmen 306 R. —

Volume 306 R.

Lösungsmittel, Depression in —  
229 R.

Luft 72 R., 295 R.

#### M.

Magnesium 466 R.

Magnesiainxur 68 R.

Magnesiumnatriumtriphosphat  
453.

Mangan 126, 134.

Manganbestimmung durch Elektrolyse 400 R.

Manganchlorid 231 R.

Melanite 386.

Mercurichlorid, Hydrolyse 69 R.

Mercuronitrit 395.

Mefs methoden, physikochemische  
322 R.

Metallfällungen 404 R.

Metallhydroxyde, Darstellung auf elektr. Wege 436.

Metalljodide, Wirkung des Lichtes  
407.

Metalltrennungen 76 R., 124, 129,  
132, 134, 359, 398, 401 R.

Metallsulfide, Allgem. Darstellung  
442.

Methan 295 R.

Milchsäure in der Elektrolyse 399 R.

Mineralien, dilute Färbung 375. —  
schwedische 79 R.

Mischapparat für Reaktionen 235 R.

Mischkrystalle 308 R.

Mittelleiter für Elektrolysen 465 R.

Molekül, Farbe 340.

Molekulargewichtsbestimmung  
302 R., 323 R.

Molekularrefraktion 296 R.

Molekularvolum beim absoluten  
Nullpunkt 296 R.

Molybdän 73 R., 405 R.

Molybdändihydroxychlorid 74 R.

Molybdänoxyde und -sulfide 277.

Monazit, geliumhaltig 67 R.

#### N.

Naphta 236 R., 242 R.

Natriumamid 67 R.

Natriumhydrosulfit 68 R.

Natriumnitroprussid 146.

Natriumtriphosphat 445.

Neutralisation, Volumänderung  
305 R.

Nickel 126, 134. — Atomgewicht  
402 R., 466 R.

Nickeltriphosphat 445.

Niob 188.

Normalmaße, russische 240 R.

**O.**

Ofen, elektrischer 405 R.

Olivin 390.

Optische Drehung und Dissoziation 306 R.

Osmium-Gold 238 R.

Osmiumiridium 238 R.

Osmotische Erscheinungen zwischen Äther u. Methylalkohol 300 R.

Oxalsäure Wirkung auf Eisenchlorid im Lichte 406 R.

Ozon 295 R.

**P.**

Palladium, Atomgewicht 402 R.

Palladiumgold 238 R.

Palladiumwasserstoff 299 R.

Periodisches System 39.

Persulfomolybdänsäure 55.

Petroleumuntersuchung 80 R.

Phenollessigsäure, opt. abst. Derivate 297 R.

Phosphor 225, 231 R.

Phosphor-12 Wolframsäure 16.

Phosphorwasserstoff 295 R.

Photochemische Erscheinungen 406 R.

Pinakiolit 79 R.

Platinieren von Elektroden 465 R.

Platinschwarz 72 R.

Platosomonodiaminverbindungen 243 R.

Platinoxalsäuren, sog. isomere 46.

Propan 295 R.

**Q.**

Quarz 378.

Quecksilber 132, 233 R., 359.

Quecksilberhaloidsalze, Verdampfungsgeschwindigkeit 417.

Quecksilberjodidreaktion 143.

Quecksilberoxyd, rotes und gelbes 314 R.

Quecksilberpyridinverbindungen 77 R.

Quecksilbersulfid 129.

**R.**

Rauchquarz 217.

Reaktionen bei tiefen Temperaturen 64 R.

Reaktionsgeschwindigkeit, polymolekulare 318 R. — zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid 318 R.

Reduktionsvorgänge in neutralen Salzlösungen 63 R.

Refraktometer 323 R.

Rhodiumgold 238 R.

Röntgen-Strahlen 407 R.

Russische Centralpalata 240 R.

**S.**

Salicinhydrolyse 317 R.

Salzlösungen, Volume 305 R.

Salzsäure, Elektrolyse 467 R.

Sauerstoff 1, 72 R., 295 R., 296 R., 316 R., 407 R.

Schwefel 129, 358.

Schwefelammon, Auslassung bei der qualitativen Analyse 245 R.

Schwefelsäure 73 R.

Schwefelsilber bei infraroten Strahlen 316 R.

Schwefelwasserstoff 295 R.

Schweflige Säure 73 R.

Selen 118, 409.

Silbercyanidcyankalium, Dissoziation 473 R.

Silbersuperoxyd 89, 180.

Silbertriphosphat 460.

Silbervoltmeter 464 R.

Silicium 405 R.

Siliciumfluorid, kritische Daten 295 R.

Silikate 208.

Smaragd 380.

Spektralanalyse fester Verbindungen 407 R.

Spektraluntersuchung, direkte 63 R.

Stärke, molekulare Struktur der gelösten — 300 R.

Steinsalz 378.

Stickoxyd 64 R., 71 R., 295 R.

Stickstoff 64 R., 295 R., 402 R., 407 R.

Stickstoffwasserstoffsäure 70 R.  
 Strontium 69 R., 402 R.  
 Strontiumnitrat 378.  
 Sulfate 223.  
 Sulfide 358. 442.  
 Superoxyde 169.  
 Superoxydelektroden 472 R.  
 Syenit 216.

**T.**

Tartrate des Kupfers u. Bleis 314 R.  
 Tellur 98, 118, 402 R.  
 Temperaturmessung 322 R.  
 Thallium, Atomgewicht 402 R.  
 Thermometerreduktion 322 R.  
 Thermometrische Messungen  
 240 R.  
 Thonerde 405 R.  
 Tinguaitporphyr 216.  
 Titan 405 R.  
 Titansäuremineralien 381.  
 Titantrioxyd 243 R.  
 Topas 378.  
 Triphosphorsäure, Triphosphate  
 444.  
 Turmalin 216.

**U.**

Überschwefelsäure 467 R.  
 Ultraviolette Strahlen 407 R.  
 Umkehrbare Reaktion erster Ord-  
 nung 319 R.  
 Umwandlungsgeschwindigkeit  
 des Kaliumhypoiodids 317 R.  
 Umwandlungstemperatur 314 R.

Unterechlorige Säure 231 R.  
 Uraninit, Gas aus dems. 67 R.

**V.**

Vanadinit 378.  
 Volume von Lösungen 306 R.

**W.**

Wärmen, spezifische 294 R., 306 R.  
 Wasser, Änderung des spez. Gew.  
 beim Erwärmen 240 R. — Farbe  
 253. — Volumgewicht 239 R.  
 Wasserstoff 1, 67 R., 72 R., 293 R.,  
 295 R., 402 R.  
 Wasserstoffsuperoxyd 67 R.  
 Wismut 398, 402 R.  
 Wolfram 402 R.  
 Wolframate 74 R.  
 Wolframsäure 74 R., 231 R., 232 R.

**Z.**

Zentrifugalkraft, Einfluss auf chem.  
 Systeme 294 R.  
 Zink 134.  
 Zinkchlorid, Zersetzungsspannung  
 272.  
 Zinktriphosphat 450.  
 Zinn 128, 132, 402 R.  
 Zinnbestimmung und Elektrolyse  
 401 R.  
 Zinnelemente, galvan. 464 R.  
 Zinnsulfür 131.  
 Zirkon 387.  
 Zwillingselemente 329.

## Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

### A.

- Abegg, R., Fortschritte der Elektrochemie während des Zeitraumes Juli 1895 bis April 1896 464 R.
- Abegg, R., s. Nernst, W.
- Abbot, G. G., s. Noyes, A. A.
- Ahrens, F. B., Handbuch d. Elektrochemie 248 B.
- Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge 86 B.
- Ampola, G., und Mannelli, C., Bromoform als Lösungsmittel bei kryoskopisch. Untersuchungen 324 R.
- Anderlini, F., Atomrefraktion des Sauerstoffes 296 R.
- s. auch Nasini, R.
- Autony und Gromate 76 R.
- Eisenchlorid 74 R.
- Arctowski, Henryk, Notiz über künstliche Dendriten 351.
- Versuche über die Flüchtigkeit des roten Phosphors 225.
- Merkurichloridhydrolyse 69 R.
- Einige Bemerkungen über die Lösbarkeit fester Körper in Gasen 413.
- Untersuchungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit der Quecksilberhaloidsalze: ein Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit fester Körper in Gasen 417.
- Untersuchungen über die Sublimationsspannungen des Jods 427.

### B.

- Bäckström, Pinakiolit 79 R.
- Baly, E. C. C., Spektrum von Sauerstoff und Stickstoff 407 R.
- Baur, A. E., Umwandlungstemperatur 314 R.
- Molekulare Leitfähigkeit 471 R.
- Beckmann, E., Fuchs, G., u. Gernhardt, V., Molekulargrößen 323 R.
- Beckmann, E., und Strick, A., Molekulargröße des Jods in Lösungen 303 R.
- Beketow, N., Kohlensäure 235 R.
- Berridge, D. J. P., Wirkung des Lichtes auf Metalljodide 407 R.
- Berthelot, M., Temperaturmessung 322 R.
- Kieselsäure und Dynamit 70 R.
- Über die Vereinigung freien Stickstoffes mit Schwefelkohlenstoff 64 R.
- Synthese und Analyse einer neuen Argonverbindung 64 R.
- Neue Untersuchungen über die Fluorescenz des Argons und über seine Verbindung mit den Elementen des Benzols 65 R.
- Besson, A., Ozonisierter Sauerstoff 72 R. 316 R.
- Biedermann, R., Chemikerkalender 17. Jahrgang 82 B.
- Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie 82 B. 325 B.



Blanshard, C. T., Genesis d. Elemente 403 R.

— Spez. Volum der Elemente 403 R.

Bogorodsky, A., Kryohydrate 238 R.

Bolton, Elektrochemische Äquivalente 471 R.

Bored, G. A., Brechung und Dispersion ultravioletter Strahlen 407 R.

Borchers, W., Elektrometallurgie (2. Aufl.) 85 B.

— Verschiedene Elektrometallurg. Verfahren 465 R.

Borchers, W., s. Nernst, W.

Brand, A., Cyanidlaugerei 80 R.

Bredig, G., Über den Einfluss der Zentrifugalkraft auf chem. Systeme 294 R.

Breed, B., s. Keiser.

Brunner, L., Löslichkeit überschmolzener Flüssigkeiten 310 R.

v. Buchka, K., Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie 326 B.

### C.

Campbell, E. D., Oxydation einiger Gase 403 R.

Carhart, Plattinieren 465 R.

Charitschkow, K., Naphta 242 R.

Classen, A., Handbuch d. qualitativ. chem. Analyse (5. Aufl.) 88 B.

Classen, A., und Löb, W., Die Fortschritte der quantitativen Analyse durch Elektrolyse während d. Jahres 1895 399 R.

Classen und Nissenson, Entgegnung 399 R.

Clowes, F., Flammen 408 R.

— Atmung 404 R.

Colson, A., Erstarren von Lösungen bei konstanter Temperatur 303 R.

Cohn, 474 R.

Coggeshall, Elektromotor. Kräfte 472 R.

Cossa, A., Platosomonodiaminverbindungen 243 R.

Crookes, W., Die Genesis der Elemente 327 B.

Crookes, W., Heliumspektrum 66 R.

— Spektrum der Argon-Kohlenstoffverbindung 65 R.

Czernik, G., Gold von Batum 238 R.

### D.

Deslandres, H., Spektrum d. Cleveitgases 67 R.

Dewar, s. Liveing.

Dobrochotow, W., Esterifizierungsgeschwindigkeiten 242 R.

Drossbach, Paul, Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen 63 R.

Dürre, E. F., Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie 247 B.

### E.

Edwards, W. F., Molekular- und Atomrefraktion 296 R.

Ekker, E. H., Natriumhydrosulfit der Elektrolyse 68 R.

Elbs, Überschwefelsäure 468 R.

— Oxydation und Reduktion organ. Verbindungen 468 R.

Engels, Manganbestimmung durch Elektrolyse 400 R.

— Zinnbestimmung durch Elektrolyse 401 R.

Ewan, Th., Absorptionsspektren verdünnter Lösungen 407 R.

### F.

Flawitzky, Fl., Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente u. die Entstehung der letzteren 182.

Forchand, De, Natriumamid 67 R.

Franke, Leitfähigkeit 470 R.

Frey, H., Birotation der Glykose 298 R.

Friese, G., Schwefelsäure, schweflige Säure 73 R.

Fromm, s. Mylius.

Fuchs, G., Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Gefrier- und Siedepunktserniedrigung 325 B.

— s. auch Beckmann, T.

**G.**

- Gärtner, A., und Walther, G., Tiemann-Gärtner's Handbuch d. Untersuchung und Beurteilung d. Wässer 86 R.  
Georgiewski, N., Thermometrische und barometrische Messungen in der Centralpalate 240 R.  
Gernhard, V., s. Beckmann, F.  
Giglio, O., s. Antony, M.  
Gladstone, J. H., und Hibbert, W., Molekularrefraktion 296 R.  
Göhring, C. F., Wasserstoffsperoxyd 67 R.  
Goldhammer, D. A., Bemerkungen über die analytische Darstellung des period. Systems der Elemente 39.  
Goldschmidt, H., Molekulare Löslichkeitserhöhung 311 R.  
Gooch, F. A., und Peirce, A. W., Über eine Methode zur Trennung des Selenums vom Tellur, beruhend auf der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Bromide 118.  
— und Howland, Atomgewicht des Tellurs 402 R.  
Goydes, G. A., Cyanidprozess 71 R.  
Gramont, A. de, Spektralanalyse fester Verbindungen 407 R.  
— Über direkte Spektraluntersuchung von Mineralien und geschmolzenen Salzen 63 R.  
Groeger, Manganbestimmung durch Elektrolyse 400 R.  
Grosse, S., s. Jannasch, P.  
Grünhut, L., Flüssige Kohlensäure 70 R.  
Grützmaker, H., Thermometerreduktion 322 R.  
Goldberg, C. M., Über das Molekularvolum beim absoluten Nullpunkt 296 R.

**H.**

- Hall, W. J., s. Noyes, A. A.  
Hallopeau, L. A., Wolframate 74 R.  
— Parawolframsäure 74 R.  
Hamberg, A., Ätzversuche 78 R.

Harris, s. Smith.

- Hedin, S. G., Isotomische Erscheinungen 301 R.  
Heide, K. v. d., s. Hofmann, K. A.  
Heidenreich, O., s. Jannasch, P.  
Heusler, Fr., Petroleumuntersuchung 80 R.  
Hicks und O'Shea, Eisen 466.  
Hinrichs, G. D., Überd. Atomgewichtsbestimmungen von Stas 402 R.  
— Die wahren Atomgewichte der chemischen Elemente 402 R.  
van't Hoff, Dissoziation und Konzentration 469 R.  
Hofmann, K. A., Über das Nitroprussidnatrium 146.  
— Eine neue Persulfomolybdänsäure 55.  
— und Heide, K. v. d., Über Verbindungen der niedrigen Molybdänoxyde und -sulfide mit Ammoniak und mit Cyankalium 277.  
Hoitsema, C., Palladiumwasserstoff 299 R.  
Hovestadt, H., Lorscheid's Lehrbuch der anorg. Chemie (13. Aufl.) 81 B.  
Howland, s. Gooch.  
Huggins, W., Helium 66 R.

**J.**

- Jahn, H., Grundriß der Elektrochemie 325 B.  
Jakowkin, A., Verteilungsmethode 233 R.  
— Chemische Gleichgewichte 232 R.  
— Molekulargröße des gelösten Jods 305 R.  
Jannasch, P., Über die Trennung des Quecksilbers von Arsen, Antimon und Kupfer durch Glühhitze im Sauerstoffstrom 359.  
— Über das Verhalten der Mineralien der Andalusitgruppe gegen Aufschliessungsmittel 219.  
— Eine neue Methode der Überführung von Sulfaten und Chloride 223.  
— Über Trennungen des Mangans von Kupfer und Zink (Wasserstoffhyperoxydmethode) sowie des Kupfers von

- Zink und Nickel (Schwefelwasserstoff und Rhodanmethode) nebst ergänzenden Bemerkungen 134.
- Jannasch, P., Über eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaktion 143.
- und Grosse, S., Über die Trennung des Wismuts von den Metallen der Kupfer- und der Eisengruppe durch Erhitzen ihrer Salze in einem trockenen Salzsäurestrom 398.
- und Heidenreich, O., Über die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden 358.
- — Über die Aufschliessung der Silikate durch Borsäure 208.
- und Lehnert, H., Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd 124.
- — Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen durch Glühen ihrer Sulfide in einem Sauerstoffstrom 132.
- — Über die Bestimmung d. Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Glühen derselben in einem Sauerstoffstrom und Auffangen d. flüchtigen Oxyde in Wasserstoffsperoxyd 129.
- Jarry, R., s. Villard, P.
- Jegorow, N., Thermometrische und barometrische Messungen in d. Centralpalata 240 R.
- Jørgensen, S. M., Kobaltammonsalze 78 R.
- Joly, A., Alkalidoppelnitrite 68 R.
- Jones, H. C., Gefrierpunkt verdünnter Lösungen 303 R.
- Jordis, E., Milchsäure 399 R.
- Ishewsky und Nikitin, Arsen 234 R.
- u. Radzwitzky, Quecksilber 233 R.

**K.**

- Kahlenberg, L., Tartrate d. Kupfers und Bleies 314 R.
- Kastle, J. H., und Keiser, B. C., Affinität von Säuren 320 R.

- Kaufmann, L., s. Wislicenus.
- Kauffmann, s. Löb, W.
- Kayser, H., Argon und Helium 66 R.
- Agonspektrum 65 R.
- Keiser, B. C., s. Kastle, J. H.
- Keiser und Breed, B., Atomgewicht des Palladiums 402 R.
- Keudell, Goldgewinnung 465 R.
- Kippenberger, C., Reduktionsvorgänge in neutral. Salzlösungen 63 R.
- Klarke, F. W., Bericht d. Komitees für Atomgewichte 402 R.
- Klimenko, E. und B., Unterchlorige Säure und Kobalt u. Manganchlorid 231 R.
- Unterchlorige Säure und Jodkalium 231 R.
- Klinger, H., v. Richter's Lehrbuch der anorganischen Chemie 327 B.
- v. Knorre und Rückert, elektrolyt. Chlorgewinnung 467 R.
- Köppe, H., Isosmotische Konzentrationen 300 R.
- Kohlrausch, F., Affinitätscoefficient 321 R.
- Dissoziation u. Konzentration 469 R.
- De Koninck, L. L., Magnesiamixtur 68 R.
- Alkylnitriteinwirkung 69 R.
- Krafft, F., Anorg. Chemie 87 B. 328 B.
- Kuennen, Kritische Erscheinungen an Gemischen von Äthan und Stickoxydul 295 R.
- Kuntze, O., s. Muthmann, A.
- Küster, F. W., Umkehrbare Reaktion erster Ordnung 319 R.
- Blaue Jodstärke 300 R.
- Über die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfates 261.
- Fortschritte der physikal. Chemie während des Jahres 1895 293 R.
- Feste Lösungen 307 R.
- Isomorphe Mischungen 314 R.
- Jodcholalsäure 313 R.

**L.**

- Lamansky, S., Russische Längenfäse 240 R.

- Landauer, J., Spektralanalyse 88 B. 325 B.
- Lang, Dielektrizitätskonstante 474 R.
- Larsson, Axel, Untersuchungen über Niob 188.
- Lea, M. Carey, Über die Beziehung der Farben von Atom, Ion und Molekül 340.
- Über numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente 249.
- Lebedew, J., Thermometrische und barometrische Messungen in d. Centralpalate 240 R.
- Leduc, A., Erniedrigung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Lösungen 303 R.
- Lehmann, O., Krystalle, fließend weiche 312 R.
- Lehnert, H., s. Jannasch, P.
- Leidić, E., s. Joly, A.
- Lemoine, G., Wirkung des Lichtes auf die Umsetzung der Oxalsäure mit Eisenchlorid 406 R.
- Levy, A., Multirotation der Dextrose 297 R.
- Lewes, Vivian B., Äthylen 69 R.
- Flammen 408 R.
- Lidow, A., Asphalt 235 R.
- Liebenow, Akkumulator 471 R.
- Liebmann, Hydrochinon 468 R.
- Linebarger, C. E., Über d. Dampfspannungen von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten 301 R.
- Liveing, flüssige Luft 72 R.
- Lockyer, J. Norman, Gas aus dem Uraninit 67 R.
- Löb, W., Oxydation und Reduktion organischer Verbindungen 468 R.
- Löb, W., und Kauffmann, Mittel-leiter 665 R.
- Löb, W., s. Classen, A.
- Loewenherz, R., Glaubersalz, Schmelzpunktserniedrigung 309 R.
- Lorscheid, J., s. Hovestadt, H.
- Lorenz, Richard, Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid 272.
- Lorenz, Richard, Über die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektr. Wege 396.
- Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektrochemischem Wege 436.
- Eine allgemeine Methode zur Darstell. von Metallsulfiden auf elektrochemischem Wege 442.
- Über die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektr. Wege 393.
- Über Zwillingselemente 329.
- Lovén, Leitfähigkeit der Übermangansäure 470 R.
- Luggin, Diaphragmen 469 R.
- Lüpke, R., Grundzüge der wissenschaftl. Elektrochemie 324, 325 B.

## M.

- Magnanini, G., Färbung der Ionen 307 R.
- Absorptionsspektren 76 R.
- Maltby, Messung hoher Widerstände 470 R.
- Manuelli, C., s. Ampola, G.
- Manzella, E., s. Oddo, G.
- Maquenne, Explosion v. Gasen 320 R.
- Marini, L., Diffusionskoeffizient 75 R.
- Margot, Ch., Adhäsionserscheinungen von Aluminium 406 R.
- Markownikow, W., Mischapparat 235 R.
- Mauri, Clark-Element 464 R.
- Mendelejeff, D., Volumgewicht des Wassers 239 R.
- Änderung des spez. Gewichts von Wasser beim Erwärmen 240 R.
- Arbeiten in der russischen Centralpalata 241 R.
- Mendini, Borsäure 245 R.
- Menschutkin, Bildungsgeschwindigkeit der Amine 317 R.
- Meslans, Maurice, Durchlässigkeit für Röntgen-Strahlen 407 R.
- Meyer, Viktor, Probleme der Atomistik 326 B.
- Miolati, A., Italienische Ref. 75—77, 243 R.

- Moisson, H., Molybdän 73 R.  
 — Kieselsäure 70 R.  
 — Studien mit Hilfe des elektrischen Ofens 405 R.  
 Mond, L., s. Ramsay, W.  
 Monti, V., Chromalaun 75 R.  
 Morgan, Kaliumsilbercyanid in Lösung 473 R.  
 Morrisot, Chromsäureelement 464 R.  
 Myers, Silbervoltmeter 464 R.  
 Mosley, E. W., Atomgewicht des Wasserstoffes 293 R.  
 Muthmann, A., und Kuntze, O., Mischkristalle 308 R.  
 Mylius und Fromm, Zink 466 R.

## N.

- Nasini, R., Argon 66 R., 75 R.  
 Nernst, W., und Abegg, R., Gefrierpunkt verdünnt. Lösungen 303 R.  
 — und Borchers, W., Jahrbuch der Elektrochemie (1. Jahrgang) 83 B., 325 B.  
 — und Schoenflies, A., Mathemat. Behandlung der Naturwissenschaften 324 B.  
 Neumann, B., Aufsätze über Elektrolyse 399 R., 400 R.  
 Neumann, s. Nissenson.  
 Nissenson und Neumann, Elektrolytische Trennungen 400 R.  
 Nissenson, s. Classen, A.  
 Noyes, A. A., Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Zinnchlorür u. Eisenchlorid 318 R.  
 — Geschwindigkeit polymolekularer Reaktionen 318 R.  
 — und Albot, Löslichkeitsbeeinflussung 310 R.  
 — und Hall, W. J., Salicinhydrolyse 317 R.

## O.

- Ochs, Diaphragmen 469 R.  
 Oddo, G., Hydraulische Elemente 75 R.  
 — s. Peratoner, A.  
 Oettel, Magnesium 466 R.

- Ogloblin, W., Bleichen 230 R.  
 Olszewski, K., Kritische Temperatur- und Siedepunkte des Wasserstoffes 295 R.  
 — Verflüssigung von Gasen 295 R.  
 — Argon 295 R.  
 O'Shea, s. Hicks.  
 Ostwald, W., Meßmethoden, physikochemische 322 R.  
 — Elektrochemie 324 B.  
 — Klassiker d. exakten Wissenschaften (No. 58 u. No. 66) 326 B.  
 — Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus 326 B.

## P.

- Palmaer, Nordische Referate 77-80 R.  
 Palmieri, L., Helium 75 R.  
 Panfilow, Hydrate des Aluminiumbromids und -jodids 230 R.  
 Panier, L. J., Hilfstafeln zur Prüfung der chem. Präparate 83 B.  
 Panormow, A., Albumin 231 R.  
 Peirce, A. W., s. Gooch, F. A.  
 Peirce, A. W., Über die gravimetr. Bestimmung des Selens 409.  
 Penfield, s. Wells.  
 Pennington u. Smith, Atomgewicht des Wolframs 402 R.  
 Peratoner, A., Stickstoffwasserstoffsäure 70 R.  
 Perman, E. P., Hydrate in Lösungen 299 R.  
 Pesci, L., Quecksilberpyridinverbindung 77 R.  
 Petrini, H., Spez. Wärmen 294 R.  
 Phelps, J. K., Über eine jodometr. Methode zur Bestimmung der Kohlensäure 431.  
 Piccini, A., Titantrioxyd 243 R.  
 — Die Superoxyde in Beziehung zu dem periodischen System der Elemente 169.  
 Pictet, Raoul, Mitteilungen aus dem Institut 64 R.  
 — Reaktionen bei tiefen Temperaturen 316, 317 R.

- Ponsot, A., Kryosalze 310 R.  
 Potylitzin, A., Kaliumbromat 241 R.  
 — Calciumsulfat 234 R.  
 — Naphta 236 R.  
 — Gold aus einem Gräberfund 237 R.  
 Pückert, s. Knorre, v.  
 Pulfrich, C., Refraktometer 323 R.

### R.

- Rammelsberg, C. F., Handbuch der Mineralchemie (2. Aufl.) 87 B.  
 Ramsay, W., Sauerstoff- und Wasserstoffokklusion 72 R.  
 — Über eine mutmaßliche Argonverbindung 65 R.  
 Rang, F., Periodisches System 403 R.  
 Raoult, F. M., Osmotische Erscheinungen zwischen Äther- und Äthylalkohol 300 R.  
 Raps, A., Expansionsluftpumpe 324 R.  
 Rauter, Gustav, Kupferferrocyanid 68 R.  
 Ray, P. C., Über Merkuronitrit 365.  
 Rayleigh, Lord, Atomgewicht des Stickstoffes 402 R.  
 — Argon 65 R.  
 Rebufatt, O., Hydraulische Cemente 245 R.  
 Remsen, J., Einleitung in das Studium der Chemie 84 B.  
 Retgers, J. W., Über die Stellung des Tellurs im periodischen Systeme 98.  
 Richards, T. W., Strontium 69 R.  
 — Atomgewicht des Baryums 402 R.  
 — Atomgewicht des Strontiums 402 R.  
 Rigollot, H., Schwefelsilber bei infraroten Strahlen 316 R.  
 Rimbach, E., Dissoziation und optische Drehung aktiver Salzlösungen 306 R.  
 Roberts-Austen, Leitfähigkeit von Glas 466 R.

- Römer, A., Stickstoffbestimmung 80 R.  
 Roloff, M., Gefrierpunkt konz. Lösungen 302 R.  
 — Kryohydrate 310 R.  
 Romocki, S. J., Geschichte der Explosivstoffe 87 B.  
 Rudolphi, M., Lösungswärme von Silbersalzen 315 R.  
 — Affinitätskoeffizient 321 R.  
 — Dissoziationsgrad 469 R.

### S.

- Sabanejew, A., Wolframsäure 231 R.  
 Salzer, Th., Krystallwasser 404 R.  
 Schall, Xantogensaures Kali 468 R.  
 Schering, Goldgewinnung 465 R.  
 Schmidt, Atomgewicht des Zinns 402 R.  
 Schneider, Atomgewicht d. Wismuts 402 R.  
 Schoenflies, A., s. Nernst, W.  
 Schoop, Bleichflüssigkeiten 467 R.  
 Schwicker, A., Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliumhypoiodids 311 R.  
 Senderens, J. B., Fällung von Metallen durch andere 404 R.  
 Shields, R., s. Ramsay, W.  
 Siemens, A. v., Goldgewinnung 467 R.  
 Siemens und Halske, Bleichflüssigkeiten 467 R.  
 Sjögren, Hj., Schwedische Mineralien 78, 79 R.  
 Skinner, Galv. Element 464 R.  
 Smith und Wallace, Metalltrennung durch Elektrolyse 401 R.  
 Smith, s. Pennington.  
 Smith und Harras, Rutheniumbestimmung durch Elektrolyse 401 R.  
 Smolka, Al., Lehrbuch der anorganischen Chemie 81 B.  
 Sobolew, M., Über einige physikalische Eigenschaften der Phosphor-12Wolframsäure 16.  
 — Komplexe Säuren 232 R.

Sobry de Bryn, Hydrazinhydrat 70 R.

Spring, W., Über die Farbe der Alkohole im Vergleich mit der Farbe des Wassers 253 R.

— Spez. Wärme des Wasserstoffsperoxyds 67 R.

Stange, M., Über einige Metallverbindungen der Triphosphorsäure 444.

Strick, A., s. Beckmann, E.

Šulc, Ot., Über das sogen. elektrolytische Silbersperoxyd 180.

— Über das sogen. Silbersperoxyd 89.

Swarts, F., Antimonfluochlorid 71 R.

### T.

Tammann, G., Spez. Wärmen von Lösungen 306 R.

— Volumänderung bei der Neutralisation 305 R.

— Abhängigkeit der Volume von Lösungen vom Druck 306 R.

— und Zepernick, K., Volume wässriger Salzlösungen zwischen 100 bis 150° 305 R.

Tanatar, S., Choina, J., und Kosyrew, D., Depression von Elektrolyten und Nichteurolyten in gemischten Lösungsmitteln 229 R.

Tarugi, N., Auslassung des Schwefelammoniums in der Analyse 245 R.

— Chromate 76 R.

Tassily, M., Basische Halogensalze 68, 69 R.

Teclu, Nic., Zur Kenntnis d. Flamme 64 R.

Tischtschenko, W., u. Zawoiko, N., Phosphor 231 R.

Thomas, V., Stickoxyd 71 R.

Thomsen, J., Atomgewicht d. Wasserstoffes 294 R.

-- Rationelle Atomgewichte 77 R.

Thomsen, J., Experimentelle Untersuchungen über die Dichte des Wasserstoffes u. des Sauerstoffes 1. — Bestimmung des Verhältnisses H:O 402 R.

Thomson, J. J., Elektrolyse von Gasen 468 R.

Thorpe, A., Monazit 67 R.

Tower, Superoxydelektroden 472 R.

Traube, H., Krystallformen 313 R.

### V.

Vandenberghe, Ad., Molybdändihydroxychlorid 74 R.

Vandavelde, Affinität des Wasserstoffes in der Hitze 67 R.

Villard, P., Kohlensäure, feste 69 R.

Violle, J., Graphit, spez. Wärme 314 R.

Vortmann, G., Halogenbestimmung durch Elektrolyse 400 R.

### W.

Walden, P., Optische aktive Derivate der Phenolessigsäure 297 R.

— Optische aktive Derivate der Bernsteinsäure 297 R.

— Russische Referate 229 R.

Wallace, s. Smith.

Walther, G., s. Gärtner, A.

Wanklyn, Atomgewicht des Kohlenstoffes 402 R.

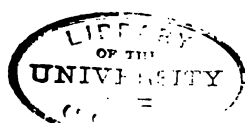
Warren, H. N., Cyanid darstellung 71 R.

Weinschenk, E., Vergleichende Studien über die dilute Färbung der Mineralien 375.

Wells und Penfield, Atomgewicht des Thallium 402 R.

Wendt, G., Über den Begriff „Atomvolum“ als Schwingungsbezirk des

- Atoms und das nat. System der Elemente 63 R.
- Werner, Alfred, Über eine eigentümliche Klasse von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platosoxalsäuren 46.
- Winkler, Cl., Atomgewicht des Kobalt und Nickels 402 R.
- Wislicenus, H., u. Kaufmann, L., Aluminium als Reduktionsmittel 405 R.
- Witt, O. N., Acetylen 80 R.
- Wood, Leitfähigkeiten 470 R.
- Z.
- Zawadski, Verzeichnis der russischen Normalmaße 240 R.
- Zepernick, K., s. Tammann, G.













U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236262

73989

Q D1

Z 37

v. 12

