



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.

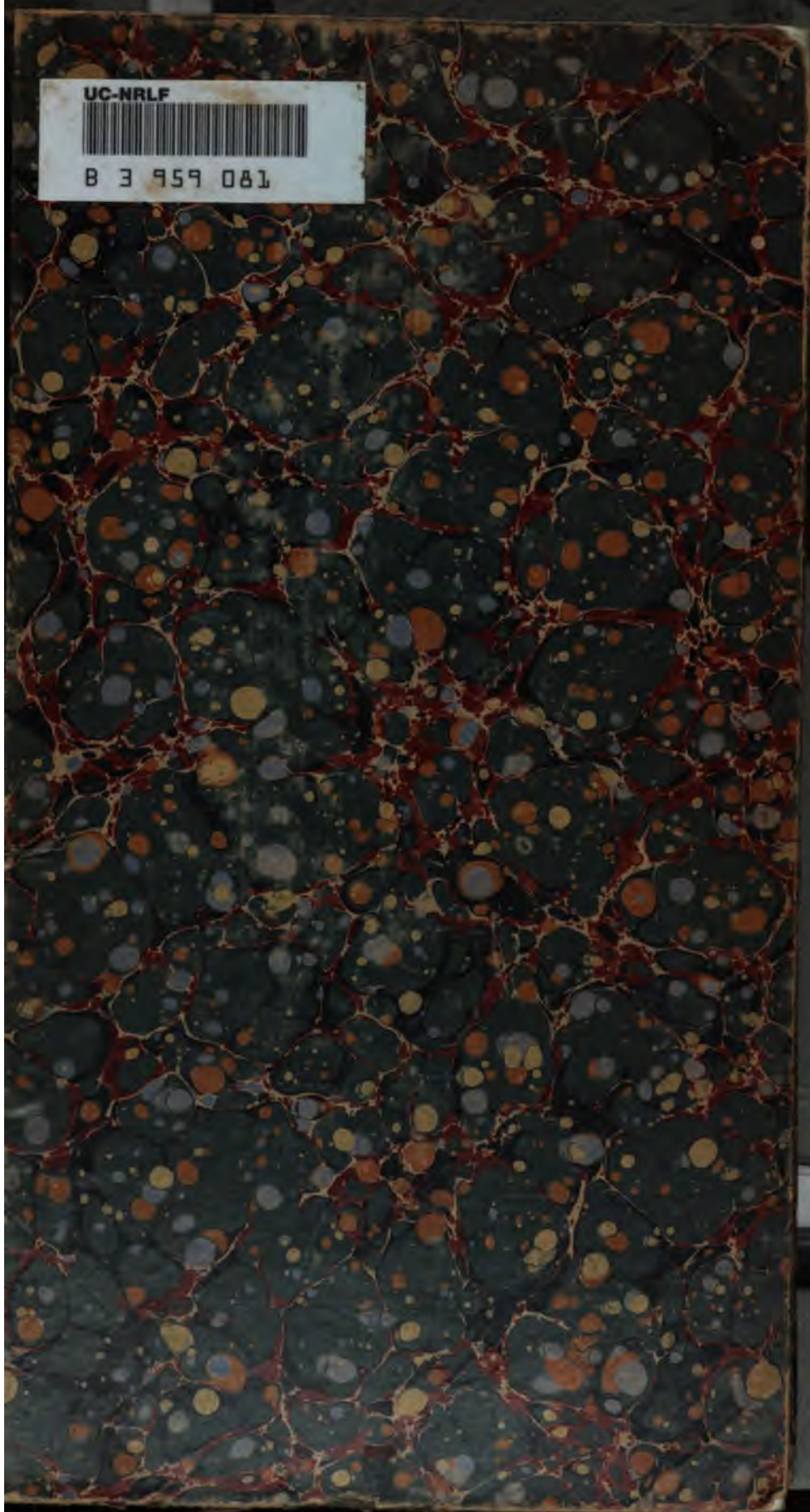
Über Google Buchsuche

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 3 959 081



**CHEMISTRY
LIBRARY**

LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.







.

Band 33.

Heft 1.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

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

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**

in Zürich

in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

*Ausgegeben am 18. November 1902. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von
verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.50.*

Inhalt.

	Seite
A. Thiel, Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid. Mit 3 Figuren im Text	1
Alfred Coehn und Moritz Gläser, Studien über die Bildung von Metalloxyden. Mit 2 Figuren im Text	9
F. W. Skirrow, Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor	25
R. J. Meyer, Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden. Mit 6 Figuren im Text	31
F. W. Clarke, Eine thermochemische Konstante. Vorläufige Mitteilung	45
James Locke, Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen. Mit 4 Figuren im Text	58
E. Wedekind, Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde. Mit einer Figur im Text	81
Robert Kremann, Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen. Mit 2 Figuren im Text	87
F. A. Gooch und J. C. Blake, Die Bestimmung der Bromsäure durch direkte Einwirkung von arseniger Säure	96
F. W. Küster u. Georg Dahmer, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenitrioxyd in wässriger Lösung	105
Litteraturübersicht	108

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis der Litteraturübersicht.

<p>Ålander, A., Ein Beitrag zur Bestimmung von Kaliumpermanganatmittels Natriumhyposulfits 111.</p> <p>Aloy, J., Untersuchungen über das Uran und seine Verbindungen 109.</p> <p>Auzenat, R., Bestimmung des Schwefels im Eisenkies 109.</p> <p>Barthel, Gustav, Verbrennungsöfen mit Benzinheizung 112.</p> <p>Biddle, H. C., Die Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen 108.</p> <p>Browning, Philip E., Über die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als saure Sulfate und von Kalium und Natrium als Pyrosulfate 109.</p> <p>Cavalier, J., Asidimetrie der Phosphorsäure mit Erdalkalien 111.</p> <p>Cohn, Robert, Eine neue Methode zur maß- und gewichtsanalytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink 111.</p> <p>Denigès, G., Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon in Gegenwart großer Mengen Arsen 110.</p>	<p>Dieterich, Karl, Eine neue Form von Reagenzpapier 112.</p> <p>Emich, F., Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser 111.</p> <p>Finkelstein, Alexis, Über passives Eisen 109.</p> <p>Gatehouse, Frank B., Die Bestimmung von Cyaniden neben Chloriden 110.</p> <p>Gawalowski, A., Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases (Birne) zu einem Normalbarometer mit einfacher Nullpunktkorrektur 112.</p> <p>Girardet, F., Pipette zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten 112.</p> <p>Guillet, Léon, Beitrag zur Untersuchung von Kupferaluminiumlegierungen 108.</p> <p>Hopkins, Cyril G., Methoden der Titerstellung von Säurelösungen 111.</p> <p>Kern, Edward F., Die quantitative Trennung und Bestimmung des Urans 111.</p>
--	--

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AREGG-Breslau, **M. BETHÉLOT**-Paris, **G. BODLÄNDER**-Braunschweig,
B. BRAUNER-Prag, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. CLASSEN**-Aschen,
P. T. CLEVE-Upsala, **W. CROOKES**-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIED-
HEIM**-Bern, **W. GIBBS**-Newport, **W. HEMPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T
HOFF**-Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KEHRMANN**-Genf,
K. KRAUT-Hannover, **G. LUNGE**-Zürich, **J. W. MALLET**-Virginia,
D. MENDELÉJEFF-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris, **L. MOND**-London,
W. NERNST-Göttingen, **A. PICCINI**-Florenz, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOSEBOOM**-Amsterdam, **H. E. ROSCOE**-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover, **W. SPRING**-Lüttich,
G. TAMMANN-Dorpat, **T. E. THORPE**-London, **A. WERNER**-Zürich
und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz
in Zürich

und

F. W. Küster
in Clausthal.

Dreiunddreissigster Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1903.

621
237
4.33

CHEMISTRY
LIBRARY

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. November 1902.

	Seite
A. THIEL, Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid. Mit 3 Figuren im Text	1
ALFRED COEHN und MORITZ GLÄSER, Studien über die Bildung von Metall-oxyden. Mit 2 Figuren im Text	9
F. W. SKIRROW, Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor	25
R. J. MEYER, Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden. Mit 6 Figuren im Text	31
F. W. CLARKE, Eine thermochemische Konstante. Vorläufige Mitteilung	45
JAMES LOCKE, Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen. Mit 4 Figuren im Text	58
E. WEDEKIND, Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde. Mit 1 Figur im Text	81
ROBERT KREMANN, Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen. Mit 2 Figuren im Text	87
F. A. GOOCH und J. C. BLAKE, Die Bestimmung der Bromsäure durch direkte Einwirkung von arseniger Säure	96
F. W. KÜSTER und GEORG DAHMER, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrifoxyd in wässriger Lösung	105

Heft 2.

Ausgegeben am 4. Dezember 1902.

R. J. MEYER, Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden. Zweite Mitteilung	113
RICHARD EHRENFELD, Studie zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure	117
F. W. KÜSTER und A. THIEL, Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen. 3. Mitteilung: Die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber. Mit 3 Figuren im Text	129
JULIUS MEYER, Über die Umwandlung polymorpher Substanzen	140
HERMANN GROSSMANN, Über die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumsalze	149

	Seite
E. RUPP, Die Jodometrie des Thalliums als Chromat	156
F. WINTELER, Die Bildung des Chlorkalks. Mit 2 Figuren im Text . .	161
PRAFULLA CHANDRA RAY, Studie über die Konstitution der Dimerkurammoniums Salze	198
JATINDRANATH SEN, Über die Zersetzung der Merkurammoniums Salze unter dem Einfluß der Wärme. Mit 3 Figuren im Text	197
PRAFULLA CHANDRA RAY, Dimerkurammoniumnitrat.	209

Heft 3.

Ausgegeben am 5. Januar 1903.

Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission	241
KARL SEUBERT, Über die Stellung des Tellurs im natürlichen System der Elemente	246
A. MIOLATI, Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Platinsäuren I . . .	251
A. MIOLATI und U. PENNINI, Über die Trichlorplatosäure	264
A. MIOLATI und F. W. GROTTANELLI, Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumtetranitritodiaminkobaltit	268
J. M. VAN BEMMELN, Das System (SbCl ₅ —HCl—H ₂ O), unter Mitwirkung von Dr. P. A. MEERBURG und Dr. U. HUBER NOODT. Mit 6 Figuren	272
O. DIMROTH, Über die Merkurierung aromatischer Verbindungen . . .	311
BOHUSLAV BRAUNER, Das Atomgewicht des Lanthans. Eine Antwort an Herrn H. C. JONES	317
MAX SALINGER, Zur Kenntnis der Manganite	322
W. HERZ, Über die gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure und starken Säuren	353
W. HERZ, Über die Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure	355
J. K. PHELPS, Die titrimetrische Bestimmung der Salpetersäure	357
F. W. KÜSTER, Über das Wesen des metastabilen Zustandes	368

Heft 4.

Ausgegeben am 23. Februar 1903.

Autorenregister für die Bände 31, 32, 33	398
Sachregister für die Bände 31, 32, 33	410
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 33.	

Literaturübersicht.

Literaturübersicht	108, 212
Bücherschau	284, 369



Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid.

Von

A. THIEL.

Mit 3 Figuren im Text.

Bei der üblichen Methode der Zinkbestimmung, nach der das Sulfid aus essigsaurer, durch Natriumacetat in ihrer Acidität noch wesentlich geschwächer Lösung gefällt wird, bedeutet die voluminöse Beschaffenheit des Zinksulfids einen erheblichen Übelstand. Es verstopft, wenn in einigermaßen beträchtlicher Menge vorhanden, die Poren des Filters bald so gründlich, daß diese Filtration zu einer sehr zeitraubenden Operation wird, zumal da der Analytiker mit Rücksicht auf die in jeder Hinsicht wünschenswerte ununterbrochene und nach Möglichkeit beschleunigte Filtration sich nebenher wenig beschäftigen kann. Es ist somit wünschenswert, einen Weg zu finden, der die mühsame Filtration ohne Einbuße an Genauigkeit umgeht.

In erster Linie käme hier der Ausweg einer volumetrischen Zinkbestimmung in Frage. Alle bekannten Methoden dieser Art sind mit so großen Mängeln behaftet, daß sie keinen vollwertigen Ersatz bieten können. Manche davon beruhen auf Grundlagen, die völlig unhaltbar sind, und geben nur zufällig ab und zu brauchbare Resultate. In einer Abhandlung über eingehende Studien zur Volumetrie des Zinks werde ich gemeinsam mit F. W. KÜSTER über diesen Gegenstand berichten.

Ohne irgend eine Beeinträchtigung der Genauigkeit läßt sich auch unter Beibehaltung der gewichtsanalytischen Bestimmung die Filtration vermeiden, wodurch der wirkliche Aufwand an Arbeitszeit bedeutend herabgesetzt wird. Die Zink enthaltende Lösung wird mit einem Überschuss von Ammoniumacetat versetzt, der zur Fällung

nötige Schwefelwasserstoff ebenfalls im Überschufs in Form von Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, und die Flüssigkeit zwei Minuten lang im Rundkolben über freier Flamme gekocht. Wenige Minuten nach Entfernung der Flamme hat sich das Zinksulfid fast vollständig in dichten Flocken abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit erscheint schwach getrübt; bei genauem Zusehen erkennt man als Grund dieser Trübung suspendierte, ganz gut einzeln sichtbare Niederschlagsflocken.

Ist das Absetzen in wünschenswerter Weise erfolgt (wobei man zweckmäfsig die Kolben schräg stellt, um beim Dekantieren den Bodenkörper nicht wieder von neuem aufzurühren), so giefst man durch ein gewöhnliches, rasch laufendes Filter (z. B. SCHLEICHER & SCHÜLL Nr. 597) ab; diese Operation ist, wenn die Flüssigkeit noch warm genug ist, bei einer Flüssigkeitsmenge von 400 ccm in etwa zwei Minuten beendet. Durchgehen von Spuren des Niederschlages kommt nur selten vor. Getrenntes Auffangen der ersten Anteile des Filtrates und nochmaliges Durchgiefsen durch dasselbe Filter führt dann sofort zu ganz klaren Filtraten.

Bei Benutzung SCHOTT'scher 500 ccm-Rundkolben und Anwendung von etwa 5 Millimolen (0.3 g) Zink gelingt leicht das Abgiefsen bis auf 20—40 ccm. Enthält nun die Lösung keine Salze von Alkalien oder alkalischen Erden (Ammoniumsalze schaden natürlich nichts), so ist damit alles Dekantieren beendet. Bei Anwesenheit derartiger Stoffe ist nochmaliges bzw. mehrmaliges Aufkochen und Dekantieren mit reinem Wasser und etwas H_2S oder eine nochmalige Auflösung und Fällung in derselben Weise, unter Umständen noch eine dritte Fällung, vorzunehmen. Ist die Menge der Verunreinigungen bekannt, so läfst sich aus der Menge der beim Niederschlage zurückbleibenden und der Gesamtflüssigkeit in einfachster Weise bestimmen, wie oft aufzukochen oder die Fällung zu wiederholen ist, damit in 20—40 ccm keine in Betracht kommende Menge von Verunreinigungen mehr enthalten ist.

Für gewöhnlich werden jedoch die Verunreinigungen in so kleiner Menge¹ vorhanden sein, dafs einmalige, höchstens doppelte Fällung ausreicht.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Rückstand wird nun in 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas gespült, was

¹ In der Zinkblende kommen nur selten Gehalte an Ca, Mg, K, Na von zusammen bis 3% vor.

sich mit Hilfe kleiner Trichter leicht bewerkstelligen läßt. Etwa zurückbleibende Reste des Niederschlages werden mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und nach Zusatz überschüssigen Ammoniaks herausgespült.

Die Verdampfung der Flüssigkeit aus den Erlenmeyerkölbchen wird auf dem Wasserbade vorgenommen. Um den Hals jedes Kölbchens wird eine 1—2 cm dicke Korkscheibe, in der Mitte mit einer entsprechenden Bohrung versehen und mitten durchgeschnitten, gelegt, wobei zur Verbindung der beiden Hälften ein mittelstarker Draht dient (s. Fig. 1). Das Kölbchen wird so bis an den

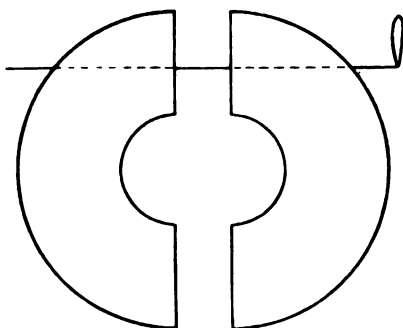


Fig. 1.

Hals in den Dampfraum des Wasserbades versenkt. Zur Beschleunigung der Verdampfung wird ein Luftstrom durch ein vorn etwas verengtes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr in das Kölbchen hineingeblasen.

50 ccm verdampfen auf diese Weise in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Das Ammoniumacetat zerfällt bei dieser Temperatur schon vollständig und verdampft. Von der Reinheit des Ammoniumacetats hat man sich natürlich durch Verdampfen unter denselben Bedingungen zu überzeugen.

Der Verdampfungsrückstand, zu dem man die Asche des für sich zu verbrennenden Filters fügt, wird dann kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Stde.) bei etwa 120° getrocknet und schließlich im Schwefelwasserstoffstrome geglüht. Dieses Glühen erfolgt in derselben Weise, wie das sonst übliche Glühen im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome. Ein Zusatz von Schwefel ist hierbei natürlich überflüssig. Die Kölbchen werden mit Deckeln von Rose'schen Tiegeln bedeckt; zur Zuleitung des Schwefelwasserstoffs kann man gebogene Glasröhren benutzen, die fast bis in die Mitte der Kölbchen hineinreichen.

Zum Schutze gegen das Springen der Kölbchen und zur Erreichung einer genügend hohen Temperatur bedient man sich zweckmäßig eines Ofens aus Asbestpappe, den sich jeder Praktikant mit wenig Mühe selbst herstellen kann. 3 mm starke Asbestpappe wird zu einem 10 cm hohen, 8 cm weiten Rohr aufgerollt und in dieser Lage durch herumgelegte Drahtreifen festgehalten. Dieses Rohr bildet den Mantel des Ofens. Als Boden dient eine 1 mm starke Asbestpappenscheibe von etwas größerem Durchmesser. Sie ist mit einigen konzentrischen, 1 cm weiten Löchern (s. Fig. 2) versehen, welche den Verbrennungsgasen der Heizflamme den Durchzug durch den Ofen, dicht an der Wandung des Kölbchens vorbei, ge-

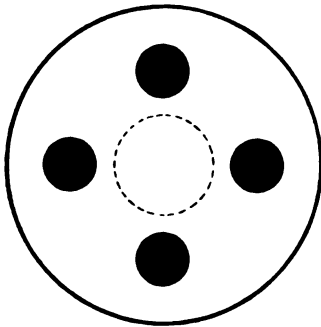


Fig. 2.

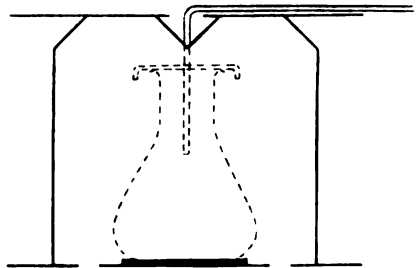


Fig. 3.

statten; zum besseren Abzuge der Heizgase ist der obere Rand des Mantels mit einigen Ausschnitten zu versehen (s. Fig. 3).

Als Deckel kann man eine dünne Asbestpappe oder besser eine dünne Glimmerplatte benutzen, durch deren etwa 1.5 cm weite Bohrung das Gaseinleitungsrohr geführt wird. Zweckmäßig ist auch die Anbringung eines Glimmerfensters in der Ofenwand zur Kontrolle der Flammenstärke.

Zu starke Erhitzung des Kolbenbodens vermeidet man durch vier untergelegte, kreuzweise über einander liegende Asbeststreifen, welche eine direkte Berührung des Kolbens mit dem Boden verhindern.

Nach einstündigem Glühen im Schwefelwasserstoffstrome wird ohne Unterbrechung der Erhitzung der Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff verdrängt, und das Glühen in letzterem noch 10 Minuten fortgesetzt.

Man läßt dann, wie gewöhnlich, im Wasserstoffstrome erkalten.

Der Schwefelwasserstoff ist mit Chlorcalcium, der Wasserstoff sorgfältig mit Chlorcalcium und konz. Schwefelsäure zu trocknen.

Feuchter Wasserstoff giebt bei Abwesenheit von Schwefel leicht Sauerstoffverbindungen des Zinks (Hydroxyd, Oxyd), welche weiterhin zu Zink reduziert werden. Dieses verflüchtigt sich und schlägt sich teilweise am Kolbenhalse und am Deckel wieder als Oxyd nieder.

Es können auf diese Weise beträchtliche Verluste entstehen.

Durch die Umsetzung des Ammoniumacetats mit dem Zinksulfid und darauffolgende Hydrolyse können sich ferner nicht unbedeutende Mengen von Zinkhydroxyd bilden. Nun erfolgt zwar durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome Umwandlung aller Sauerstoffverbindungen in Sulfid, aber bei der während der Verdampfung des Schwefels naturgemäfs herrschenden ziemlich niedrigen Temperatur bleibt diese Reaktion selbst bei $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen oft unvollständig.

Die einfachste Methode, Schwefel längere Zeit bei höherer Temperatur einwirken zu lassen, ist das Glühen im Schwefelwasserstoffstrome. Dieses Gas zerfällt bekanntlich beim Erhitzen teilweise in Schwefel und Wasserstoff und gestattet daher eine bequeme Anwendung von Schwefeldampf bei beliebig hoher Temperatur. Zugleich stellt dieser aus Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefeldampf eine außerordentlich reine Form des Schwefels dar, wie man sie aus dem gewöhnlichen kaum durch mehrfache Destillation erhalten kann.

Es erscheint somit empfehlenswert, das Glühen der Sulfide¹ im Wasserstoffstrome unter Zusatz von Schwefel² zu ersetzen durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrome und Vertreiben der letzten Spuren des Schwefels durch Wasserstoff.

Gewichtskonstanz ist meist schon nach einmaligem Glühen erreicht.

Die im folgenden mitgetheilten Versuche zeigen, dafs die Methode in der abgeänderten Form an Genauigkeit der üblichen mindestens gleichkommt.

¹ ZnS, MnS, FeS, PbS, Cu₂S.

² Bei der Prüfung des Schwefels ist die Verdampfung in H₂-Strome vorzunehmen, weil die häufig sich bildenden, aus organischen Verbindungen herrührenden Rückstände von Kohle sonst übersehen werden, indem sie bei Luftzutritt unter Oxydation verschwinden.

Versuche.

Benutzte Lösungen:

Zinkchlorid, 0.1 äqu. norm., durch Auflösen von reinem Zink in überschüssiger Salzsäure dargestellt.

Ammoniumacetat, 1.5 norm., hergestellt durch Neutralisation von Ammoniak mit Essigsäure. (20 ccm verdampften ohne wägbaren Rückstand.)

Schwefelwasserstoffwasser, bei Zimmertemperatur ca. 0.13 m.-norm.

1. Reihe.

Je 90 ccm $ZnCl_2$ + 100 ccm $NH_4C_2H_3O_2$ + 130 ccm H_2O + 80 ccm H_2S -Wasser wurden im Rundkolben über freier Flamme zwei Minuten lang flott gekocht. Nach dem Absitzen wurde noch heiss durch ein gewöhnliches, rasch laufendes Filter dekantiert, der Rückstand durch ein Trichterchen in ein 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen gegossen, die letzten am Glase haftenden Spuren nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Ammoniak hinzugefügt. Nach dem Abdampfen im Wasserbade wurde das besonders verbrannte Filter, sowie 3 g reiner Schwefel¹ hinzugefügt, darauf bei 120° $\frac{1}{2}$ —1 Stunde getrocknet. Dann wurde im Asbestofen im H_2 -Strome zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, bis aller Schwefel verdampft war, zuletzt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde stark geglüht (es sind hierzu grofse Brenner, z. B. Teclubrenner, nötig).

Nach dem Glühen zeigten die Kölbchen ein sehr verschiedenes Aussehen; bei manchen war das Glas völlig blank, bei anderen stärker oder schwächer weifs beschlagen; erstere Fälle gaben immer übereinstimmende, letztere regelmäfsig niedrigere, auch unter einander stark abweichende Resultate.

Der Wasserstoff war in trockenem Zustande angewandt worden. Der Beschlag trat immer dann auf, wenn nach dem Verdampfen des Schwefels stärker erhitzt wurde. Es wurden erhalten:

0.4397 g ZnS	—	kein Beschlag
0.4396 g „	—	„ „
0.4393 g „	—	„ „
0.4383 g „	—	Beschlag

¹ 20 g davon hinterliessen, im H_2 -Strome geglüht, 0.0002 g schwärzlichen Rückstand.

0.4396 g ZnS	—	kein Beschlag
0.4393 g „	—	„ „
0.4392 g „	—	„ „
0.4345 g „	—	Beschlag
0.4344 g „	—	„
0.4394 g „	—	kein Beschlag
0.4392 g „	—	„ „
0.4380 g „	—	Beschlag
0.4390 g „	—	„
0.4328 g „	—	„

Von 14 Versuchen waren also 6 unter Bildung von Zinkoxyd verlaufen und zeigten beträchtliche Verluste. Die Menge des ZnS schwankte zwischen 0.4328 und 0.4390 g, also um 1.4%. Die anderen 8 Versuche, welche durch das Fehlen des Beschlages schon dem Auge als gelungen erkennbar waren, gaben Resultate, die zwischen 0.4392 und 0.4397 g ZnS schwankten. Die größte Differenz beträgt 0.0005 g = 0.11 %, die größte Abweichung vom Mittel (0.4394) ist 0.0003 g = 0.07 %. Gelingt also die Bestimmung ohne Auftreten eines Beschlages, so sind die Resultate genau, anderenfalls können beträchtliche Verluste (bis zu 1.5 %) entstehen.

Diese Unsicherheit fällt nun bei Anwendung eines Schwefelwasserstoffstromes weg; dies beweist die

2. Reihe.

Fällung und Verdampfen genau, wie bei der 1. Reihe. Beim Trocknen und Glühen fällt jedoch der Zusatz von Schwefel weg. Es wurde im H₂S-Strome 1 Stunde lang, und zwar von Anfang an stark, geglüht. Zuletzt wurde der Schwefelwasserstoff durch 5—10 Minuten mit Hilfe von Wasserstoff verdrängt. Nochmaliges, $\frac{1}{4}$ stündiges Glühen zeigte meist, daß Gewichtskonstanz eingetreten war.

Es wurden erhalten:

0.4392 g ZnS	—	kein Beschlag
0.4394 g „	—	„ „
0.4397 g „	—	„ „
0.4395 g „	—	„ „
0.4393 g ¹ „	—	„ „
0.4392 g „	—	„ „

¹ Die beiden letzten Versuche wurden in Wirklichkeit mit je 40 cem 0.5 norm. ZnCl₂ angestellt und gaben 0.9763 und 0.9760 g ZnS.

Im Mittel 0.4394 g. Die größte Abweichung der einzelnen Versuche von einander beträgt 0.0005 g = 0.11 ‰, die größte Abweichung vom Mittel 0.0003 g = 0.07 ‰.

Die Mittelwerte der zweiten Reihe und der beschlagfreien Versuche der ersten Reihe stimmen absolut mit einander überein.

Zwei Analysen, im hiesigen kgl. Betriebslaboratorium von Herrn SCHUNKE, der hierin außerordentliche praktische Erfahrung und Übung besitzt, nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, ergaben auf je 150 ccm 0.1 norm. ZnCl_2

0.7297 und 0.7306 g ZnS , auf die im vorstehenden benutzten Mengen umgerechnet, 0.4378 und 0.4385 g, im Mittel 0.4381 g. Gesamtabweichung 0.0007 g = 0.16 ‰.

Das um 0.3 ‰ niedrigere Resultat erklärt sich wohl daraus, daß aus ziemlich großen Flüssigkeitsmengen (über 1 l) gefällt wurde.

Die Zinkbestimmung durch Abdampfen und Glühen im Schwefelwasserstoffstromer bietet also ohne die geringste Einbuße an Genauigkeit die Annehmlichkeit eines Minimums an Aufwand von Arbeit und Zeit.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1902.

Studien über die Bildung von Metalloxyden.

I. Über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickel-Lösungen.

Von

ALFRED COEHN und MORITZ GLÄSER.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Vor einiger Zeit hat der Eine von uns die Bedingungen aufgestellt, unter denen die „Elektrostenolyse“ genannte Erscheinung eintritt.¹ Man versteht darunter eine Metallabscheidung in Kapillarröhren-Poren von Thonzellen, Sprüngen von Glaswänden u. s. w. — durch welche der elektrische Strom zwischen zwei Elektroden innerhalb der Lösung eines Metallsalzes zu fließen genötigt wird. Es ergab sich die Gesetzmäßigkeit, daß zum Eintritt der Metallreduktion eine der drei Bedingungen erfüllt sein muß:

a) Das abgeschiedene Metall kann durch das negative Radikal des Salzes nicht gelöst werden.

b) Es bilden sich anodisch unlösliche Oxyde oder Superoxyde.

c) Das negative Ion wirkt auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydstufe ein.

Die Salzlösungen entsprachen bezüglich des Eintrittes oder Ausbleibens der Elektrostenolyse ausnahmslos der aus diesen drei Bedingungen zu entnehmenden Vorhersage. So gaben z. B. Platinchlorid (a), Bleiacetat (b), Eisenoxydulsulfat (c) die Erscheinung, während sie z. B. bei Kupfersulfat und Kaliumsilbercyanid ausblieb.

Auffällig erschien das verschiedene Verhalten von Kobalt und Nickel. Kobalt zeigte die Erscheinung, Nickel nicht. Von den drei Bedingungen konnte nur die anodische Oxydbildung in Betracht kommen. Es war aber bis dahin nicht bekannt, daß Kobalt- und

¹ COEHN, *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 651.

Nickelsalze sich in dieser Beziehung unterschieden. Die Prüfung, ob es dennoch der Fall ist, wurde zunächst unternommen, um zu erfahren, ob die gegebene Deutung der Stenolyse allgemein zutreffend und erschöpfend sei. Ein einfacher Versuch, bei welchem eine Lösung von Kobaltsulfat und eine von Nickelsulfat zwischen Platinelektroden zersetzt wurden, zeigte, daß aus Kobaltsulfat an der Anode sich ein Oxyd abschied, aus Nickelsulfat nicht. Damit war erwiesen, daß die oben gegebenen Bedingungen für die Elektrostenolyse auch diese beiden Metalle umfaßten und damit — soweit bekannt — allgemein gültig sind.

Im Anschluß an die frühere Mitteilung war bereits ausgesprochen worden,¹ daß es möglich sei, auf Grund des verschiedenen anodischen Verhaltens der beiden Metallsalze eine elektrolytische Trennung von Kobalt und Nickel zu bewirken. Im folgenden sollen die darauf bezüglichen Beobachtungen mitgeteilt werden.

2. Der Untersuchung im Hinblick auf den Zweck einer Trennungsmethode hatte rationeller Weise das Studium des anodischen Verhaltens der beiden Metallsalze unter verschiedenen Bedingungen vorherzugehen. Die Methode, welche hier die eigentliche chemische Untersuchung am sichersten leitet, ist die Messung der Zersetzungsspannungen. Eine Mannigfaltigkeit chemischer Vorgänge an der Elektrode gelangt zum Ausdruck in einer entsprechenden Anzahl von Unstetigkeiten der Zersetzungskurven. Die Messung geschah in der bereits mehrfach² beschriebenen Anordnung, wobei das Potential der Anode gegen eine konstante dritte Elektrode durch Kompensation gemessen wurde. Als solche diente die 0.1 n. Kalomelektrode; die Potentiale wurden auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Die anodischen Zersetzungskurven für Kobalt- und Nickelsulfat wurden aufgenommen:

- a) In schwach alkalischer Lösung, die durch Zusatz von Natriumacetat hergestellt war.
- b) In der Lösung der Neutralsalze, die durch Hydrolyse schwach sauer ist.
- c) In einer durch Zusatz freier Schwefelsäure stark sauer reagierenden Lösung.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898) 501.

² Vergl. z. B. *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 609.

Zu a) Zum Vergleich wurde hier die Kurve für reines Natriumacetat von gleicher Konzentration bestimmt. Das Ergebnis ist aus den folgenden drei Kurven (Fig. 1) und Tabellen (S. 12) ersichtlich:

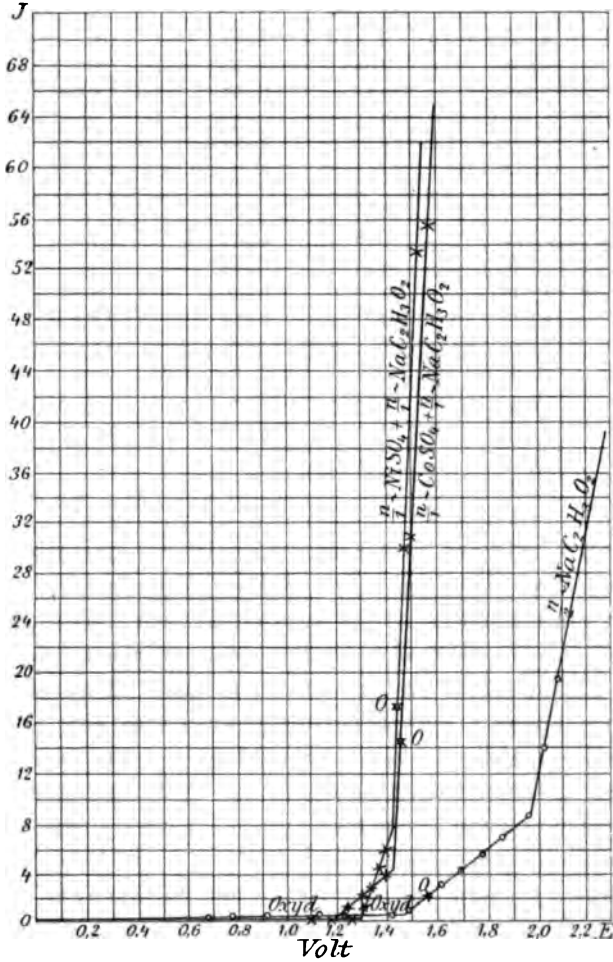


Fig. 1.

Natriumacetat zeigt zwei deutlich ausgeprägte Knickpunkte. Der erste entspricht der Entladung der Hydroxylionen, der zweite derjenigen der Acetionen. Kurz nach dem ersten Knick tritt Sauerstoffentwicklung auf.

Die beiden anderen Kurven zeigen ebenfalls eine jede zwei Knickpunkte. Der erste entspricht in beiden Fällen einer anodischen Oxydbildung. Es ist hier besonders leicht gemacht, den chemischen

0.5 <i>n</i> -NaC ₂ H ₃ O ₂		Gleiche Volumina <i>n</i> -NiSO ₄ und <i>n</i> -NaC ₂ H ₃ O ₂		Gleiche Volumina <i>n</i> -CoSO ₄ und <i>n</i> -NaC ₂ H ₃ O ₂	
Galvanomet.- Ausschlag	Potential	Galvanometer- Ausschlag	Potential	Galvanometer- Ausschlag	Potential
0	0.338	0	0.338	0	0.338
0.02	0.688	0.05	1.118	0	0.738
0.04	0.788	0.1	1.198	0.02	0.828
0.07	0.918	0.15	1.268	0.06	0.918
0.09	1.038	1.2	1.308 ¹	0.08	0.988
0.11	1.138	2.5	1.338	0.15	1.068
0.13	1.238	4.6	1.368	0.25	1.168
0.39	1.418	6.05	1.388	1.0	1.248 ¹
0.8	1.488	18.5	1.438 ²	2.3	1.318
1.6	1.558 ²	29.7	1.468	3.75	1.378
2.8	1.628	53.2	1.518	14.4	1.448 ²
4.05	1.698	?	1.558	31.0	1.488
5.2	1.778			42.5	1.528
7.0	1.858			55.8	1.558
8.6	1.958			75.9	1.608
14.0	2.018			?	1.658
19.7	2.078				

Vorgang zu bezeichnen, auf dessen Eintritt die Unstetigkeit in der Zersetzungskurve hinweist. Die Schwarzfärbung der als Anode dienenden Platinspitze tritt fast momentan nach Überschreitung des Knickpunktes ein, während ein halbstündiger Stromdurchgang unterhalb des Knickpunktes die Anoden blank läßt. Kurz oberhalb der zweiten Knickpunkte tritt Sauerstoffentwicklung auf. Es sei hier auf die sehr auffallende Erscheinung hingewiesen, daß die Sauerstoffentwicklung im reinen Natriumacetat später gefunden wird, als in den beiden anderen Lösungen. Es hängt das — wie an anderer Stelle ausführlich begründet werden soll — nicht von der Natur der Lösung, sondern von der Natur der Elektroden ab, indem die Sauerstoffentwicklung an Kobalt- und Nickeloxyd früher stattfindet als an Platin.

Zu b) Lösung der Neutralsalze, die durch Hydrolyse schwach sauer reagiert.

(Siehe Fig. 2 S. 13 und Tabelle, S. 14.)

Der Unterschied im Verhalten der beiden Salze tritt hier außerordentlich deutlich zu Tage. Der erste dauernde Stromdurchgang

¹ Oxyd.

² Sauerstoff.

setzt im Nickelsulfat bei 1.78 Volt ein, im Kobaltsulfat bereits bei 1.52 Volt. Der Augenschein lehrt, daß dieser letztere Punkt einer anodischen Oxydbildung entspricht, indem kurz oberhalb 1.52 Volt

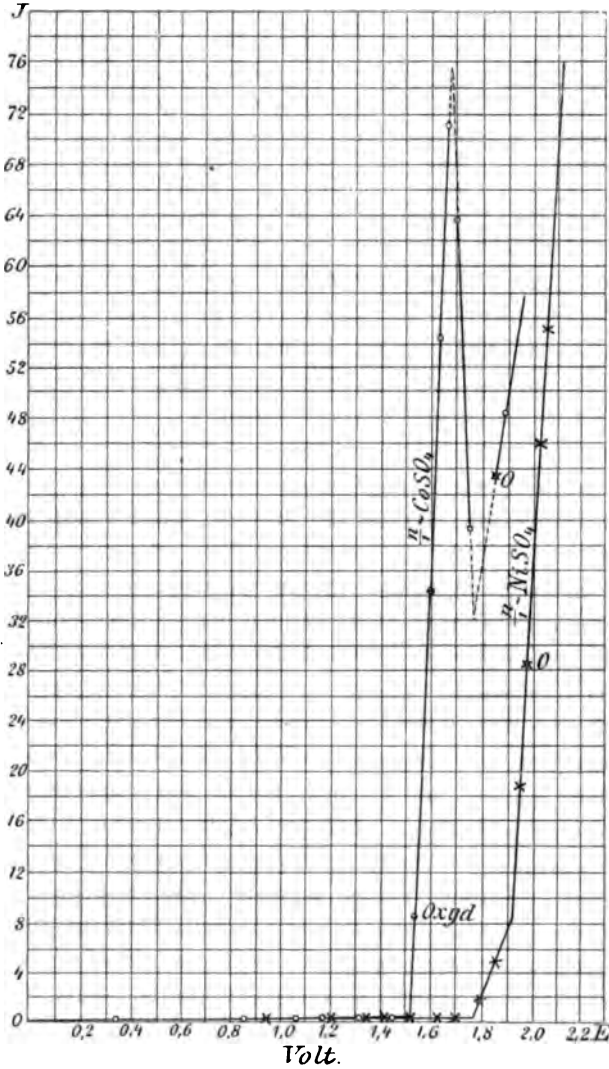


Fig. 2.

die Platinanode sich schwärzt. Das Herabgehen der Kurve nach diesem Punkte deutet auf den Eintritt eines Übergangswiderstandes am Oxyd, der dann bei Eintritt der Gasentwicklung überwunden

<i>n</i> -NiSO ₄		<i>n</i> -CoSO ₄	
Galvanometer-Ausschlag	Potential	Galvanometer-Ausschlag	Potential
0	0.338	0	0.338
0	0.938	0	0.858
0.02	1.088	0	1.068
0.04	1.198	0.03	1.158
0.08	1.328	0.08	1.308
0.12	1.428	0.4	1.448
0.16	1.528	8.4	1.538 Oxyd
0.2	1.618	34.4	1.598
0.35	1.698	54.3	1.638
1.6	1.788	71.2	1.678
5.0	1.848 Sauerstoff	?	1.688
13.8	1.928	63.6	1.698
27.7	1.985	37.3	1.758
46.0	2.038	41.2	1.828 Sauerstoff
53.3	2.038	48.3	1.878
?	2.108		

wird. Diese setzt wie in dem vorigen Falle am Kobaltoxyd wieder auffallend früher ein, als an der in der Nickellösung unverändert bleibenden Platinspitze.

Zu c) Endlich wurden noch die Kurven aufgenommen für Lösungen gleichen Metallgehaltes wie im vorigen Falle, aber mit Zusatz von einem gleichen Volumen 0.1 n. Schwefelsäure. Bei Nickel zeigte sich keine Abweichung gegen die vorigen Messungen, wohl aber beim Kobalt. Das Charakteristische der Erscheinung läßt sich aber in der Kurve nicht wiedergeben. Es besteht darin, daß an dem gleichen Punkte, an welchem früher die Oxydbildung eintrat, das dieser entsprechende — auf die Auslösung einer Übersättigung an der Elektrode deutende — Ansteigen nach Stromschluß gefunden wurde. Diesem kurzen Ansteigen folgte aber sogleich ein Sinken. Gelangte man dann zu der höheren, der Sauerstoffentwicklung entsprechenden Spannung, so zeigte sich wieder der gewöhnliche regelmäßige Verlauf. Das wesentliche ist, daß in der stark sauren Lösung ebenfalls eine Tendenz zur anodischen Oxydbildung besteht, daß aber die vorhandene Säure die Oxydbildung nicht zu stande kommen läßt: es tritt keine Schwärzung der Platinanode ein. Zu untersuchen bleibt die Frage, ob hier vielleicht die Bildung von Kobaltisulfat stattfindet.

Die Beobachtung der beginnenden Oxydbildung auf Grundlage der Zersetzungskurven führt also zu den Schlüssen:

In schwach alkalischer Lösung geben Kobalt- und Nickelsalze anodische Oxydbildung, Kobaltsulfat bei 1.21 Volt, Nickelsulfat bei 1.30 Volt.

In schwach saurer Lösung ergibt Nickel keine Oxydabscheidung, Kobalt eine solche bei 1.52 Volt.

In stärker saurer Lösung geben auch Kobaltsalze keine Oxydbildung mehr.

3. Die erhaltenen Ergebnisse wurden durch Elektrolyse in Platinschalen kontrolliert.

Aus Lösungen mit Natriumacetat schied sich sowohl aus Kobalt- wie aus Nickellösungen auf der als Anode dienenden Schale Oxyd ab.

In den durch Hydrolyse schwach sauren Lösungen der Neutralsalze ergab nur Kobalt einen Überzug auf der Anode.

In Lösungen mit freier Schwefelsäure ergab keines der beiden Metalle Oxydabscheidung. Wurde aber die aus der Messung der Zersetzungsspannung für stark saure Lösungen sich ergebende Tendenz des Kobalts, auch hier Oxyd zu bilden, dadurch unterstützt, daß dem anodisch oxydierenden Sauerstoff ein besonders hohes Potential gegeben wurde, so bildete sich auch hier Oxyd. Diese Verstärkung der oxydierenden Wirkung ist möglich, indem man den Sauerstoff sekundär durch Entladung von Fluorionen entstehen läßt, wobei er bei Abwesenheit oxydabler Substanzen als Ozon entweicht. In unserem Falle entsteht aus einer Lösung von Kobaltsulfat mit freier Fluorwasserstoffsäure anodisch das Oxyd — aus Nickellösung nicht. Dieses Oxyd aber löst sich bei Stromunterbrechung sofort wieder auf. Herr Dr. SKIBROW wird über diese Versuche das Nähere berichten.

4. Das auf der Schale abgeschiedene Kobaltoxyd zeigt besonders schön die Farben dünner Blättchen und erscheint in stärkeren Schichten schwarz. Die Durchsichtigkeit in dünnen Schichten ist eine Eigentümlichkeit der elektrolytischen Superoxyde, Wismut, Mangan, Blei u. s. w. Bei den Metallen wird die Erscheinung auch für die dünnsten Schichten nicht angetroffen. Es ist das erklärlich, wenn man bedenkt, daß z. B. beim Kupfer, dem wenigst absorbierenden Metall, die Amplitude des normal eindringenden Lichtes schon in einer Tiefe von $\frac{1}{28000}$ mm (etwa sechshundertstel von der Wellenlänge des Natriumlichts) auf $\frac{1}{2.72}$ des ursprünglichen Wertes reduziert ist.¹

¹ DRUDE, *Wied. Ann.* 39 (1890), 481.

Auch in chemischer Hinsicht zeigt der Niederschlag das Verhalten der elektrolytischen Superoxyde. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist er nicht merklich löslich. In konzentrierter Salzsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen Auflösung unter Chlorentwicklung. Außerdem löst sich der Niederschlag in Säuren bei Anwendung von Reduktionsmitteln wie Oxalsäure oder schwefliger Säure — auch dies in Analogie mit den elektrolytischen Superoxyden. Der Vorgang dabei ist so denken, daß z. B. beim Bleisuperoxyd eine umkehrbare Reaktion stattfindet nach dem Schema $\text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + \text{O}'' + \text{O}$. Die Reaktion erfolgt vollständig von links nach rechts, indem durch die Wasserstoffionen die Sauerstoffionen und durch das Reduktionsmittel die Sauerstoffatome weggenommen werden.

Durch seine Eigenschaften — elektrolytische Abscheidbarkeit und die Fähigkeit, infolge seines hohen Sauerstoffpotentials aus Salzsäure Chlor zu entwickeln — steht das Kobaltoxyd, für welches die Zusammensetzung Co_2O_3 gefunden wurde, den elektrolytischen Superoxyden wie PbO_2 , MnO_2 näher, als etwa dem Fe_2O_3 . Aus diesem Grunde wurde in der früheren Veröffentlichung von einem „Kobalt-superoxyd“ gesprochen. HÜTTNER in einer Arbeit über die Kobaltoxyde¹ rügt die Bezeichnung, indem er sie für das noch nicht dargestellte CoO_2 reservieren will. Es würde sich vielleicht empfehlen, die elektrolytischen Oxyde und Superoxyde, die eine Reihe von gemeinsamen Eigenschaften zeigen, mit einem besonderen Namen zusammenzufassen.

Unsere Analysen des Niederschlages stehen in Einklang mit den von HÜTTNER im Anschluß an unsere frühere Veröffentlichung ausgeführten Versuchen. Der auf einem Platindrahtnetz befindliche fest haftende Niederschlag wurde ausgewaschen, in verdünnte Salzsäure gebracht, erwärmt und das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung geleitet, die dann mit Natriumthiosulfat titriert wurde. Das in Lösung gegangene Kobalt wurde im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom reduziert. Um festzustellen, ob das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zum Metall mit der Stärke des Niederschlages sich änderte, wurden Schichten von verschiedener Dicke analysiert.

¹ *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 1.

Kobaltmenge in g	Co O _{akt.}
0.1888	7.5
0.1431	7.1
0.0981	7.0
0.0460	7.2
Mittel: 7.2	

In Betracht kommen könnten die Verbindungen CoO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 . Das Verhältnis des Metalls zum aktiven Sauerstoff wäre darin: $\frac{59}{16} = 3.7$; $\frac{118}{16} = 7.4$; $\frac{177}{16} = 11.1$. Man erkennt, daß der mittlere Wert dem gefundenen genügend nahe kommt, so daß die erhaltene Verbindung Co_2O_3 ist.

Zu diesen Analysen war eine Trocknung der Niederschläge nach dem Auswaschen nicht erforderlich gewesen. Um auch den Wassergehalt des Co_2O_3 festzustellen, wurde versucht durch Trocknen des Niederschlages zu konstantem Gewicht zu gelangen. Die bei Temperaturen über 100° getrockneten Niederschläge erwiesen sich aber als so hygroskopisch, daß eine genaue Wägung nicht ausführbar war. Dagegen zeigten sie während der Wägung konstantes Gewicht, wenn sie nach dem Auswaschen nur bei 40° einige Zeit getrocknet wurden. Man pflegt bei der analytischen Elektrolyse in ähnlicher Weise Mangansuperoxyd zu behandeln. Auch hier zeigt sich konstantes Gewicht nur nach dem Trocknen bei mäßiger Temperatur. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag gelöst und der Kobaltgehalt bestimmt.

Menge d. Niederschlages in g	Kobaltgehalt in %
0.0635	56.2
0.0615	56.3
0.0666	56.2
0.0837	55.3
0.1355	53.6
0.1334	53.0
0.2822	53.3

Man erkennt, daß der Metallgehalt in gleichen Mengen des Niederschlages konstant bleibt, bei zunehmender Stärke des Niederschlages aber abnimmt und von einer bestimmten Stärke an sich

nicht mehr ändert. Da die früheren Versuche gezeigt haben, daß das Verhältnis des Metalls zum Sauerstoff von der Stärke unabhängig ist, so kann die Änderung nur von einem variierenden Wassergehalt herrühren. Der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht ein Kobaltgehalt von 53.6 %; diesem also genügen die Niederschläge von einer bestimmten Schichtdicke ab. Die Formel $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt einen Metallgehalt von 58.4 %, dem sich die dünneren Schichten zwar nähern, dem sie aber nicht völlig entsprechen.

5. Um nun auf der so gegebenen Grundlage die Frage nach der Möglichkeit einer elektrolytischen Trennung von Kobalt und Nickel zu beantworten, war zunächst durch den Versuch zu prüfen, ob aus einer reinen Kobaltlösung alles Metall sich bis unter die Grenze der chemischen Nachweisbarkeit ausfällen läßt. Dazu ist erforderlich, daß kathodisch kein Kobalt als Metall ausfällt. Kobalt scheidet sich erst 0.22 Volt später als Wasserstoff ab.¹ Es ist also genügender Spielraum vorhanden, um bei vorsichtiger Elektrolyse die kathodische Metallfällung zu verhindern. Man wird dabei, um den Wasserstoff mit der kleinsten möglichen Spannung sich entwickeln zu lassen, Kathoden aus platinierterm Platin verwenden. Es wurden deshalb zu diesen Elektrolysen nicht Platinschalen benutzt, sondern Bechergläser mit einer platinierterm Platinplatte von 5×9.5 cm als Kathode und einem ebenso großen feinmaschigen Platindrahtnetz als Anode. Die Entstehung des Niederschlages wird durch Erhöhung der Temperatur außerordentlich gefördert. Wird die Lösung metallärmer, so erhitzt man das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas bis zum Kochen der Flüssigkeit. Diese Wirkung der Temperaturerhöhung ist zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die anodische Oxydabscheidung durch die Entladung komplexer negativer Ionen herbeigeführt wird. Derartige Ionen entstehen aus dem einfachen Salz durch Hydrolyse; bei dem hohen Temperaturkoeffizienten der Hydrolyse wird die Entstehung komplexer Ionen durch die Erwärmung begünstigt.

Der Niederschlag wächst nun, wie das auch von anderen elektrolytischen Superoxyden, z. B. dem MnO_2 , bekannt ist, nur bis zu einer bestimmten Stärke. Es ist daher wertvoll, zwei Drahtnetze zur Verfügung zu haben und nach Schwärzung des einen dieses in das Glas hinein abzuspritzen und durch das andere zu ersetzen. Man löst den Niederschlag von dem ersten in verdünnter Schwefel-

¹ NEUMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 215.

säure unter Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure und benutzt so die beiden Netze abwechselnd, bis ein frisch eingehängtes sich nicht mehr schwärzt. Zur Bestimmung des Kobalts wird dann die schwefelsaure Lösung erwärmt, bis sie nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, darauf mit Ammoniak im Überschuss versetzt und in bekannter Weise das Kobalt kathodisch ausgefällt.

Die Aufrechterhaltung der erforderlichen geringen Spannung geschieht am besten durch Abzweigen von einer kurz geschlossenen Thermosäule.¹ Die Versuche waren außerordentlich langwierig, da die letzten Spuren des Metalls nur schwer herausgingen. Eine Steigerung der Stromstärke war nicht möglich, ohne daß das Kathodenpotential über die zulässige Höhe stieg, wobei sogleich metallisches Kobalt sich ausschied. Zur Elektrolyse diente in allen Fällen eine Lösung von nickelfreiem Kobaltsulfat, die in 50 ccm 0.0807 g Kobalt enthielt. Diese wurde bis etwa 0.5 Liter verdünnt und unter Erwärmung elektrolysiert. Die Klemmenspannung betrug 2.3—2.4 Volt, die Stromstärke 0.01 Amp. Noch nach 20 Stunden nach Benutzung von 10 Anoden war nicht alles Kobalt heraus. Da aber frisch eingehängte Anoden nach einiger Zeit immer wieder Oxydabscheidung aufwiesen, wurden einige Elektrolysen mehrere Tage hindurch fortgesetzt. Es konnte sich dabei natürlich nicht um eine Methode handeln, sondern nur um die Beantwortung der Frage, ob es überhaupt möglich ist, auf solche Weise alles Kobalt aus der Lösung heraus zu bekommen. Es gelang dies in mehreren Fällen, so daß sich mit Sicherheit angeben läßt, daß die quantitative Ausfällung des Kobalts als Oxyd prinzipiell möglich ist.

Es mag hier eingefügt werden, daß die Verwendung von Chlorid oder Nitrat im wesentlichen zu den gleichen Erscheinungen führte wie die von Sulfat. Im Chlorid aber wurde bei der hohen Temperatur die Platinanode merklich angegriffen und das Nitrat scheint die Ausfällung gegenüber dem Sulfat noch zu erschweren. Aus diesen Gründen wurde für die weiteren Versuche das Sulfat beibehalten.

Die Notwendigkeit, das Potential der Kathode stets unter dem Entladungspotential des Kobalts zu halten, läßt nur die Anwendung sehr kleiner Stromstärken zu. Man wird also nach einem ähnlichen Hilfsmittel zu suchen haben, wie es bei der Bestimmung des Bleies als Superoxyd verwendet wird, um die gleichzeitige Abschei-

¹ Vergl. KÜSTER u. v. STEINWEHR, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898), 541.

dung metallischen Bleies an der Kathode zu verhindern. Dies gelingt, indem man die Entladung der Wasserstoffionen durch Erhöhung ihrer Konzentration erleichtert: aus stark saurer Lösung fällt an der Kathode kein Blei. Die oben dargelegte Messung der Zersetzungsspannungen hat aber bereits gelehrt, daß stark saure Lösungen anodisch kein Kobaltoxyd ergeben, für unsere Zwecke also nicht anwendbar sind. Beim Blei steht noch ein zweites Hilfsmittel zu Gebote, indem man eine andere Ionengattung von noch geringerer Lösungstension als Wasserstoff hinzufügt und diese kathodisch ausfällt. Elektrolysiert man eine Bleilösung, welche reichlich Kupfersalz enthält, so fällt an der Anode Bleisuperoxyd, an der Kathode nur Kupfer. Aber auch dieses Mittel ist in unserem Falle nicht anwendbar. Für jedes ausgefällte Cu entsteht anodisch eine äquivalente Menge freier Säure und deren Gehalt steigt bald über die Grenze, welche noch die Abscheidung von Co_2O_3 gestattet.

Man kann nun aber das Entladungspotential des Wasserstoffs nicht nur durch Vermehrung seiner Konzentration herabdrücken, sondern auch durch Hinzufügen eines Depolarisators für Wasserstoff. Als solcher erwies sich für den vorliegenden Zweck besonders geeignet das Kaliumbichromat. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen diesem und dem Wasserstoff ist so groß, daß auch bei Verwendung erheblicherer Stromdichten an der Kathode kein Gas auftrat. Damit war es ausgeschlossen, daß das sich erst nach dem Wasserstoff entladende Kobalt kathodisch abgeschieden werden konnte.

Es erwies sich ferner vorteilhaft, zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung etwas Kaliumsulfat zuzusetzen.

50 ccm der Lösung mit 0.0807 g Co wurden nach Zusatz von 0.1—0.2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 3—4 g K_2SO_4 auf 0.5 Liter verdünnt, bei einer Spannung von 2.3—2.4 Volt und der Stromstärke von 0.10 bis 0.15 Amp. 10 Stunden elektrolysiert. Es wurden fünf Anoden verwendet, deren letzte keinen Niederschlag mehr ergab. In der Lösung war dann kein Kobalt mehr nachweisbar, die Ausfällung war also vollständig.

6. Der nächste Schritt war, zu prüfen, ob die Zusätze zu dem Elektrolyten an der früher festgestellten Thatsache der Unabscheidbarkeit des Nickels als Oxyd nichts geändert hatten. Zu dem Zweck wurden 50 ccm einer kobaltfreien Lösung von Nickelsulfat, deren Metallgehalt 0.0846 g betrug, ebenfalls auf 0.5 Liter verdünnt, mit der gleichen Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und ebensoviel K_2SO_4 versetzt wie vorher. Nachdem der gleiche Strom wie vorher fünf Stunden hindurch-

gegangen war, war an der Anode noch keine Spur einer Abscheidung zu beobachten.

7. Damit konnte zu den Trennungsversuchen übergegangen werden. Die Versuchsbedingungen waren die bei den beiden Vorversuchen angegebenen. Elektrolysiert wurden Gemische der beiden Lösungen:

Lösung I. CoSO_4 . 50 ccm enthalten 0.0807 g Co.

Lösung II. NiSO_4 . 50 ccm enthalten 0.0846 g Ni.

Zwei Platindrahtnetz-Anoden wurden abwechselnd gebraucht. Sobald die eine geschwärzt war, wurde sie durch die andere ersetzt. Die Beendigung der Analyse war daran erkennbar, daß eine frische Anode nach einiger Zeit keine Spur von Niederschlag mehr erkennen liefs. Die zurückbleibende Nickellösung wurde dann noch auf Kobalt geprüft. Es wurde auf etwa 150 ccm eingedampft, nachdem zur Reduktion des noch vorhandenen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etwas schweflige Säure zugesetzt war. Dann mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, mit Essigsäure angesäuert und Kaliumnitrit hinzugefügt. Das Ausbleiben eines Niederschlages nach 24stündigem Stehen zeigte, daß es in allen Fällen gelungen war, das Kobalt aus der Lösung vollständig auszufällen.

Folgende Analysen waren hintereinander ausgeführt worden:

Nr.	Verwendete Lösungen		Gefunden	Differenz
1	50 ccm	Lösung I	0.0807 g Co	0.0801 g Co -0.0005 g
	20 "	" II	0.0388 g Ni	
2	30 "	" I	0.0484 g Co	0.0473 g Co -0.0011 g
	15 "	" II	0.0254 g Ni	
3	50 "	" I	0.0807 g Co	0.0812 g Co +0.0005 g
	50 "	" II	0.0846 g Ni	
4	50 "	" I	0.0807 g Co	0.0817 g Co +0.0010 g
	95 "	" II	0.0592 g Ni	
5	50 "	" I	0.0807 g Co	0.0814 g Co +0.0007 g
	25 "	" II	0.0423 g Ni	
6	50 "	" I	0.0807 g Co	0.0826 g Co +0.0019 g
	15 "	" II	0.0254 g Ni	

8. Die Resultate der Versuche erscheinen völlig befriedigend. Um sie aber nach jeder Richtung hin zu sichern, wurde das aus dem wieder aufgelösten Oxyd kathodisch ausgefällte Kobalt auf Nickel geprüft. Das Metall wurde dazu in der Platinschale mit

wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssigem Natriumkarbonat versetzt, hierauf mit Essigsäure angesäuert; sodann ein großer Überschuss von Kaliumnitritlösung zugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Der entstandene gelbe Kobaltniederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat in Kochhitze mit überschüssiger Lauge versetzt. Bei Gegenwart von Nickel entsteht ein apfelgrüner Niederschlag, welcher noch durch die Boraxperle näher untersucht wird.

Es zeigte sich das merkwürdige Resultat, daß zwar nicht in allen, aber doch in einer Reihe von Fällen sich eine, wenn auch außerordentliche schwache Nickelreaktion ergab. Die Menge war nicht wägbare — wie ja schon aus den oben angegebenen Analysenresultaten hervorgeht — aber die Reaktion war doch sicher vorhanden.

Mangelhaftes Auswaschen des Kobaltoxydniederschlags konnte nicht der Grund für diese Erscheinung sein, da die Sorgfalt beim Auswaschen nicht gut weiter getrieben werden konnte, als bei den Versuchen geschah.

Es blieben also nur die beiden Möglichkeiten zur Erklärung übrig, daß entweder doch zugleich mit dem Kobaltoxyd eine Spur Nickeloxyd — vielleicht in der Form einer festen Lösung — mit ausgefällt wurde oder aber, daß der Oxydniederschlag eine geringe Menge der Lösung so fest absorbiert oder eingeschlossen enthielt, daß sie durch Auswaschen nicht zu entfernen war. Die Entscheidung war dadurch gegeben, daß sich im zweiten Falle auch SO_4 im Niederschlage nachweisen lassen mußte. Zu dieser Prüfung wurde der elektrolytisch erhaltene Kobaltoxydniederschlag in Salzsäure gelöst, nach Neutralisation mit Ammoniak mit einem geringen Überschuss von Schwefelammonium gefällt und hierauf $\text{CoS} + \text{NiS}$ abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure aufgeköcht, um das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören, dann vom zusammengeballten Schwefel abfiltriert und mit Chlorbaryum eingedampft. Bei Aufnahme des Trockenrückstandes mit Wasser zeigte sich in der That ein sehr geringer Niederschlag von Baryumsulfat. Damit ist bewiesen, daß die schwache Nickelreaktion durch Absorption oder Einschluss von Lösung herbeigeführt wird.

Diese Thatsache findet ein interessantes Analogon in der Beobachtung von CLEMENS WINKLER,¹ nach welcher Kobalt und Nickel aus ihren Ammonsalzlösungen elektrolytisch niedergeschlagen, Spuren

¹ CL. WINKLER, *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 1.

von Ammonsalz einschließen, die durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. Auf den Grund für diese Thatsache soll an anderer Stelle näher eingegangen werden. Hier mag nur bemerkt werden, daß er in Zusammenhang steht mit der Fähigkeit von Kobalt, Nickel und deren Oxyden Gase sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff, sehr stark zu absorbieren. Die Flüssigkeitshäutchen der sehr fest an der Oberfläche haftenden Gasbläschen werden bei weiterer Metallablagerung leicht eingeschlossen.

Es hat aber keine Schwierigkeit, die elektrolytische Trennung von Kobalt und Nickel so vollständig zu machen, daß auf keine Weise mehr Nickel im Kobaltoxyd nachweisbar ist, und zwar dadurch, daß man die Elektrolyse wiederholt. Dazu wird aus der schwefelsauren Lösung des Kobaltoxydniederschlags die schweflige Säure verjagt, Ammoniak hinzugefügt und auch dessen Überschuß durch Erhitzen vertrieben. Darauf wird wieder $K_2Cr_2O_7$ hinzugefügt und abermals elektrolysiert. Selbst wenn dann Lösung im Oxyd eingeschlossen ist, ist die darin enthaltene Nickelmenge unterhalb der Grenze jeglicher Nachweisbarkeit.

9. Die Methoden zur quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel gehören zu den umständlichsten und zeitraubendsten. Die elektroanalytische Trennung ist nun, wie wir gesehen haben, zwar vollständig durchführbar, aber auch sie entbehrt der Einfachheit, welche sonst diese Methoden auszeichnet.

Besonders einfach und rasch ein sicheres Resultat ergebend, ist dagegen die qualitative Methode zur Prüfung von Nickellösungen auf Kobalt auf Grund der mitgeteilten Thatsachen. Die verdünnte Lösung der Neutralsalze wird mit K_2SO_4 und etwas $K_2Cr_2O_7$ versetzt, zum Sieden erhitzt und zwischen zwei Platindrähten einige Minuten bei einer Spannung von 2.3—2.4 Volt elektrolysiert. Bei Anwesenheit von Kobalt färbt sich die Anode dunkel. Daß dieser dunkle Anflug von Kobaltoxyd herrührt, kann dann mit der Boraxperle noch festgestellt werden. Eine Reihe von Versuchen ergab, daß diese Methode ganz außerordentlich empfindlich ist und darin nicht hinter der Kaliumnitritmethode zurücksteht.

Auf die technische Verwendbarkeit der elektrolytischen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel und auf die dazu geeignete Einrichtung soll hier nicht näher eingegangen werden.

10. Wenn die vorstehende Untersuchung auch nicht den Anspruch erheben kann, eine quantitative Trennungsmethode gegeben zu haben, welche die bisherigen an Einfachheit übertrifft, so ist sie

vielleicht methodisch nicht ohne Interesse für die Benutzung physikalisch-chemischer Hilfsmittel.

Die Untersuchung nahm ihren Ausgang von der Beobachtung elektrischer Erscheinungen in kapillaren Räumen. Unterschiede im Verhalten von Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse deuteten auf das Statthaben eines Unterschiedes im Verhalten der beiden Salzlösungen bei der Elektrolyse.

Messungen der Zersetzungsspannungen beider Salzlösungen ließen diese Unterschiede deutlich erkennen und messend verfolgen.

Auf Grund der bei diesen Messungen gefundenen Thatsachen konnte eine elektroanalytische Trennung von Kobalt und Nickel durchgeführt werden. Und im Anschluß daran wurde eine einfache elektrische Methode zum qualitativen Nachweis von Kobalt in Nickellösungen gegeben.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, August 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1902.

Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor.

Von

F. W. SKIRROW.

Wenn man die Reihe der Entladungsspannungen betrachtet,

$$O'' = 1.08; Cl' = 1.4; OH' = 1.67,$$

so ist ersichtlich, daß bei Einleiten von Chlor in Wasser Sauerstoff sich entwickeln muß. Diese Entwicklung wird jedoch, entsprechend der geringen Konzentration und der kleinen Bildungsgeschwindigkeit der Sauerstoffionen, nur sehr gering sein können.

Würde man dagegen einen Stoff hinzufügen, dessen Lösungstension noch über dem Entladungspotential der OH'-Ionen liegt, so würde die Sauerstoffentwicklung bedeutend vermehrt erscheinen. Dies ist nach den Versuchen von MOISSAN der Fall bei der Einwirkung von Fluor. Es entwickelt sich dabei Sauerstoff und zwar in der dem hohen Bildungspotential entsprechenden aktiven Form als Ozon.

Sind nun in einer Lösung, in welcher Sauerstoff anodisch entwickelt wird, oxydierbare Substanzen zugegen, so hängt die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs ab von dem Potential, bei welchem der Sauerstoff entsteht.¹

Daraus ist zu schließen, daß die weitgehendste Einwirkung auf oxydable Substanzen bei der Elektrolyse durch sekundäre Einwirkung entladener Fluorionen erzeugt wird.

Dieser Schluss sollte im folgenden zunächst an einigen anorganischen Beispielen geprüft werden.

¹ NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1547.

Versuchsordnung.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. In zwei gleich großen Platinschalen wurde ein bestimmtes Volum der zu untersuchenden Lösung hineingebracht und mit Flußsäure bzw. Schwefelsäure zum gleichen Säuregehalt angesäuert.

Diese und ein Präzisions-Ampèremeter wurden hinter einander in einen Stromkreis geschaltet. Die Schalen wurden als Anode benutzt, während als Kathode eine Spule von Platindraht diente.

Nachdem eine bestimmte Elektrizitätsmenge hindurch gegangen war, wurde die oxydierte Menge bestimmt und die prozentische Ausbeute (d. h. Prozent-Sauerstoff benutzt zur Oxydation zu Gesamt-Sauerstoff nach dem FARADAY'schen Gesetz) berechnet.

Es wurde noch die Möglichkeit geprüft, ob vielleicht unter diesen Bedingungen eine Bildung von Hydroperoxyd oder Überschwefelsäure stattfindet. Ein Versuch wurde dazu in der Weise gemacht, daß verdünnte Schwefelsäure mit Zusatz von Flußsäure bzw. Schwefelsäure elektrolysiert wurde. In keinem Falle aber konnte eine solche Bildung nachgewiesen werden.

In einigen Fällen wurden Versuche gemacht, um die Anodenspannung mittels konstanter Cadmiumelektrode unmittelbar zu bestimmen. Es ist mir aber nicht gelungen, konstante Werte zu erzielen.

Oxydation von Chromsalzen.

Hier wurde eine Lösung von Chromsulfat genommen und mit Flußsäure bzw. Schwefelsäure angesäuert. Durch Elektrolyse entsteht an der Anode Chromsäure, welche mittels Jodkalium und Thiosulfat bestimmt wurde. Die Versuchsbedingungen wurden möglichst variiert und die Resultate sind in der Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1.

Konz. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ norm.	Konzentr. Säure norm.	Zeit in Minuten	Strom in Amp.	Elektr. Menge (Coulomb)	% Ausbeute	
					Fluß- säure	Schwefel- säure
50	2.54	40	0.08	192	22.34	8.8
50	2.54	40	0.2	480	15.8	9.5
50	2.54	18	0.2	216	19.9	10.8
50	2.54	25	0.08	120	36.7	19.0
50	2.54	25	0.08	120	37.6	19.0
50	2.54	10	0.08	48	49.8	26.4
50	1.27	10	0.08	48	32.6	14.1
10	2.54	10	0.08	48	70.0	28

Man sieht, obschon die Ausbeute stark von der Versuchsdauer, der Stromdichte und der Konzentration abhängt, ist doch immer die Ausbeute in der Flußsäurelösung sehr viel größer als in der Schwefelsäurelösung.

Oxydation von Manganosalzen.

Für diese Versuche wurde eine Lösung von Mangansulfat ungefähr zehntelnormal angewandt. Es stellte sich heraus, daß in der Schwefelsäurelösung Braunstein ausgeschieden wird, während in der Flußsäurelösung eine braune Lösung sich bildete. Diese braune Lösung wurde durch Kochen gefällt; mit NH_4F gab sie einen rosenroten Niederschlag. Man kann das Produkt also mit Wahrscheinlichkeit als MnF_4 betrachten.

Zuerst ist der Versuch, Permanganat daraus zu bekommen, ohne Erfolg geblieben. Die Ursache davon, wie es sich später herausstellte, war die, daß kein Permanganat dauernd bestehen konnte, bis alles Manganosalz beseitigt war. Dann begann sich plötzlich Permanganat zu bilden und in einigen Minuten war Permanganat reichlich vorhanden. Daß es wirklich Permanganat war, wurde mit Hilfe des Absorptionsspektrums immer nachgewiesen. Der Vorgang mit HF-Lösung verlief also in zwei Stufen. 1. Bildung von MnF_4 . 2. Oxydation von MnF_4 zu Permanganat. Bei diesem Versuche wurde es, um die Reduktion an der Kathode zu verhindern, vorteilhaft gefunden, nur eine Spitze von Platin als Kathode anzuwenden.

Zunächst seien einige Resultate mitgeteilt, die in der ersten Stufe erhalten wurden.

Tabelle 2.
n/10 MnSO_4

Konz. Säure norm.	Zeit in Minuten	Stromstärke in Amp.	Elektr. Menge in Coulomb	% Ausbeute	
				HF	H_2SO_4
0.4	74	0.1	444	54.8	36.1
1.2	50	0.2	600	37.9	16.3
1.2	20	0.9	1080	30.87	8.73
1.2	10	0.9	540	42.9	15.2

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß unter den verschiedensten Bedingungen die Ausbeute in der Flußsäurelösung ganz erheblich größer ist als in der Schwefelsäurelösung.

Ferner wurde die Elektrolyse so weit geführt, daß Permanganat in der Flußsäurelösung reichlich vorhanden war, dann war in der Schwefelsäurelösung keine Spur von Permanganat nachzuweisen, d. h. in der Schwefelsäurelösung war noch nicht alles Manganosalz in Braunstein übergeführt. Daß diese Auffassung richtig ist, wird auch durch folgenden Versuch weiter bestätigt. — In verdünnter Schwefelsäure und in verdünnter Flußsäure wurde reiner Braunstein suspendiert und dann werden die beiden hinter einander elektrolysiert. Nach einigen Minuten wurde in beiden Fällen Permanganat gebildet, doch war sofort zu bemerken, daß in der Flußsäure erheblich mehr Permanganat gebildet wurde, wie in der Schwefelsäurelösung.¹

Es wurden außerdem Versuche gemacht, um die stufenweise Oxydation von Mangan in Flußsäurelösung näher zu studieren.

Aus Tabellen 1 und 2 sieht man gleich, daß bei gleicher Stromdichte die Ausbeute mit zunehmender Zeit immer abnimmt. Es lag der Gedanke nahe, daß, wenn eine neue Reaktion plötzlich eintrat, eine erhöhte Ausbeute stattfinden würde. Es wurden also eine Reihe von Elektrolysen bei gleicher Konzentration und Stromdichte ausgeführt, um die Beziehung zwischen der Zeit und der Ausbeute zu ermitteln. Es wurde in folgender Weise verfahren. — Zwei Schalen mit genau derselben Lösung wurden hinter einander elektrolysiert. Nach bestimmter Zeit wurde eine Schale ausgeschaltet und der Inhalt titriert. Die andere wurde dann zehn Minuten länger noch elektrolysiert und dann titriert. In dieser Weise konnte man die Ausbeute in einem bestimmten Zeitintervall berechnen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 mitgeteilt.

Tabelle 3.

Zeitintervall (10 Minuten)	Ausbeute in %
1	42.9
2	18.9
Permanganat eben gebildet	
3	34.3
4	12.1
Permanganat reichlich vorhanden.	

¹ Im Laufe dieses Versuches sind die Beobachtungen von MORSE und von RECKLINGHAUSEN und anderen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 48, daß neutrales Kaliumpermanganat durch Braunstein reduziert wird bestätigt worden. Die Lösung bleibt dabei neutral und daß Gesamtkalium wird im Niederschlag erhalten.

Wie man sieht, fällt die Ausbeute mit der Zeit rasch ab. Sobald aber Permanganat gebildet wird, steigt die Ausbeute plötzlich, um wieder rasch zu sinken.

Oxydation von Kobaltsalzen.

Vor kurzem hat Herr Dr. COEHN¹ gezeigt, dafs, wenn man eine neutrale Lösung von einem Kobaltsalz elektrolysiert, man an der Anode einen schwarzen Überzug von Co_2O_3 erhält. Diese Reaktion wird aber durch Säurezusatz vollkommen gehemmt.

Es fragt sich nun, ob die oxydierende Kraft in einer Flusssäurelösung grofs genug wird, um diese hemmende Wirkung zu besiegen; und in der That hat der Versuch gezeigt, dafs, wenn man eine Flusssäurelösung von Kobalt elektrolysiert, ein schwarzer Überzug an der Anode sich ausscheidet, welcher durch Analyse als Co_2O_3 sich erwies. In einer gleich sauren Schwefelsäurelösung wurde keine Spur von Co_2O_3 gebildet.

Sobald man den Strom unterbricht, geht dieser Überzug schnell in Lösung und zwar wieder als Oxydulsalz.

Über die Oxydation von Kohlensäure.

Es wurde auch untersucht, ob man bei dieser Methode die Überkohlensäure von CONSTAM und von HANSEN² bekommen konnte. Es wurde somit ein Strom von Kohlensäure in eine Flusssäurelösung, welche in einer Kältemischung sich befand, eingeleitet und gleichzeitig elektrolysiert.

Est stellt sich heraus, dafs auf diese Weise keine Spur von Überkohlensäure gebildet wird.

Dieses Resultat spricht sehr für die Auffassung von CONSTAM und von HANSEN über die Bildungsweise von Überkohlensäure, dafs zwei ihrer Elektrizität beraubte HCO_3 -Ionen zu elektrisch neutralem $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ zusammentreten, ganz ähnlich wie z. B. zwei Chlorionen zu einem neutralen Chlormoleküle zusammentreten.

Auch konnte, wie früher erwähnt, wenn man ein Gemisch von Schwefelsäure und Flusssäure elektrolysiert, keine Überschwefelsäure nachgewiesen werden.

¹ *Z. anorg. Chem.* 33 (1902), 9.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3 (1896), 137.

Versuche mit organischen Substanzen.

Qualitative Versuche zeigten, daß Benzol und Naphthalin in Flußsäurelösung merklich oxydiert werden und zwar schneller, wie in Schwefelsäurelösung. Was aber dabei entsteht, habe ich nicht Gelegenheit gehabt, zu untersuchen, doch scheint es jedenfalls nicht Phenol zu sein.

Auf organischem Gebiete scheint die Anwendung der mitgeteilten Oxydationsmittel besonders aussichtsvoll zu sein. Wegen Abreise aber mußte diese Untersuchung schon jetzt abgeschlossen werden.

Die bisherigen Versuche haben den unzweideutigen Beweis dafür erbracht, daß die sekundäre Einwirkung entladener Fluorionen auf oxydable Substanzen eine energischere Oxydationswirkung herbeiführt, als sich in Lösungen erreichen läßt, die keine Fluorionen enthalten.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. NERNST und Herrn Privatdozent Dr. COEHN für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre mir stets freundlich erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, August 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1902.

Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden.

Von

R. J. MEYER.

Mit 6 Figuren im Text.

Wer sich eingehender mit dem Studium der seltenen Erden beschäftigt, muß zu der Überzeugung gelangen, daß wir von dem Ziele der vollkommenen Trennung und Reindarstellung dieser analytisch so schwer zu behandelnden Körper noch weit entfernt sind. Wenn man zunächst nur die Cererden berücksichtigt, die wir heute immerhin bedeutend besser beherrschen, als die viel komplizierteren und noch schwieriger zu trennenden Gemische der Yttererden, so macht sich auch bei den ersteren in vielen Fällen der Mangel an charakteristischen Reaktionen zur Unterscheidung und Identifizierung der einzelnen Glieder der Gruppe empfindlich fühlbar. Für den Nachweis des Cers galt bisher die von LECOQ DE BOISBAUDRAN eingeführte Reaktion mit Wasserstoffsperoxyd als unfehlbar; neuerdings hat nun MARC¹ nachgewiesen, daß dieselbe unter bestimmten Umständen versagt; für das Lanthan fehlt es überhaupt an einer brauchbaren und charakteristischen Reaktion, denn die Blaufärbung, die das basische Acetat mit Jod giebt, verliert sofort ihren eindeutigen Charakter, wenn andere Erden gleichzeitig zugegen sind, und selbst das Funkenspektrum läßt, wenn es sich um den Nachweis kleiner Beimengungen handelt, häufig genug im Stich. Ebenso schwierig gestaltet sich der Nachweis kleiner Mengen von Samarium bei Gegenwart von Didym. Am besten steht es noch um die Erkennung des Neodyms und Praseodyms, deren Absorptionsspektren außerordentlich charakteristisch sind, und von denen man mit Hilfe eines guten Spektralapparates auch sehr geringe Mengen nachweisen

¹ MARC, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2370.

kann, obwohl die Empfindlichkeit auch dieser Reaktion zweifellos früher vielfach überschätzt worden ist. — Bei dieser Sachlage ist die neue Anregung, die von H. BEHRENS¹ ausgeht, das Fortschreiten der Trennungen und die Reinheit von Präparaten der seltenen Erden durch das mikroskopische Bild gewisser Salze derselben zu kontrollieren, der größten Beachtung wert. Als geeignet für diesen Zweck erweisen sich nach der Feststellung von BEHRENS vor allen anderen Salzen die Succinate, weil ihre Krystallformen bis zu einem gewissen Grade für die einzelnen Erden charakteristisch sind und isomorphe Mischungen bei ihnen in geringerem Maße aufzutreten scheinen, als bei anderen Salzen. Das Resultat, zu dem BEHRENS auf Grund seiner mikroskopischen Prüfung gelangt, gipfelt in dem Satze: „. . . . eine durch bessere Untersuchungsmethoden geschärfte Kritik lehrt, daß die alten Methoden hätten verbessert, aber niemals verlassen und zur Seite gelegt werden sollen. Nicht das Bessere, sondern das Suchen nach Besserem ist hier der Feind des Guten gewesen“. Ob dieses harte Urteil, das BEHRENS über die modernen Methoden fällt, gerechtfertigt ist, läßt sich aus den Andeutungen, die in der zitierten Schrift gegeben werden, wohl kaum erkennen. BEHRENS behandelt zwar die wichtigeren Trennungsmethoden der Ceriterden kritisch, aber es bleibt doch trotz der geradezu verwirrenden Fülle von Einzelangaben und Verbesserungsvorschlägen stets bei Andeutungen; man vermißt ein genaueres Eingehen auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung, insbesondere auch Angaben über die in Arbeit genommenen Gewichtsmengen. Daß BEHRENS am Schluß einen Trennungsversuch skizziert, bei dem er von 10 g der gemischten Oxalate ausging, läßt darauf schließen, daß keine der Methoden an größeren Mengen Material erprobt wurde, was bei den besonderen Eigenheiten der seltenen Erden nicht nur wünschenswert, sondern sogar notwendig ist, insofern Verfahren, die im kleinen versagen, im großen sehr wohl anwendbar sein können.

Die Grundlage und das Kriterium für die Beurteilung aller von BEHRENS mitgeteilten Versuche bildet, wie erwähnt, die mikroskopisch-krystallographische Prüfung der bernsteinsäuren Salze. Um ein eigenes Urteil über die von BEHRENS erhaltenen Resultate zu gewinnen, war es demnach erforderlich, zunächst diese Grundlage zu studieren. Ich habe mich bemüht, dies

¹ H. BEHRENS, „Ein Beitrag zur Kenntnis der Metalle der Ceriumgruppe“, *Arch. néerland* [2] 6 (1902), 67.

möglichst eingehend zu thun und gebe in folgendem die Resultate wieder, die allerdings nicht in allen Punkten mit den von BEHRENS gewonnenen übereinstimmen.

1. **Untersuchungsmaterial.** In der Überzeugung, daß man von möglichst wohldefiniertem Ausgangsmaterial ausgehen müsse, wurde der nachfolgenden Prüfung eine Reihe von Präparaten zu Grunde gelegt, deren Reinheitsgrad und Zusammensetzung von anderen Untersuchungen her schon mit ziemlicher Sicherheit bekannt war; es waren dies:

a) Reines Didymoxyd. Dasselbe war nach der von R. J. MEYER und M. KOSS¹ beschriebenen Methode von Cer, durch Fraktionierungen mit Magnesia nach MUTHMANN und RÖLIG² von Lanthan, und mittels der Kaliumdoppelsulfate von Yttererden befreit worden; das Präparat enthielt in überwiegender Menge Neodym, daneben in geringerer Menge Praseodym; für die Anwesenheit von Samarium gab das Absorptionsspektrum keine Anhaltspunkte.³

b) Praseodymsuperoxyd, bezogen von der Firma CHENAL, DOULHET & Cie. in Paris. Die grüne Lösung des dunkelschwarzbraunen Pulvers zeigte spektroskopisch in ganz schwacher Andeutung einen geringen Neodymgehalt. Die Gegenwart einer geringen Menge Lanthan ist bei der Darstellungsweise dieses Produktes von vornherein wahrscheinlich. Hierfür spricht auch der Oxydationswert des Präparates, der 3% aktiven Sauerstoffs beträgt.⁴

c) Neodymoxyd, bezogen von derselben Firma, enthielt Spuren von Praseodym und von Samarium, war nach der Prüfung mittels Funkenspektrums frei von Lanthan.

d) Samariumoxyd, bezogen von derselben Firma, enthielt geringe Mengen Neodym, war frei von Lanthan.

e) Lanthanoxyd. Es wurden zwei Präparate benutzt. Das eine käufliche enthielt etwas Praseodym, das andere, eigener Darstellung, war sorgfältig von Praseodym durch Fraktionierung mit

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 672.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1721.

³ Die spektralanalytischen Prüfungen wurden stets in 10 cm dicker Schicht der konzentrierten Lösungen vorgenommen. Der Apparat war ein Universal-spektralapparat größten Modells von KRÜSS in Hamburg. Samarium ist in dem zur Darstellung dieses Didyms benutzten Ausgangsmaterial, dem „Cerium oxalicum“ aus Monazitsand überhaupt nur in Spuren vorhanden, ebenso wie Yttererden. Vergl. hierzu C. R. BÖHM in *Zeitschr. angew. Chem.* 1902, 372 ff.

⁴ Vergl. MARC, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2370.

Magnesia befreit worden und durfte nach der spektralanalytischen Prüfung als rein angesehen werden.

f) Cerpräparate. Ceriammoniumnitrat, zehnmal umkrystallisiert, ferner Cerosulfat, nach verschiedenen Methoden gewonnen, didymfrei, ein weißes, ganz schwach gelbstichiges Dioxyd liefernd.

2. Methode der mikroskopischen Prüfung. Über die Herstellung der mikroskopischen Präparate spricht sich BEHRENS nur an einer Stelle seiner Abhandlung, und zwar in der Anmerkung auf Seite 38, ganz kurz aus. Man soll, um charakteristische Formen zu erhalten, einen Überschufs des Fällungsmittels (Ammoniumsuccinat) vermeiden, vielmehr einige Kryställchen in die „ziemlich verdünnte Lösung“ bringen und dann eine halbe Stunde stehen lassen. Thatsächlich ist nun, wie ich feststellen konnte, die Konzentration der Lösung in vielen Fällen für die Art des mikroskopischen Bildes der Succinate von so ausschlaggebender Bedeutung, daß ihr Einfluß näher definiert werden mußte. Versetzt man verhältnismäßig konzentrierte neutrale Lösungen der Chloride, d. h. solche, die gegen 1 g Oxyd in 100 ccm enthalten, in der von BEHRENS angegebenen Weise mit Kryställchen von Ammoniumsuccinat, so erhält man sofort entstehende voluminöse Fällungen, die nach einiger Zeit unter dem Mikroskope ein dichtes Gewirr von mit einander verwachsenen Büscheln und Nadeln erkennen lassen. Bei solcher Konzentration unterscheiden sich aber die Bilder, die die verschiedenen Erden geben, kaum in erkennbarer Weise von einander. Deutliche Differenzen treten erst auf, wenn die Lösungen wesentlich verdünnter sind, und zwar ist die Konzentration, bei der die eigentlich charakteristischen Formen entstehen, für jede Erde, je nach der Löslichkeit ihres Succinats, eine individuelle.

Es mußten also Lösungen verschiedener Konzentration untersucht werden. Man verfuhr daher in der Weise, daß man von einer mit Bezug auf die Oxyde oder Chloride 0.5 %igen Lösung ausging und diese dann allmählich verdünnte. Angewandt wurden stets neutrale Chloridlösungen, die im allgemeinen durch Lösen der gewogenen Oxyde oder Karbonate in Salzsäure und Abdampfen der Säure auf dem Wasserbade gewonnen wurden. Von diesen Lösungen wurde mit dem Glasstabe ein Tropfen auf dem sorgfältig entfetteten Objektglase in dünner Schicht ausgebreitet, worauf man einige ganz kleine Krystalsplitterchen von Ammoniumsuccinat zufügte, mit einem Uhrglase zudeckte und abwartete, bis die Krystallisation, dem bloßen Auge erkennbar, genügend weit fortgeschritten war; es wurde dann

das Deckglas aufgelegt und die Krystalle mikroskopisch geprüft. Am vorteilhaftesten zur Erkennung der Details der Bilder erwies sich im allgemeinen eine Okular-Objektivkombination, die eine 120fache Vergrößerung ergab. In dieser Weise wurden von jeder Probe fünf bis sechs Präparate mit allmählich absteigender Verdünnung der Lösung hergestellt und in den verschiedenen Stadien der Krystallisation beobachtet.

3. **Einzelbeobachtungen.** a) Neodym. In sehr verdünnter Lösung herrschen zunächst im mikroskopischen Bilde des Succinats die primitiven schiffchenartigen Formen (siehe Figur 1) vor (Primitivform); man beobachtet aber, daß diese im Verlaufe der Krystalli-



Fig. 1.



Fig. 2.

sation an beiden Enden sich vielfach spalten und haarähnliche Ausläufer an beiden Enden aussenden, wodurch die Formen der Figur 2 zu stande kommen (Mittelform), daß dann der Krystallkörper sich immer mehr einschnürt, und so schließlic kugelförmige, aus konzentrisch gruppierten dünnen, teilweise haarförmigen Prismen bestehende Gebilde entstehen, die die Endphase der Krystallisation darstellen (Figur 3a) (Endform). Letztere treten in konzentrierterer Lösung als dominierende Form auf und können dann das Ansehen der kleinen knötchenartigen Sphäroide gewinnen, die nach BEHRENS die für Neodymsuccinat charakteristische Form ist.¹ Es wechselt also das Bild je nach der Verdünnung und auch mit dem Stadium der Krystallisation. So kommt es, daß man gewöhnlich alle drei Entwicklungsstufen im Bilde neben einander sieht, ohne daß man hieraus auf eine chemische Inhomogenität zu schliessen brauchte. — Es sei hier gleich erwähnt, daß BEHRENS

¹ Siehe die der Arbeit von BEHRENS beigefügte Tafel, Figur 1.

die Primitivform und die mittlere Form als dem Samariumsuccinat angehörig ansieht.¹

b) Praseodym. Das Bild, das das Praseodymsuccinat dar-
bietet, wenn man es aus mehr oder weniger verdünnter Lösung
des Chlorids auskrystallisieren läßt, ist von dem des Neodymsuc-
cinats prinzipiell durchaus nicht verschieden; es scheint etwas schwerer
löslich zu sein als dieses; es tritt daher auch in verdünnter Lösung
die Primitivform (Schiffchen) gewöhnlich nicht auf, wohl aber findet
man stets die Mittelform (Fig. 2) neben der Endform (Fig. 3), die

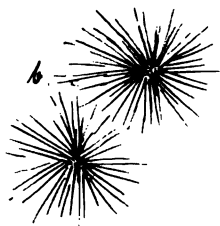


Fig. 3.



Fig. 4.

sich von der des Neodymsalzes vielleicht nur dadurch unterscheidet,
dafs die vom Zentrum ausgehenden Strahlen mehr in einer Ebene
zu liegen scheinen und gedrungener, weniger haarförmig sind. (Ver-
gleiche Fig. 3b.) Dagegen scheint mir die Gröfse, d. h. der Um-
fang dieser sternförmigen Gebilde sowohl beim Neodym als auch beim
Praseodym durchaus von der Konzentration der Lösung, d. h. von
der geringeren oder gröfseren Schnelligkeit der Krystallisation ab-
hängig zu sein. Neben diesen Formen traten bei dem untersuchten
Praseodympräparat stets wohl ausgebildete Rhomboide auf, die wie
BEHRENS gezeigt hat, für Lanthansuccinat charakteristisch sind.
(Siehe weiter unten.) Die geeignete Konzentration zur Beobachtung
der beschriebenen Formen ist 0.3—0.5 g der wasserhaltigen Chloride
in 100 ccm Wasser.

c) Neodym und Praseodym gemischt. Das Bild, das man
erhielt, wenn man gleiche Volumina der Praseodym- und der Neo-
dymlösung vermischte, war wiederum, je nach der angewandten
Konzentration, verschieden. Aus konzentrierterer Lösung erhielt
man ausschliesslich die kleinen knötchenartigen Sterne, wie sie
in Fig. 4 noch einmal reproduziert sind, also die Endform ohne

¹ Figuren 3 und 7 bei BEHRENS.

irgend welche Differenzierung; aus verdünnteren Lösungen dagegen bildeten sich neben Lanthanrhomboiden, die der Verunreinigung des Praseodyms mit Lanthan entstammen, alle drei unter *a* und *b* beschriebenen Formen aus. Danach ist es also wohl kaum möglich, Praseodym und Neodym, wenn sie zusammen vorkommen, mikroskopisch von einander zu unterscheiden.

d) Didym. Das von Cer und Lanthan, wie oben angegeben, sorgfältig befreite Präparat verhielt sich durchaus identisch mit der unter c) besprochenen synthetischen Mischung von Praseodym und Neodym; nur waren hier Lanthanrhomboiden nicht zu entdecken. Es zeigten sich in verdünnter Lösung die drei Formen, in konzentrierter nur die Endform. (Sternknötchen.)

e) Samarium. Das Samariumsuccinat scheint nächst dem Cer-succinat das am schwersten lösliche Succinat der ganzen Reihe zu sein. Im übrigen verhält es sich aber mikroskopisch genau so wie die Didymkomponenten, nur mit dem Unterschiede, daß die Endform, nämlich die kugel- und sternförmigen Gebilde, bereits in verdünnter Lösung auftreten, und daß demgemäß die Primitivformen nur in sehr verdünnter Lösung beobachtet werden können. Dementsprechend sieht man auch, wenn Samariumlösung mit Didymlösung gemischt wird, durchaus keine Verschiedenheiten, die die Gegenwart des Samariums neben dem Didym erkennen ließen.

Aus den bisher mitgeteilten Beobachtungen wäre zu schließen, daß die Succinate von Neodym, Praseodym und Samarium dieselbe Krystallform besitzen und dementsprechend isomorphe Mischungen mit einander eingehen, ferner, daß die Verschiedenheiten, die in der Krystallausbildung scheinbar beobachtet werden, allen drei Salzen gemeinsam sind so zwar, daß die Ausbildung der einen oder der anderen Form nur von der relativen Geschwindigkeit der Krystallisation abhängt. Man kann allerdings dagegen einwenden, daß das benutzte Neodym von vornherein geringe Mengen Samarium, das Samarium geringe Mengen Neodym enthalten habe, so daß also die individuelle Krystallform der Einzelsalze gar nicht habe zur Geltung kommen können. Es ist dies möglich, würde aber doch nur beweisen, daß die Succinate von Neodym und Samarium tatsächlich isomorphe Gemische bilden und daß der Nachweis dieser beiden Erden auf mikroskopischem Wege nicht zu führen ist.¹

¹ Das Praseodym war übrigens sicher frei von Samarium.

f) Lanthan. Das Lanthansuccinat unterscheidet sich in seiner Krystallform, wie BEHRENS hervorhob, durchaus von allen anderen Succinaten der seltenen Erden. Es steht dies offenbar im Zusammenhange damit, dafs dieses Salz sich in seiner gröfseren Löslichkeit am meisten wie den anderen Succinaten entfernt und so vielleicht auch geringere Steigung zur Bildung von kontinuierlichen Mischungsreihen in allen Verhältnissen aufweist. Es tritt auf in farblos glashellen Rhomboïden (Fig. 5), die auch ihrem optischen Verhalten nach sehr charakteristisch sind. Sie zeigen lebhaft Interferenzfarben und starke Doppelbrechung. BEHRENS sagt (S. 11 seiner Abhandlung) — wenn ich ihn recht verstehe —, dafs bei Gegenwart von Praseodym isomorphe Mischungen entstehen können, die sowohl nach der Form des Lanthans wie nach der des Praseo-

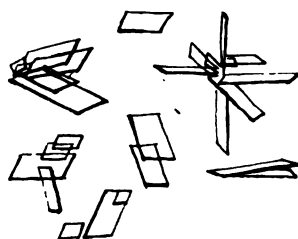


Fig. 5.



Fig. 6.

dymy krystallisieren können, während bei Gegenwart von Neodym zwar isomorphe Gemische in der Form des Lanthansuccinats nicht aber in der des Neodymsuccinats entstehen können.

Das Lanthanoxyd, das ich zur Prüfung verwandte, enthielt keine Spur Cer und zeigte in 20%iger Lösung (mit Bezug auf das Oxyd) in 10 cm dicker Schicht bei starker Dispersion keine Andeutung eines Absorptionsspektrums. Wenn also Praseodym zugegen war, so mußte der Betrag an dieser Verunreinigung doch ein äußerst geringer sein. Trotzdem wies das mikroskopische Bild des Succinats neben den Rhomboïden fast stets büschelförmige, vielfach verzweigte Gebilde auf, wie sie Fig. 6 zeigt, die auch von BEHRENS stets beobachtet worden sind. Die Resultate waren hier aber bei den außerordentlich vielen Proben, die ich untersucht habe, sehr

widersprechend und der Einfluss verschiedener Konzentration der Lösung nicht mit Sicherheit zu konstatieren, wie bei den anderen Erden.

Bald erhielt man ein Bild, das fast ausschließlich Rhomboide enthielt, bald zeigten sich unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen bei demselben Präparate überwiegend die Büschel, so dass die Rhomboide fast verschwanden. Es müßten also hier, trotz der jedenfalls minimalen Beimischung von Praseodym, nach der Auffassung von BEHRENS isomorphe Gemische von Lanthan- und Praseodymsuccinat vorliegen, die bald in der einen, bald in der anderen Form krystallisieren. Es ist aber fraglich, ob man hier überhaupt von Isomorphie im engeren Sinne des Wortes sprechen kann, denn der Habitus der Büschelform ist von der der Rhomboidform so verschieden, dass, wenn die Büschel überhaupt dem Praseodymsuccinat angehören, es sich eher um Isodimorphie, d. h. um Umwandlungserscheinungen handeln dürfte.

Der Nachweis des Praseodyms durch Ausziehen des Präparates mit Natronlauge und Glühen auf Glimmerblättchen, wie ihn BEHRENS führt, ist mir in keinem Falle einwandfrei gelungen. Ich setzte daher in einer weiteren Versuchsreihe der Lanthanlösung von vornherein Praseodymlösung zu, um den Einfluss dieser Beimischung kennen zu lernen. Es zeigten sich dann stets bei starker Verdünnung neben den Rhomboiden und den Büscheln die für die Didymkomponenten charakteristischen Formen, besonders die in Fig. 2 wiedergegebene, Formen, die ohne diesen Zusatz niemals auftraten; ferner sah man bei längerer Beobachtung, wie die Rhomboide immer mehr von den Büscheln aufgezehrt wurden.

Ich möchte nach diesen Beobachtungen die Vermutung aussprechen, dass die Büschel nicht notwendig dem Praseodym angehören müssen, sondern, dass sie sich möglicherweise auch im praseodymfreien Lanthan zeigen können, dass also das Lanthansuccinat dimorph auftreten kann und dass die beiden Formen in einander übergehen. Diese Auffassung halte ich allerdings nicht für definitiv bewiesen, sie kann aber nur dann als endgültig widerlegt gelten, wenn es gelingt, ein Lanthan herzustellen, das unter allen Umständen nur Rhomboide zeigt. Ob das BEHRENS gelungen ist, lässt sich aus seiner Abhandlung nicht ersehen. — Wurde dem Lanthan außer Praseodym noch Neodym zugesetzt, so änderte sich das Bild, wie vorauszusehen war, in keiner Weise. Ebenso zeigten die sehr zahlreichen Mischungen von lanthanfreiem Didym mit Lanthan, die

ich untersucht habe, stets die erwähnten typischen Formen; daß in solchen Gemengen isomorphe oder isodimorphe Mischungen eine Rolle spielen, liefs sich zweifellos feststellen. Man beobachtete z. B. bei der Prüfung eines schwach lanthanhaltigen Didyms in einem Falle ganz überwiegend Rhomboide, während man doch das Vorherrschen der Didymformen hätte erwarten sollen. Überhaupt waren die Bilder, die man aus Didym-Lanthanmischungen erhielt außerordentlich widerspruchsvoll; es scheint, daß ihre Ausbildung in hohem Maße von der Konzentration der Lösung, der Dosierung des Fällungsmittels und den Mengenverhältnissen der Bestandteile abhängig ist. Die Verhältnisse liegen hier also sehr kompliziert und es erscheint mir zweifelhaft, ob in einem Gemisch von Didym und Lanthan der Nachweis der Bestandteile in jedem Falle einwandfrei auf mikroskopischem Wege geführt werden kann. Noch weniger zuverlässig erscheint mir allerdings eine Beurteilung der Mengenverhältnisse der Bestandteile nach dem mikroskopischen Bilde. Ob die von BEHRENS angedeutete Methode des Glühens zum Ziele führt, entzieht sich meiner Beurteilung, da mir ihre Ausführung nicht gelungen ist.

g) Cer. Das Cersuccinat ist wohl das am schwersten lösliche von allen. Seine Form entspricht vollkommen den Büscheln, die in Fig. 6 wiedergegeben sind (siehe BEHRENS Seite 8), wenigstens, wenn man in sehr verdünnter Lösung arbeitet (0.3—0.5% Chlorid). Ist dieselbe konzentrierter, so erhalten die Büschel einen viel kleineren Durchmesser und die vom Zentrum auslaufenden Verzweigungen erscheinen als regelmäßig angeordnete Strahlen, mehr prismatisch als haarförmig, die Form nähert sich dann also dem Habitus des Praseodymsuccinats oder deckt sich auch mit ihm. (Fig. 3b.) Es muß nun zunächst hervorgehoben werden, daß in sämtlichen Cerpräparaten, wenn sie in stark verdünnter Lösung untersucht wurden, neben den Büscheln, die für Lanthansuccinat charakteristischen Rhomboide auftraten. Da dieselben sämtlich durch Umkrystallisieren von Ceriammoniumnitrat gereinigt worden waren, so ergibt sich daraus, in Übereinstimmung mit BEHRENS (S. 14), daß diese von AUER und SCHOTTLÄNDER eingeführte und auch heute wohl vorzugsweise benutzte Methode unter allen Umständen ein lanthanhaltiges Cer liefert. Es scheint mir dies eine der wichtigsten Feststellungen der Arbeit von BEHRENS zu sein. Zur Prüfung wurde Ceriam-

moniumnitrat, welches absolut frei von Thorium war,¹ aber noch etwas Didym enthielt, wie die spektroskopische Beobachtung und die Färbung des Oxyds zeigte, zehnmal umkrystallisiert, und zwar in der Weise, daß man in sehr wenig Wasser löste und durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure die Krystallausscheidung bewirkte. Von den einzelnen Krystallisationen wurden Proben durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure reduziert und der Rückstand mikroskopisch untersucht. In den ersten 4—5 Krystallisationen zeigten sich noch deutlich die Didymformen, die in den späteren Krystallisationen verschwunden waren. Das durch Glühen gewonnene Dioxyd hatte dann das normale fast farblose Aussehen; dagegen zeigten sich die Lanthanrhomboide bis in die zehnte Krystallisation hinein unvermindert und zwar in erheblicher Menge!² Ebenso erwiesen sich alle anderen Cerpräparate, die mir zur Verfügung standen, als lanthanhaltig. Dieser Befund scheint in unlösbarem Widerspruch mit der Thatsache zu stehen, daß man aus vielfach umkrystallisiertem Cerammoniumnitrat ein Dioxyd erhält, welches genau den theoretisch berechneten Oxydationswert besitzt. Es wäre dies bei Anwesenheit von Lanthanoxyd nur so zu verstehen, daß Cerdioxyd aktivierend auf Lanthanoxyd zu wirken vermag, was im Hinblick auf die zitierte Untersuchung von MARC nicht ausgeschlossen erscheint. Es wurde dann versucht, die Rhomboide im mikroskopischen Bilde des Cersuccinats in der Weise, als dem Lanthan angehörig, zu identifizieren, daß man das Präparat mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd behandelte; es sollten sich dann die Büschel färben, die Rhomboide aber nicht, diese Voraussetzung erfüllte sich jedoch nicht, da eine Differenzierung in der Färbung nicht zu beobachten war. Bezüglich des gegenseitigen Verhaltens des Cersuccinats und der Rhomboide des Lanthansuccinats ist noch zu bemerken, daß in sehr verdünnter Lösung die letzteren keine Neigung zeigen, in erstere überzugehen, wohl aber in konzentrierterer oder wenn man mit einem Überschusse des Fällungsmittels arbeitet.

Der einwandsfreiere Nachweis, daß in Cerpräparaten aus Cerammoniumnitrat thatsächlich immer Lanthan enthalten ist, kann allerdings nur dann als vollgültig erbracht gelten, wenn es gelingt, eine Methode der Cerabscheidung und Reinigung zu ermitteln, die ein

¹ Dasselbe war aus der neutralen Nitratlösung des Ausgangsmateriales mit Wasserstoffsuperoxyd nach WYROUBOFF und VERNEUIL entfernt worden.

² Man muß hier in sehr verdünnter Lösung beobachten.

Präparat liefert, dessen Succinat im mikroskopischen Bilde unter keinen Umständen Rhomborde zeigt. Wie es scheint, hat BEHRENS eine solche Methode in der Abscheidung des Cers als basisches Cerisulfat gefunden (S. 20); doch hat er sie offenbar nicht gründlich genug geprüft, um allen Zweifel zu beseitigen.

Schließlich möchte ich noch auf eine Behauptung von BEHRENS eingehen, die hiermit im Zusammenhange steht und die meines Erachtens nicht unwidersprochen bleiben sollte. BEHRENS sagt auf S. 18 seiner Schrift: „Man hat schlechtweg angenommen, dafs mit oxydierenden Mitteln einwurfsfreie Abscheidung des Ceriums zu erreichen sein werde. Sonderbarerweise scheint niemand auf den Gedanken gekommen zu sein, dafs nach Analogie der Zirkoniate und Plumbate auch Cerate bestehen müfsten“ u. s. w. Wer die Litteratur über die seltenen Erden beherrscht, wird diese Bemerkung unverstündlich finden müssen. Dafs die Verbindungen des vierwertigen Cers sich mit denen des dreiwertigen Didyms und Lanthans nicht nur mischen, sondern offenbar auch fest verketteten können, ist von BUNSEN an oft genug hervorgehoben worden; ich verweise in dieser Beziehung vor allen Dingen auf die bekannten Arbeiten von AUER, SCHOTTLÄNDER und BRAUNER, ganz besonders aber auch auf die neueren Arbeiten von WYROUBOFF und VERNEUIL, die den Gedanken, dafs das Cerdioxyd unter Umständen den anderen Erden gegenüber saure Eigenschaften zeigt, mit zum Ausgangspunkte ihrer ganzen Versuche machen. Er steht also nicht ganz so schlimm um die Kritiklosigkeit der neueren Bearbeiter der seltenen Erden, wie man nach manchen Äufserungen von BEHRENS meinen könnte. Ich mufs im Zusammenhang hiermit noch einer Bemerkung von BEHRENS gedenken, die offenbar auf einer mißverständlichen Auffassung eines Satzes beruht, der sich in einer von E. MARCKWALD und mir veröffentlichten Arbeit befindet.¹ Es heifst dort S. 3012 oben: „Das so erhaltene, rein weifse Lanthanoxalat, welches bis auf geringe Spuren frei von Didym und anderen bunten Erden ist“ Diesen Satz interpretiert BEHRENS kritisch folgendermaßen: „ und auf die weifse Farbe des Lanthanoxalats wird der gewagte Schlufs aufgebaut, dafs es bis auf geringe Spuren frei von Didym und anderen bunten Erden gewesen sein müsse.“ Natürlich wird dieser Schlufs nicht auf die Farbe des Oxalats, sondern selbstverständlich auf die spektroskopische Prüfung auf-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3003.

gebaut. Dieser optischen Methode scheint aber BEHRENS ein unbegrenztes Mißtrauen entgegen zu bringen, denn er hält es auch für ein Zeichen von Kritiklosigkeit, daß wir die Didymfreiheit unseres Ceriammoniumnitrats mittels des Spektralapparates haben feststellen wollen. Natürlich ist für solche spektralanalytischen Prüfungen ein sehr guter Apparat erforderlich.

Ich möchte erwähnen, daß man mit dem von uns benutzten Instrument bei Auerbeleuchtung im Dunkelraume bei 10 cm dicker Schicht mit einer Didymnitratlösung die in 50 ccm der Lösung 1 mg Di enthält, noch ein erkennbares Absorptionsspektrum beobachtet. Würde man also z. B. unter diesen Umständen eine 10^o/_oige Lanthanlösung prüfen, so wäre noch eine Verunreinigung mit ¹/₅₀ ^o/_o Didym erkennbar; es hindert aber nichts die Empfindlichkeitsgrenze durch Anwendung dickerer Schichten und stärkerer Konzentrationen noch wesentlich zu erweitern. Es scheint mir fraglich, ob die mikroskopische Methode mehr zu leisten vermag. Im übrigen ist sich jeder, der auf dem Gebiete der seltenen Erden arbeitet, wohl bewußt, daß es uns an idealen Trennungs- und Erkennungsmethoden noch fehlt.

Als praktisches Resultat aus den mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich folgendes:

1. Bei der von BEHRENS empfohlenen mikroskopischen Prüfung der Ceriterden mittels ihrer Succinate ist das Bild, welches man erhält, in hohem Maße abhängig von der Konzentration der Lösung, oder, was dasselbe sagt, von der relativen Geschwindigkeit der Krystallisation. Speziell für die Didymsuccinate liefs sich nachweisen, daß ihre Krystallform verschiedene Entwicklungsstadien durchläuft, von denen je nach der Konzentration der Lösung und der Natur der gleichzeitig anwesenden anderen Erden die eine oder die andere im mikroskopischen Bilde vorherrscht.

2. Praseodym- und Neodymsuccinat lassen sich in Gemischen beider mikroskopisch nicht mit Sicherheit von einander unterscheiden, da sie sich vollkommen isomorph mit einander mischen. Die Prüfung mittels der von BEHRENS empfohlenen Glühmethode ergab keine positiven Resultate.

3. Samariumsuccinat krystallisiert isomorph mit den Didymsuccinaten; eine spezifisch charakteristische Form konnte nicht beobachtet werden. Die von BEHRENS als charakteristisch für Samariumsuccinat angesehenen Formen (Fig. 3 seiner Abhandlung)

treten bei genügender Verdünnung stets auch bei den Didymsuccinaten auf.

4. Übereinstimmend mit der Feststellung von BEHRENS zeigte sich, daß die auftretenden Rhomboide dem Lanthansuccinat angehören; ob die in Lanthanpräparaten gleichzeitig auftretenden büschelförmigen Gebilde thatsächlich Praseodymsuccinat bezw. isomorphe Gemische dieses mit Lanthansuccinat repräsentieren, wie BEHRENS annimmt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden; es bleibt die Frage offen, ob nicht das Lanthansuccinat selbst in zwei isodimorphen Formen (Rhomboide und Büschel) zu krystallisieren vermag.

5. Die Form des Cersuccinats ist identisch mit der unter 4. erwähnten Büschelform. Alle untersuchten Cerpräparate, die mittels Umkrystallisieren von Cerammoniumnitrat gereinigt worden waren, erwiesen sich, in Übereinstimmung mit der Beobachtung von BEHRENS, als lanthanhaltig.

Auf Grund dieser Erfahrungen möchte ich schliesslich die Ansicht aussprechen, daß die mikroskopische Prüfung mittels der Succinate demjenigen in manchen Fällen gute Dienste wird leisten können, der sich durch eigenes Vorstudium auf das eingehendste mit all' den komplizierten Erscheinungen, die im mikroskopischen Bilde auftreten können, vertraut gemacht hat, daß sie aber als ausschlaggebende Methode für die Beurteilung der homogenen oder nicht homogenen Beschaffenheit von Präparaten der Cererden oder für die Brauchbarkeit bestimmter Trennungsmethoden nicht wohl angesehen werden kann. Das mikroskopische Bild, das die Krystalle der Succinate dem Auge darbieten, ist zu veränderlich, und in vielen Fällen nicht eindeutig genug, um einen sicheren Rückschluss auf die Natur, und vor allen Dingen auf die annähernde quantitative Zusammensetzung eines zur Prüfung vorliegenden Gemisches zu gestatten.

Berlin N, Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1902.

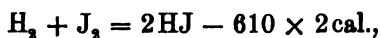
Eine thermochemische Konstante.

Vorläufige Mitteilung.

Von

F. W. CLARKE.¹

Alle, die sich eingehend mit dem Gegenstande beschäftigt haben, werden zugeben, daß die sogenannte „Bildungswärme“ chemischer Verbindungen nicht eine wirkliche physikalische Konstante, sondern ein Komplex verschiedener Faktoren ist. Nimmt man z. B. die „Bildungswärme“ der Jodwasserstoffsäure, die nach THOMSEN — bezogen auf gasförmiges Jod — sich zu -610 kleinen Kalorien berechnet, so erkennt man, daß diese Zahl nur die algebraische Summe von wenigstens drei Größen ist, von denen die eine positiv und zwei negativ sind, wie die folgende Gleichung zeigt:



d. h. zur Zersetzung der Moleküle von Wasserstoff und Jod ist Wärme erforderlich und bei der darauf folgenden Vereinigung der freien Atome wird Wärme frei, so jedoch, daß die Summe der drei verschiedenen Faktoren negativ bleibt. Die Gesamtänderung ist endotherm; die letzte Reaktion aber, die Vereinigung von Wasserstoff und Jod muß exotherm verlaufen.

In den meisten Fällen sind die thermochemischen Daten noch komplizierter zusammengesetzt als hier, da oftmals noch Faktoren auftreten, die den Änderungen der physikalischen Zustände entsprechen. In die „Bildungswärme“ des Kohlendioxyds ist z. B. die Vergasung der Kohle eingeschlossen, ferner die Dissoziation der Kohlenstoff- und der Sauerstoffmoleküle, sowie endlich die Energie der Vereinigung beider; die zuerst genannte Größe ist also, wenn sie in der üblichen Weise bestimmt wird, kein wirkliches Maß der

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

chemischen Kraft. — Bisher sind noch die verschiedenen Faktoren nicht einzeln meßbar; ihre Summe ist nur schwierig zu interpretieren und deswegen schien auch vielen Chemikern die Entwirrung der komplizierten Erscheinungen der Thermochemie aussichtslos zu sein. Unanfechtbare allgemeine Schlüsse haben sich bei den thermochemischen Untersuchungen nicht ergeben, und das ganze Gebiet ist deshalb etwas in Mißkredit geraten. Nur eine Konstante hat weitgehende Beachtung erfahren — die Neutralisationskonstante von Säuren und Basen —, welche die Wärmetönung bei der Vereinigung von Hydroxyl- und Wasserstoffionen zu Wasser angeht; ihr Wert beträgt 13700 cal. Diese Größe hat als Stütze der Theorie der elektrolytischen Dissoziation gedient; ich hoffe, im folgenden zu zeigen, daß ihr noch eine weitergehende Bedeutung zukommt.

Im vierten Bande seines klassischen Buches „Thermochemische Untersuchungen“ hat THOMSEN die Daten für die Verbrennungswärmen von 120 organischen Verbindungen gegeben. Diese Daten haben deswegen besonderen Wert, weil sie durchweg streng vergleichbar sind. Jede verbrannte Substanz wurde als Gas bei konstantem Druck, reduziert auf eine gemeinsame Temperatur von 18°, angewandt; die Verbrennungsprodukte waren gasförmiges Kohlendioxyd und flüssiges Wasser. Bei sorgfältiger Prüfung zeigen die Resultate systematische Regelmäßigkeiten von homologem Charakter, und diese Thatsache, die von THOMSEN sorgfältig in Erwägung gezogen ist, kann das Vertrauen zu seinen Resultaten nur erhöhen. Zweifellos haben auch andere Forscher ihre Untersuchungen mit gleicher Sorgfalt ausgeführt; es ist mir jedoch keine andere Messungsreihe bekannt, die von gleicher Homogenität und Folgerichtigkeit wäre.

Bei der Diskussion seiner Beobachtungen benutzte THOMSEN die sogenannte „Bildungswärme“ des Kohlendioxyds aus festem amorphem Kohlenstoff, sowie die Bildungswärme des flüssigen Wassers. Hiermit berechnete er die „Bildungswärmen“ der verschiedenen untersuchten Substanzen, immer jedoch unter der Voraussetzung, daß die Reaktion bei den verschiedenen Elementen vom normalen Molekularzustande ausgeht. Diese Größen sind offenbar nicht absolut, denn sie schließen die unbekanntten Faktoren ein, die der Änderung des physikalischen Zustandes entsprechen und deswegen sind sie — wie ich schon gezeigt habe — eher „komplexe“ als „konstante“ Zahlen. Weiterhin beruhen viele Argumentationen THOMSEN's auf Hypothesen, die mehr oder weniger in Frage gestellt sind, so daß seine Schlüsse — trotzdem sie höchst interessant sind — nicht all-

gemeine Anerkennung gefunden haben. Manche richtige und schlagende Beziehungen sind aufgezeigt; ihre Bedeutung aber ist nicht vollständig dargelegt.

In einer Beziehung sind THOMSEN's Daten zur Diskussion nicht vollständig geeignet. Obgleich er von gasförmigen Stoffen ausgeht und auch zum Teil mit gasförmigen Stoffen schließt, so wird doch das Wasser als flüssig in Rechnung gezogen. Am zweckmäßigsten wäre es wohl, wenn beim Verbrennungsprozefs sowohl die Substanz, als auch die entstehenden Produkte nur in Gasform auftreten; denn nur dann können äußere physikalische Störungen praktisch eliminiert werden und der chemische Teil des Phänomens kann ohne wesentliche Komplikationen studiert werden. Glücklicherweise ist eine entsprechende Korrektion hierfür wenigstens näherungsweise leicht anzubringen, und wenn dies geschehen ist, so zeigt sich eine neue Reihe von Regelmäßigkeiten.

Nach THOMSEN¹ ist die molekulare Bildungswärme des flüssigen Wassers aus seinen Elementen bei 18° 68357 Kalorien. Für gasförmiges Wasser variiert der Wert mit der Temperatur; er beträgt bei 100° 58069 cal. Bei 18° — der Temperatur, bei welcher alle Verbrennungsversuche eingeführt wurden — verringert er sich auf 57934. Die Differenz für gasförmiges und flüssiges Wasser beträgt dann 10423 cal. und diese Zahl muß von der Verbrennungswärme jeder organischen Verbindung so viele Male abgezogen werden, wie Moleküle Wasser entstehen. So giebt THOMSEN für die Verbrennungswärme des Methans CH₄ 211933 cal. an. Es bilden sich zwei Moleküle Wasser; deswegen ziehen wir zweimal 10423 ab und erhalten so für gasförmige Produkte 191084. Man erhält also, wenn ein Grammmolekül Methan als Gas zu lauter gasförmigen Körpern verbrennt, 191084 cal. In dieser Weise habe ich THOMSEN's Daten umgerechnet und in dieser neuen Form haben sie als Basis meiner eigenen Berechnungen gedient.

Mit derartig reduzierten Werten können wir nun Gleichungen angeben, die in thermochemischen Daten den Verbrennungsprozefs irgend einer organischen Substanz darstellen, welche beim Verbrennen völlige Dissoziation erleidet. Beim Verbrennen irgend eines Kohlenwasserstoffs zu Kohlensäure und Wasser z. B. müssen die Moleküle vollständig gespalten sein, bevor sie sich mit den gleichfalls durch Dissoziation entstandenen Sauerstoffatomen vereinigen

¹ Band II, S. 52—56.

können. Ist x die absolute molekulare Bildungswärme von CO_2 ; y die absolute Bildungswärme des Wassers; z die Wärmemenge, die bei der Dissoziation des Sauerstoffmoleküls verbraucht wird, und r die entsprechende Wärmemenge bei der Zersetzung der verbrennenden Substanz, so erhält man für CH_4 die Gleichung

$$x + 2y - 2z - r = 191084.$$

Dies ist ein einfacher Fall; bei anderen Substanzen muß die Gleichung verdoppelt, oder, wie bei den organischen Halogen- oder Stickstoffverbindungen, vervierfacht werden, um Bruchteile von Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogenatomen zu vermeiden. Der Gleichförmigkeit wegen ziehe ich es vor, durchweg die vervierfachte Gleichung zu schreiben, so daß man für die Verbrennung des Methans erhält

$$4x + 8y - 8z - 4r = 764336.$$

Leider sind derartige Gleichungen unbestimmt, denn durch jede neue Formel wird eine neue Größe eingeführt, so daß immer mehr Unbekannte als Gleichungen vorhanden sind. Eine direkte algebraische Lösung ist also unmöglich und auf den ersten Blick scheint es deswegen, als ob das ganze System von Gleichungen wertlos wäre. Dies trifft aber nicht zu, wie im folgenden gezeigt werden wird. Bei sorgfältiger Prüfung zeigen die Gleichungen Regelmäßigkeiten, welche Hypothesen nahe legen, auf welche Versuche zur Lösung basiert werden können; hiernach sind Werte abzuleiten, die die Gleichungen in ziemlich folgerichtiger Weise befriedigen.

Durch längeres Studium bin ich in dieser Weise zu einer allgemeinen Formel gekommen, die merkwürdige Bedeutung besitzt, wenigstens bezüglich der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer nicht sauerstoffhaltigen Derivate. Es sei K die Verbrennungswärme eines dieser Kohlenwasserstoffe; dann muß in die vervierfachte Formel $4K$ eingesetzt werden. Ist nun a die Anzahl der gebildeten Moleküle CO_2 , b die Zahl der Moleküle H_2O , c die Zahl der dissoziierten Sauerstoffmoleküle und n die Anzahl von Atomverkettungen in der zu verbrennenden Substanz, so erhält man, wenn man diese Daten direkt aus der vervierfachten Gleichung entnimmt, den folgenden Ausdruck:

$$\frac{4K}{12a + 6b - c - 8n} = \text{Konst.}$$

Die beiden positiven Zeichen im Divisor bedeuten die Vereinigungen, die beiden negativen die Zersetzungen; so sind alle Ausdrücke der Fundamentalgleichung zur Verwendung gelangt. — Für Methan ist — wie die vervierfachte Gleichung zeigt — $4K = 764336$, $a = 4$, $b = 8$, $c = 8$ und $n = 4$, wobei die letzte Zahl die vier Verbindungen der Wasserstoffatome mit dem Kohlenstoff bedeutet. Beim Äthan ist $n = 7$, beim Propan ist $n = 10$ u. s. w.; alle Verbindungen zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff, sowie zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff sind gleichwertig. Nun ist beim Methan der Divisor $(12 \times 4) + (8 \times 8) - (8 \times 1) - (8 \times 4) = 56$, woraus sich als Quotient 13649 ergibt, eine Zahl, die nach den obigen Angaben eine Konstante sein soll. In der folgenden Tabelle für 14 aliphatische Kohlenwasserstoffe tritt die Konstanz dieser Zahl deutlich hervor. Alle Berechnungen sind basiert auf THOMSEN'S Bestimmungen, die in der oben angegebenen Weise abgeändert worden sind. Bei der Bestimmung des Wertes von n sind nur die thatsächlichen Bindungen in Rechnung gezogen; zweifache und dreifache Kohlenstoffbindungen werden für eine gezählt, indem die nicht wirksamen Bindungen auch thermisch keinen Einfluss ausüben. Bei C_2H_2 z. B. ist $n = 3$, beim Äthylen ist $n = 5$; beim Dipropargyl ist $n = 11$. n ist also für alle Kettenmoleküle gleich der Zahl der Atome vermindert um 1.

Verbindung	Formel	4K		Divisor	Quotient
		H ₂ O (flüssig)	H ₂ O (als Gas)		
Methan	CH ₄	847720	764336	56	13649
Äthan	C ₂ H ₆	1481760	1356684	98	13844
Propan	C ₃ H ₈	2116848	1950080	140	13929
Trimethylmethan . .	C ₄ H ₁₀	2748760	2540300	182	13957
Tetramethylmethan .	C ₅ H ₁₂	3388440	3138288	224	14010
Diisopropyl	C ₆ H ₁₄	3996800	3704956	266	13928
Äthylen	C ₂ H ₄	1333400	1250016	92	13587
Propylen	C ₃ H ₆	1970960	1845884	134	13776
Isobutylen	C ₄ H ₈	2602480	2435712	176	13839
Isoamylen	C ₅ H ₁₀	3230520	3022060	218	13862
Acetylen	C ₂ H ₂	1240200	1198508	86	13936
Allylen	C ₃ H ₄	1870200	1786816	128	13959
Diallyl	C ₆ H ₁₀	3731280	3522820	254	13869
Dipropargyl	C ₆ H ₆	3531520	3406444	242	14076

Mittel: 13873

Auf Trimethylen — betrachtet als ringförmige Verbindungen mit 9 Bindungen im Molekül — ist die Formel nicht anwendbar.

Die aromatischen Verbindungen bedürfen auch besonderer Prüfung und die Formel für dieselben muß modifiziert werden durch Einführung eines konstanten Faktors, der die Stärke des Kohlenstoffringes zum Ausdruck bringt. Da diese speziellen Fälle später in meiner vollständigen Mitteilung betrachtet werden sollen; so kann ihre Diskussion hier übergangen werden.

Die organischen Halogen-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen lassen sich unter die allgemeine Formel gut unterbringen, vorausgesetzt, daß in jedem Falle dem Divisor ein geeigneter Faktor beigefügt wird, der dem bei der Verbrennung gebildeten Halogen, dem Schwefeldioxyd oder dem Stickstoff Rechnung trägt. Beispielsweise modifiziert sich die Formel für die vollständige Verbrennung der Halogenverbindungen unter Bildung von Halogenmolekülen folgendermaßen: Ist h die Anzahl der entstehenden Moleküle Chlor, h_1 bzw. h_2 die entsprechende Zahl für Brom und Jod, so wird

$$\begin{aligned} \frac{4K}{12a + 6b + h - c - 8n} &= \frac{4K}{12a + 6b + 2h_1 - c - 8n} \\ &\text{Chloride} \qquad \qquad \qquad \text{Bromide} \\ &= \frac{4K}{12a + 6b + 4h_2 - c - 8n} = \text{Konst.} \\ &\qquad \qquad \qquad \text{Jodide} \end{aligned}$$

THOMSEN giebt die Zahlen für 22 dieser Verbindungen an und nur 3 fügen sich nicht der Regel. Chlorbenzol, Carbonylchlorid und Kohlenstofftetrachlorid geben nicht die gewöhnliche Konstante und ihre Betrachtung muß deswegen verschoben werden. Die übrigen 19 Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

(S. Tabelle, S. 51.)

Für die organischen Stickstoffverbindungen scheint dieselbe Fundamentalformel anwendbar zu sein, nur wird es erforderlich, die vorhandenen Daten in zwei Gruppen zu teilen, bei denen der Faktor für Stickstoff verschiedene Werte besitzt. Bei den Nitriten und den Cyaniden wird der Faktor $3m$, wenn die Anzahl der entstehenden Stickstoffmoleküle m beträgt. Bei den Aminen ist er $9m$. Es wird also der Divisor für die Cyanverbindungen: $12a + 6b + 3m - c - 8n$ und für die Amine $12a + 6b + 9m - c - 8n$; der Dividendus ist in jedem Falle $4K$ und der Quotient ist eine Konstante. Läßt man die Sauerstoffverbindungen, wie Nitrate u. s. w. zunächst fort, so sind die Daten für 18 Substanzen vorhanden. Von diesen zeigen

Verbindung	Formel	4 K		Divisor	Quotient
		H ₂ O (flüssig)	H ₂ O (als Gas)		
Methylchlorid . . .	CH ₃ Cl	707800	645262	47	13729
Äthylchlorid . . .	C ₂ H ₅ Cl	1336440	1232210	89	13945
Propylchlorid . . .	C ₃ H ₇ Cl	1969520	1823598	131	13921
Isobutylchlorid . . .	C ₄ H ₉ Cl	2600360	2412746	173	13947
Chloräthylen . . .	C ₂ H ₄ Cl	1193360	1130722	83	13617
Chlorpropylen . . .	C ₃ H ₅ Cl	1818480	1709250	125	13674
Allylchlorid . . .	C ₃ H ₅ Cl	1818720	1714490	125	13716
Äthylenchlorid . . .	C ₂ H ₄ Cl ₂	1185440	1102056	80	13776
Äthylidenchlorid . . .	C ₂ H ₄ Cl ₂	1185640	1102256	80	13778
Chloraceton . . .	C ₂ H ₅ Cl ₂	1815520	1690444	122	13840
Chloroform . . .	CHCl ₃	428120	407274	29	14044
Chloräthylenchlorid . . .	C ₂ H ₄ Cl ₂	1049920	987382	71	13907
Tetrachloräthylen . . .	C ₂ Cl ₄	760280	760280	56	13576
Methylbromid . . .	CH ₃ Br	738840	676302	49	13802
Äthylbromid . . .	C ₂ H ₅ Br	1367280	1263050	91	13880
Propylbromid . . .	C ₃ H ₇ Br	1997160	1851238	133	13919
Allylbromid . . .	C ₃ H ₅ Br	1848480	1744250	127	13734
Methyljodid . . .	CH ₃ J	784320	721782	53	13619
Äthyljodid . . .	C ₂ H ₅ J	1414920	1310690	95	13797

Mittel: 13797

Ammoniak, Anilin, Pyridin und Piperidin ein abweichendes Verhalten, sie müssen deswegen später nochmals geprüft werden; die übrigen 14 verhalten sich regelmässig.

Cyanverbindungen.

Verbindung	Formel	4 K		Divisor	Quotient
		H ₂ O (flüssig)	H ₂ O (als Gas)		
Blausäure . . .	HCN	634480	613634	45	13636
Cyan . . .	C ₂ N ₂	1038480	1038480	76	13664
Acetonitril . . .	C ₂ H ₃ N	1248560	1186022	87	13632
Propionitril . . .	C ₃ H ₇ N	1885800	1781570	129	13819

Mittel: 13688

Amine.

Verbindung	Formel	4 K		Divisor	Quotient
		H ₂ O (flüssig)	H ₂ O (als Gas)		
Methylamin . . .	CH ₃ N	1033280	929050	69	13465
Äthylamin . . .	C ₂ H ₅ N	1662680	1516758	111	13664
Propylamin . . .	C ₃ H ₇ N	2302960	2115346	153	13826
Isobutylamin . . .	C ₄ H ₁₁ N	2901440	2672134	195	13708
Amylamin . . .	C ₅ H ₁₃ N	3562320	3291322	237	13423
Dimethylamin . . .	C ₂ H ₇ N	1681840	1535918	111	13837
Diäthylamin . . .	C ₄ H ₁₁ N	2938000	2708694	195	13891
Trimethylamin . . .	C ₃ H ₉ N	2330520	2142906	153	14006
Triäthylamin . . .	C ₆ H ₁₅ N	4209520	3896830	279	13967
Allylamin . . .	C ₃ H ₇ N	2125120	1979198	147	13463

Mittel: 13725

4*

Bei der Verbrennung organischer Schwefelverbindungen wird — wenigstens in den von THOMSEN angegebenen Fällen — schweflige Säure gebildet, und deswegen muß in dem Divisor der allgemeinen Formel ein besonderer Faktor aufgenommen werden. Bedeutet s die Anzahl der entstehenden Moleküle SO_2 , so ist der Faktor $9s$ und der Divisor wird $12a + 6b + 9s - c - 8n$. Einige der untersuchten Verbindungen waren Cyanderivate; bei diesen mußte auch noch der Faktor $3m$ aufgenommen werden, wie bei den bereits betrachteten Nitrilen. Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Carbonylsulfid nehmen eine Ausnahmestellung ein; sie sollen später berücksichtigt werden. Es bleiben die folgenden Verbindungen übrig.

Verbindung	Formel	4K		Divisor	Quotient
		H ₂ O (flüssig)	H ₂ O (als Gas)		
Schwefelwasserstoff .	H ₂ S	546840	505148	38	13293
Methylmerkaptan . .	CH ₃ S	1195240	1111856	80	13898
Äthylmerkaptan . . .	C ₂ H ₅ S	1822600	1697524	122	13914
Methylsulfid	C ₂ H ₆ S	1829400	1704324	122	13970
Äthylsulfid	C ₄ H ₁₀ S	3068680	2964450	206	14390
Methylsulfocyanid . .	C ₂ H ₃ NS	1595800	1533262	111	13813
Methylsenföl	C ₂ H ₅ NS	1568240	1505702	111	13565
Allylsenföl	C ₃ H ₅ NS	2701440	2597210	189	13742
Mittel:					13823

Zwei Quotienten dieser Gruppe sind, wie man sieht, nicht zufriedenstellend, da sie jedoch nach verschiedenen Richtungen abweichen, so ist es nicht erforderlich, sie vom Mittelwerte auszu-schließen.

Es sind nunmehr die Verbrennungswärmen von siebenzig der von THOMSEN studierten Verbindungen geprüft worden. Fünfundfünfzig derselben geben bei der Berechnung nach der obigen Formel einen angenäherten konstanten Wert, fünfzehn bilden entweder Ausnahmen oder sind irrtümlich. Manche von diesen fünfzehn Ausnahmen lassen sich erklären, jedoch nur mit wesentlich größerer Ausführlichkeit als in einer vorläufigen Mitteilung möglich ist. Meine ausführliche Abhandlung wird sie alle berücksichtigen.

Es verbleiben noch etwa fünfzig andere Substanzen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Sie werden deswegen beim Verbrennen unvollständig dissoziiert, denn der Sauerstoff muß mit dem einen oder anderen Element, mit dem er vereinigt war, in Verbindung bleiben. Es werden weiterhin weniger fremde Sauerstoffmoleküle während der Verbrennung dissoziiert, so

dafs der Faktor c der allgemeinen Formel sich ändert. Die Gröfse n zeigt gleichfalls ferner nicht mehr die absolute Dissoziation der verbrannten Verbindung an und ihre Bedeutung wechselt infolgedessen. Mit geeigneten Modifikationen ist jedoch die allgemeine Formel noch anwendbar und als Quotient erscheint wieder die bekannte Konstante. Für den vorliegenden Zweck soll eine Verbindungsreihe, die Alkohole, zur Illustration des Prinzipes dienen; die anderen werden später besprochen werden. In dieser Reihe, wo der Gleichförmigkeit wegen noch die vervierfachte Formel benutzt wird, stellt c im Divisor den Verbrauch an fremdem Sauerstoff dar und c_1 giebt die Anzahl der im Alkohol enthaltenen Sauerstoffmoleküle an. Die Formel lautet:

$$\frac{4K}{12a + 6b - c - c_1 - 8n} = \text{Konst.}$$

Die Resultate ihrer Anwendung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Formel	4K		Divisor	Quotient
		H ₂ O (flüssig)	H ₂ O (als Gas)		
Methylalkohol . . .	CH ₃ O	728920	645536	48	18448
Äthylalkohol . . .	C ₂ H ₅ O	1362120	1237044	90	18745
Propylalkohol . . .	C ₃ H ₇ O	1994520	1827752	132	18846
Isopropylalkohol . . .	C ₃ H ₇ O	1973280	1806512	132	18686
Isobutylalkohol . . .	C ₄ H ₁₀ O	2633960	2425550	174	18939
Trimethylkarbinol . . .	C ₄ H ₁₀ O	2565360	2356900	174	18546
Isoamylalkohol . . .	C ₅ H ₁₂ O	3280280	3030128	216	14028
Dimethyläthylkarbinol	C ₅ H ₁₂ O	3241800	2891648	216	13887
Allylalkohol	C ₃ H ₅ O	1859040	1733964	126	18762
Propargylalkohol . . .	C ₃ H ₃ O	1724400	1641016	120	13675
Äthylenglykol	C ₂ H ₄ O ₂	1192440	1067364	82	13017

Im Mittel: 14646

Mittel unter Ausschluss von Äthylenglykol: 13706

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte für die einzelnen Verbindungsreihen zusammengestellt und dann ist das Gesamtmittel genommen worden.

Kohlenwasserstoffe	(11 Verbindungen)	. . .	13873
Halogenverbindungen	(19 „)	. . .	13796
Cyanide	(4 „)	. . .	13688
Amine	(10 „)	. . .	13725
Schwefelverbindungen	(8 „)	. . .	13823
Alkohole	(11 „)	. . .	13646
Gesamtmittel	(66 Verbindungen)	. . .	13773.

Was ist nun die Bedeutung der benutzten Formel und der daraus abgeleiteten Konstanten.

Bevor ich versuche, hierauf eine Antwort zu geben, möchte ich noch zeigen, daß die Formel selbst vereinfacht werden kann. Betrachtet man die Kohlenwasserstoffe, welche die am wenigsten komplizierten Verbindungen der betrachteten Reihen sind, so kann man für diese die Formel in den folgenden drei Formen schreiben:

$$\frac{4K}{12a + 6b - c - 8n} = \frac{4K}{11\left(a + \frac{b}{2}\right) - 8n} = \frac{4K}{11c - 8n} = \text{Konst.}$$

Der Unterschied zwischen diesen Ausdrücken rührt daher, daß der verbrauchte Sauerstoff immer dem verbrannten Kohlenstoff und Wasserstoff proportional ist; alle drei geben aber denselben Quotienten. Die erste und ausführlichste Form ist jedoch zu bevorzugen, denn sie giebt im einzelnen alle Faktoren der ursprünglichen Gleichung wieder. In ihr erscheint die Konstante als Funktion aller der Änderungen, die stattgefunden haben; die neu gebildeten Substanzen werden durch ein Pluszeichen, die zerstörten Körper durch ein Minuszeichen charakterisiert. Die anderen Formeln mögen in ihrer Anwendung einfacher sein, sie sind jedoch weniger einfach zu interpretieren.

Betrachtet man nunmehr die Konstante 13773 selbst, so erkennt man, daß ihr Wert innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler im wesentlichen identisch ist mit dem Wert 13700 cal. der Neutralisationskonstanten. Die letztere hat rein chemischen Charakter und wird nicht durch äußere physikalische Einflüsse kompliziert; sie stellt eine Vereinigung der einfachsten Art, nämlich die Verbindung zweier Ionen, dar. Kurz, sie scheint eine bestimmte Einheit einer thermochemischen Veränderung zu sein, von der die hier diskutierten Werte Multipla sind, und durch welche die bisher unbestimmten ursprünglichen Gleichungen vielleicht erfüllt werden können. Wir wollen deswegen die allgemeine Formel genauer prüfen.

Nehmen wir die Konstante — 13773 cal. — als Einheit, so kann man die Fundamentalformel schreiben

$$\frac{4K}{12a + 6b - c - 8n} = 1 \text{ (= der Einheit).}$$

Daraus folgt

$$12a + 6b - c - 8n = 4 \text{ Konst.};$$

d. h.: jedes bei der Verbrennung entstehende Molekül Kohlendioxyd hat den Wert von 12 Einheiten, jedes Wassermolekül entspricht 6 Einheiten, jedes Sauerstoffmolekül wird durch eine Einheit repräsentiert und jede Atomverbindung in einem Molekül der untersuchten Substanz durch $\frac{3}{4}$ oder 2 Einheiten. Diese Quantitäten stellen die aktuelle Bildungswärme der verschiedenen Moleküle aus gasförmigen dissoziierten Atomen dar, und wenn sie in die ursprünglichen Gleichungen eingeführt werden, so sind die letzteren erfüllt.

Wir wollen wieder die Gleichung für Methan betrachten:

$$\begin{aligned}
 x + 2y - 2z - r &= 191084. \\
 x = 12 \times 13773 &= 165276 \\
 2y = 12 \times 13773 &= 165276 \\
 -2z = 2 \times (-13773) &= -27566 \\
 -r = 8 \times (-13773) &= -110184 \\
 \text{Summa} &= 192822.
 \end{aligned}$$

Dieser berechnete Wert übersteigt den von THOMSEN gefundenen nur um 0.91 %. Da THOMSEN's Einzelbestimmungen von einander um 0.99 % abweichen, so ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Der berechnete Wert ist nur 0.2 % höher als die von THOMSEN gefundene höchste Zahl.

Dieses eine Beispiel reicht für den vorliegenden Zweck hin, die Methode der Berechnung zu zeigen. Zur Illustration ihres Wertes sollen einige weitere Beispiele in abgekürzter Form angeführt werden. Jede Gleichung stellt die Verbrennung von vier Molekülen der genannten Substanz dar; das entstehende Wasser ist als gasförmig in Rechnung gezogen.

Verbindung	Gleichung	Berechn.	Abweichung in %
Äthan . . .	$8x + 12y - 14z - 4r = 1356684$	1349758	0.51
Propylen . .	$12x + 12y - 18z - 4r = 1845884$	1845582	0.04
Methylchlorid	$4x + 6y + 2h - 7z - 4r = 645262$	647331	0.32
Allylbromid .	$12x + 10y + 2h_1 - 17z - 4r = 1744250$	1749171	0.28
Äthyljodid .	$8x + 10y + 2h_2 - 13z - 4r = 1310690$	1308435	0.17
Propionitril .	$12x + 14y + 2m - 19z - 4r = 1781570$	1776717	0.28
Äthylamin .	$8x + 14y + 2m - 15z - 4r = 1516758$	1528808	0.79

Die Übereinstimmung ist, wie sich aus der Tabelle der prozentischen Abweichungen ergibt, ziemlich gut; zum Vergleich mit den

THOMSEN'schen Daten müssen die absoluten Differenzen durch vier geteilt werden. Zu erwähnen ist noch, daß THOMSEN's Bestimmungen von einander abweichen, daß sie bei konstantem Druck und nicht bei konstantem Volumen ausgeführt sind, daß ferner eine kleine Unsicherheit für die Umrechnung des flüssigen auf gasförmiges Wasser vorhanden ist und daß endlich möglicherweise andere nicht erwähnte Korrekturen anzubringen sind. Alles in allem genommen scheint die Gültigkeit der Konstanten sichergestellt zu sein, und eine zureichende Berechnung absoluter thermochemischer Daten scheint ermöglicht.

Die Neutralisationskonstante — bestimmt an verschiedenen Basen und Säuren — zeigt ebenso große Variationen und doch kann an ihrer Realität und Bedeutung ein Zweifel nicht vorhanden sein.

Es würde durchaus unrichtig sein, aus den hier angeführten Beweisen zu schließen, daß die besprochene Konstante für alle chemischen Verbindungen gültig sei. Sie ist auf alle hier diskutierten Verbindungsklassen anwendbar; es giebt jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit andere, für welche sie nicht zu benutzen ist. Ihre Bedeutung ist jedoch sehr groß und sie legt die Gültigkeit eines allgemeinen Gesetzes nahe: In jeder Verbindungsklasse ist die Bildungswärme proportional der Anzahl der Atomverbindungen im Molekül; sie scheint nicht in Beziehung zu stehen zu den Massen der verbundenen Atome. Bei organischen Verbindungen tritt diese Beziehung sehr deutlich hervor; sie wird angedeutet durch den Faktor $8n$, der in allen Formen der allgemeinen Formel auftritt. Für diese Körper scheint die Fundamenteinheit das Doppelte der Konstanten — rund 27600 — zu betragen. Multipliziert man diese Zahl mit vier — der Zahl der „Verbindungen“ im Molekül —, so erhält man die absoluten Bildungswärmen aus gasförmigen, dissoziierten Atomen von Methan, Methylchlorid, -bromid und -jodid, sowie von Chloroform, welche alle einander gleich sind. Multipliziert man mit sieben, so erhält man den entsprechenden Wert für Äthan und so geht es weiter durch die ganze Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer direkten Derivate. Für andere Verbindungen, wie z. B. die aromatische Gruppe, scheint für n der Koeffizient ein anderer als acht zu sein, hier aber ist die thatsächliche Zahl der Atomverbindungen nicht sicher. Für organische Substanzen im gasförmigen

Zustände sind zu wenig Daten vorhanden und Konstanten verschiedener Größe treten vielleicht bei ihrer Bildung auf. Spekulationen hierüber erscheinen verfrüht und ich muß deswegen meine diesbezüglichen Schlüsse auf später aufschieben. Wahrscheinlich aber behält das allgemeine Prinzip seine Gültigkeit und die absolute Bildungswärme einer Substanz ist eine Funktion der Anzahl von Atomverbindungen im Molekül; d. h. der Zahl der chemischen Vorgänge, die seine Bildung verursachen.

Washington, U. S. Geological Survey.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1902.

Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen.

Von

JAMES LOCKE.¹

Mit 4 Figuren im Text.

Es würde wohl schwierig sein, heute noch einen in der anorganischen Chemie bewanderten Chemiker zu finden, der nach einem sorgfältigen Studium des periodischen Systemes die Ansicht verträte, daß dasselbe nach allen Richtungen befriedigte. Die Mängel des Systemes lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt solche Thatsachen, die in direktem Widerspruch zum System stehen, wie etwa das Atomgewicht des Tellurs, das Verhalten des Argons u. s. w. Die zweite Gruppe setzt sich zusammen aus Analogien solcher Verbindungen, welche nach der Stellung der entsprechenden Elemente im System keinerlei Analogie zeigen sollten. In der Litteratur finden sich meist nur die zur ersten Gruppe gehörigen Widersprüche diskutiert; die zweite — bei weitem größere — Klasse findet kaum Erwähnung, obgleich die Thatsachen, die sie umfaßt, sich auf fast alle die Elemente beziehen, die in mehr als einer Oxydationsstufe auftreten. Es ist bisher sogar kaum ein Versuch gemacht worden, die Punkte dieser Art, in denen das System Schwächen zeigt, zu sichten und zu systematisieren.

Nur ein bemerkenswerter — wenn auch indirekter — Versuch nach dieser Richtung scheint vorzuliegen und zwar in der von **ABEGG** und **BODLÄNDER**² aufgestellten Theorie; nach dieser sollen die verschiedenen Eigenschaften der anorganischen Salze zu betrachten sein als Funktionen der Elektroaffinität der in ihrer Lösung ent-

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Z. anorg. Chem.* 20, 453.

haltenen Ionen, d. h. als Funktionen der Intensität, mit welcher die verschiedenen Ionen ihre positiven oder negativen Elektrizitätsladungen festhalten. Wenn diese Theorie richtig wäre, so könnte man ruhig sagen, daß die anorganische Chemie jetzt in eine neue Epoche einträte. Leider aber ist sie nicht haltbar. Die von den Verfassern angeführten Beispiele sind in fast allen Fällen willkürlich, und oft zeigen sie bei der Prüfung auf andere Eigenschaften als die gewählten einen direkten Widerspruch gegen die Schlüsse der Verfasser.¹ Wenn aber auch die theoretischen Deduktionen der erwähnten Arbeit als fehlerhaft betrachtet werden müssen, so sind wir doch den Verfassern zu unendlichem Dank verpflichtet; denn — absichtlich oder unabsichtlich — fördern sie auf jeder Seite eine solche Flut von Fragen zu Tage, daß wir durch unsere Unfähigkeit zur Beantwortung derselben immer wieder darauf hingewiesen werden, wie unzulänglich das periodische System in seiner vorhandenen Gestalt ist als vollständige Basis zur Systematisierung der anorganischen Verbindungen. Diese Fragen werden mit der Zeit gelöst werden, sie können jedoch nur ausgearbeitet werden auf Grund quantitativer Daten.

ABEGG und BODLÄNDER's Theorie enthält drei wichtige Punkte: nämlich, daß erstens die Löslichkeit der Salze mit steigender Elektroaffinität der Ionen zunimmt; daß zweitens gleichzeitig die Tendenz zur Bildung komplexer Kationen abnimmt; und daß schließlich drittens auch die Tendenz zur Bildung komplexer Anionen abnimmt.

Dies sind drei Eigenschaften von sehr großer Wichtigkeit. Wenn wir beispielsweise ganz allgemein die Reaktionen des Silberions beschreiben wollen, so dürfen wir nicht solche Charakteristika, wie die Fällung als Silberchlorid auswählen, welche auf den Eigenschaften eines Salzes basieren, sondern wir müssen solche Reaktionen nehmen, die alle Silbersalze zeigen, und deren Ausnahmen auf Grund der Gesetze der Massenwirkung und des Löslichkeitsproduktes erklärt werden können. Solch ein allgemeines Charakteristikum ist die Bildung von Metallaminen. Nach allen vorhandenen Daten ist die Existenz des komplexen Silberkations — etwa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — unabhängig von dem sauren Radikal des Salzes, und jede Ausnahme von der Regel, daß Silbersalze in Ammoniak löslich sind, ist nicht auf eine spezifische Eigenschaft des Salzes zurückzuführen, sondern

¹ *Am. Chem. Journ.* 27, 105.

lediglich seinem äußerst kleinen Löslichkeitsprodukt zuzuschreiben. Wiederum finden wir nur sehr wenig Ausnahmen für die allgemeine Regel, daß Silbersalze praktisch in Wasser unlöslich sind. In DAMMER's Handbuch sind nur fünf Säuren angegeben, deren normale Silbersalze sich reichlich in der Kälte lösen; und da jene Eigenschaft allgemeiner Natur ist, so muß sie ihre Ursache in den Eigenschaften des einwertigen Silbers selbst haben, und nur wenig von der Natur der Anionen beeinflusst werden. Weiterhin finden wir, daß fast alle Silbersalze, die selbst in Wasser unlöslich sind, sich in Lösungen von Alkalisalzen des gleichen Anions lösen. Die Eigenschaft, komplexe Anionen zu bilden (wie z. B. in dem Salz $K_2[Ag(CN)_2]$), ist allgemein, wie die der geringen Löslichkeit und der Bildung komplexer Kationen; und diese drei Eigenschaften, zusammen mit der Unbeständigkeit beim Erhitzen, beschreiben qualitativ die Reaktionen fast jeden Silbersalzes.

Wir hätten also in der Elektroaffinität ein umfassendes Prinzip, auf welches die wichtigsten Eigenschaften einer Verbindung bezogen werden, ohne Rücksicht auf die Natur des Elementes und auf seine Valenz in der fraglichen Verbindung. Ist nun solch ein Prinzip — sei es die Elektroaffinität oder das Atomgewicht, oder eine andere noch unbekannte Eigenschaft — richtig und durchaus anwendbar? Wenn das der Fall ist, so müßten die Verbindungen des Elementes eine bestimmte Beziehung zwischen den oben diskutierten drei Eigenschaften zeigen. Je löslicher die Verbindung ist, um so weniger sollte sie zur Bildung komplexer Salze neigen; je leichter sie Ammoniakadditionsprodukte bildet, um so leichter sollte sie auch Doppelsalze bilden und um so geringer sollte die Löslichkeit ihrer Salze sein.

Um nun diese Frage näher zu prüfen, wollen wir die Reaktionen einiger Metalle von gleicher Valenz betrachten. Zuerst formulieren wir so kurz wie möglich die Eigenschaften der Natriumsalze. Mit sehr wenigen Ausnahmen sind sie leicht in Wasser löslich. Praktisch treten sie weder in komplexe Anionen noch in komplexe Kationen ein. Beim Erhitzen sind sie entweder beständig, oder sie gehen in andere Salze über, nie aber in das Oxyd. Natriumchlorid z. B. ist löslich in Wasser; da es jedoch weder komplexe Kationen noch Anionen bildet, so wird es aus seiner konzentrierten Lösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die Kaliumsalze lösen sich gleichfalls reichlich in Wasser, und indem sie diese eine Eigenschaft mit den Natriumsalzen gemeinsam haben, zeigen

sie auch alle anderen oben aufgezählten Eigenschaften. Das Gleiche gilt für Rubidium und Cäsium. Es müssen deswegen also diese Eigenschaften wirklich an einander direkt verknüpft sein; und zwar müssen sie abhängig sein von einer allen Alkalimetallen inhärenten Ursache. Diese Eigenschaften weichen ab von den Eigentümlichkeiten, die das Verhalten der Silbersalze charakterisieren, nämlich: Unlöslichkeit, Bildung komplexer Kationen und Anionen, Unbeständigkeit beim Erhitzen. Sie sind ihnen diametral entgegengesetzt. Cuprochlorid wiederum ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak und in Kaliumchlorid; endlich sieht man, daß, abgesehen von der Neigung, sich höher zu oxydieren, jedes andere bekannte Cuprosalz fast genau dieselben Eigenschaften hat, wie das entsprechende Silbersalz, dagegen aber keine von den Eigenschaften, die die Natriumverbindungen charakterisieren.

Wenn wir weiterhin irgend ein anderes einwertiges Metall prüfen, so finden wir, daß seine Verbindungen, soweit sie existenzfähig sind, unter eine dieser beiden Gruppen fallen. Einwertiges Quecksilber und einwertiges Gold, beispielsweise, welche allerdings nur sehr unbeständige Verbindungen liefern, die große Neigung zeigen, in Verbindungen des zwei- bzw. dreiwertigen Metalles überzugehen, sind in ihren Eigenschaften mit den Silberverbindungen identisch, wenn man absieht von ihrer Fähigkeit, sich zu oxydieren. Die einzige Ausnahme ist Thallium. Dies Element bildet in Form von Thallosalzen wie die Natriumverbindungen fast keine komplexe Anionen oder Kationen — seine Salze sind aber, wie die Silbersalze, fast alle schwer löslich.

Es sollen nunmehr die zweiwertigen Metalle betrachtet werden, wobei wir uns auf die Verbindungen der besser bekannten Elemente beschränken. Kann man sie, wie die einwertigen Elemente, in zwei oder drei einfache Gruppen einteilen? Wenn dies der Fall ist, finden wir dann dieselben Eigenschaften in Beziehung zu einander wie dort? — Die letztere Frage ist von großer Wichtigkeit; denn von ihr hängt die weitere Frage ab, ob wir berechtigt sind, das Prinzip der Elektroaffinität oder eine verwandte Eigenschaft als Basis für ihre Klassifikation zu benutzen, ohne Rücksicht auf ihre Valenz. Finden wir wieder die Bildung komplexer Anionen und komplexer Kationen mit geringer Löslichkeit verbunden, so können wir den Valenzwert vernachlässigen. Ist dies aber nicht der Fall, sind vielmehr bei den zweiwertigen Metallen diese allgemeinen Eigenschaften in anderer Weise verbunden wie bei den einwertigen Ele-

menten, dann muß der erste Schritt zur Feststellung der Primärursache der Eigenschaften von anorganischen Körpern darin bestehen, sehr scharf die einwertigen Metalle von den anderen zu sondern. Mit anderen Worten, wir müssen ein Element in einem Valenzzustand als eine durchaus andere Primärform der Materie auffassen, als dasselbe Element in einer anderen Oxydationsstufe. Im ersten Falle würde unser Problem verhältnismäßig einfach sein; im zweiten wäre es komplizierter, und dies ist leider der Fall.

Zinksalze werden bekanntlich aus ihren Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt und fast sämtliche schwer lösliche Zinkverbindungen lösen sich in Ammoniak. Zinkcyanid löst sich in Kaliumcyanid, wobei sich das komplexe Ion $\text{Zn}(\text{CN})_4$ bildet. Diese Reaktion ist nur ein bekanntes Beispiel für die Fähigkeit fast aller Zinkverbindungen zur Bildung von Doppelsalzen. Diese zwei allgemeinen Eigenschaften, Bildung von Doppelsalzen und von komplexen Kationen, sind nun charakteristisch für die Silbersalze, bei denen sie mit geringer Löslichkeit vereinigt sind. Bei den Zinksalzen dagegen sind sie mit großer Löslichkeit verbunden. Betrachtet man die Reihe der Zinkverbindungen, so findet man, daß sich die Salze fast jeder Säure mit Leichtigkeit lösen, z. B. das Nitrat, Chlorid, Fluorid, Sulfat, Chromat, Selenat, Thiosulfat, Hypophosphit, Jodat, Phosphit, Silikofluorid, Sulfit, Dithionat, Nitrit, Hyponitrit u. s. w. Die entsprechenden Silbersalze sind fast alle unlöslich. — Wir wenden uns jetzt zu den Baryumverbindungen: DAMMER's Handbuch erwähnt nur ein Baryumdoppelsalz, die Verbindung $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$. Doppelverbindungen des Chlorids, Sulfats und Cyanids sind unbekannt; auch wird die Löslichkeit der Baryumsalze durch Gegenwart von Ammoniak nicht merklich beeinflusst. Demnach fehlt dem Baryum praktisch die Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen und von komplexen Kationen. Das Gleiche gilt für das Natrium, dessen Salze gleichzeitig in Wasser löslich sind. Die Baryumsalze dagegen sind durchweg durch geringe Löslichkeit charakterisiert, eine Eigenschaft, die bei den einwertigen Metallen, wie wir sahen, mit der Fähigkeit zur Bildung komplexer Ionen verbunden war. Die Baryumsalze der sämtlichen oben aufgeführten Säuren sind weniger löslich als die entsprechenden Zinksalze; die Natriumsalze dagegen sind löslicher als die Silbersalze. — Daraus ergibt sich, daß bei Elementen von verschiedener Valenz die drei erwähnten Eigenschaften nicht notwendig in der gleichen Weise miteinander verbunden sein müssen.

Vergleicht man nun die Löslichkeiten der erwähnten Zinksalze einzeln mit denen der Kobaltsalze, so findet man, daß sie in allen Fällen qualitativ gleich sind. In den meisten Fällen haben die Salze den gleichen Gehalt an Krystallwasser und sind isomorph. Mit Mangan zeigt sich die gleiche Übereinstimmung und ebenso mit Magnesium, zweiwertigem Eisen, zweiwertigem Kupfer, Nickel und Cadmium. Alle diese Metalle geben mit den Alkalisalzen Doppelsalze, die Reihe für Reihe mit denen des Zinks isomorph sind. Weiterhin ist bei allen diesen Metallen die Bildung komplexer Kationen in Lösung beobachtet worden, ausgenommen das Magnesium, welches aber wahrscheinlich in Gegenwart eines großen Ammoniaküberschusses zur Bildung von Metallaminen befähigt ist. Man ersieht, also, daß das gleichzeitige Hervortreten von Leichtlöslichkeit, Bildung von komplexen Kationen, und Bildung von komplexen Anionen, im Falle der Zinksalze, nicht gerade zufällig ist, sondern daß diese drei allgemeinen Eigenschaften in engster Verbindung mit einander stehen. Denn wenn die Salze irgend eines zweiwertigen Metalls die eine Eigenschaft besitzen, so scheinen sie auch die anderen besitzen zu müssen. Fehlt, aber, eine dieser allgemeinen Eigenschaften, so bleiben alle derselben aus. Indem Calciumsalze keine beständige Amine bilden, weichen sie von den Zinksalzen durchaus ab, um sich mit den Baryumverbindungen in der entgegengesetzten Gruppe einzureihen.

Für den Zusammenhang bestimmter Eigenschaften bei den Verbindungen von Elementen in noch höheren Oxydationsstufen, sei folgendes Beispiel angeführt. Im Jahre 1867 beobachtete Roscoe, daß das Vanadintrichlorid VCl_3 sich in Wasser mit grüner Farbe löst. Das war alles, was wir 20 Jahre lang vom dreiwertigen Vanadin wußten. Dann stellte Petersen einige Doppelfluoride dar, die sich als isomorph mit den entsprechenden Ferrisalzen erwiesen. Hierauf machte Piccini die Vanadinalaune. Schließlich gewann ich die Salze $K_3V(CN)_6$ und $K_3V(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, dessen Lösung braun war, und Piccini stellte noch die Doppeloxalate $K_3V(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ u. s. w. dar. Wenn man jemandem sagt, daß ein Element X die folgenden Salze bildet: K_2XF_6 , $K_3X(CN)_6$, $K_3X(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, $KX(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ und $K_3X(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, von denen das letztere eine sehr charakteristische Farbe zeigt, würde er dann nicht sofort sagen, daß X dreiwertiges Eisen ist? — Andererseits, als ich einst Vanadin zu seinen zweiwertigen Verbindungsformen reduzieren wollte, benutzte ich eine schwefelsaure Lösung. Damals waren noch

keine Salze des zweiwertigen Vanadins bekannt. Nach der Reduktion jedoch zeigte sich kein Niederschlag eines unlöslichen Sulfats. Wenn demnach das Vanadin dem Baryum nicht verwandt war, so mußte es mit dem Magnesium Ähnlichkeit zeigen und ein lösliches Sulfat der Formel $VSO_4 \cdot 7H_2O$ geben. Ich versuchte, dies Salz darzustellen, was mir aber nicht gelang. Später wurde es von PICCINI beschrieben; es besaß die angegebene Formel und gab ein Kaliumdoppelsalz der Zusammensetzung $K_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, in vollkommener Analogie mit Magnesium und Zink.

Wir wollen jetzt betrachten, inwieweit die obigen Thatsachen mit dem periodischen System übereinstimmen, und inwiefern das System sie erklärt. Eine der fundamentalsten Thatsachen der anorganischen Chemie ist es, daß ein Element mehr als eine Valenzstufe besitzen kann. Das System fordert nur eine einzige Stufe in den ersten vier Familien, und nur zwei für jedes Element in den anderen. Weiter stellt jedes Element, welches mehr als ein Oxyd oder Chlorid zu bilden vermag, einen Widerspruch zu dem System in seiner jetzigen Form dar.

Um zu zeigen, wie wenig überhaupt auf dem Wege der systematischen Prüfung des periodischen Gesetzes geschehen ist, wollen wir zuerst ein sehr einfaches Beispiel nehmen. Wir haben gesehen, daß Natriumsalze fast durchweg in Wasser löslich sind, unabhängig von der Natur und Valenz ihrer sauren Radikale. Diese allgemeine Löslichkeit muß demnach abhängig sein von einer Eigenschaft des Natriumions selbst. Kalium muß die gleiche Eigenschaft besitzen, denn auch Kaliumsalze sind löslich. Es gehört der gleichen Familie wie das Natrium an und ist etwas schwerer. Wie beeinflusst nun das zunehmende Atomgewicht die allgemeine Löslichkeit? Ist der Einfluss derselbe — oder wenigstens annähernd derselbe — für alle Salze? Oder werden Änderungen in verschiedenen Richtungen hervorgerufen bei Salzen von einbasischen und zweibasischen Säuren, von starken und schwachen Säuren, oder bei normalen und sauren Salzen? Ein Vergleich der Löslichkeiten der Salze des Natriums und des Kaliums allein verneint sofort die erste Frage, bringt aber in die letztere keine Klarheit. Natriumchlorid ist weniger löslich als Kaliumchlorid, Natriumjodid ist löslicher als Kaliumjodid. Das Chlorat und das Perchlorat von Kalium sind wenig löslich, die entsprechenden Natriumsalze sind sehr löslich. Natriumbikarbonat ist wenig löslich, Kaliumbikarbonat ist leicht löslich. Irgend welche Annahme über die Abstufung vom Natrium

zum Kalium ist deswegen im Lichte solcher Thatsachen gezwungen und willkürlich. Die Frage ist aber eine weitreichende und von fundamentaler Wichtigkeit für das periodische System. Vielleicht — ja sogar wahrscheinlich — existiert eine Abstufung; der einzige Weg aber, auf dem sie aufzufinden ist, besteht darin, daß man die Löslichkeiten der Rubidium- und Cäsiumsalze prüft. Stellen wir beispielsweise fest, ob die Löslichkeiten des Chlorids, Bromids und Jodids von Cäsium einander näher liegen, als die der Kaliumsalze! Ist dies der Fall, so ist ein wichtiger Anomalie — die Thatsache, daß die Löslichkeiten von NaCl und KCl und von NaJ und KJ im umgekehrten Verhältnis stehen — aufgeklärt. Wenn dies nicht der Fall ist, so haben wir auch gewonnen; denn wenn wir der Ansicht sind, daß negativen Resultaten keine Bedeutung zukommt, so würden wir damit sagen, daß es nicht notwendig wäre, das System, mit dem wir arbeiten, durch Thatsachen zu prüfen.

Ich will noch ein Beispiel gleicher Art anführen, bei dem wir aber bekanntere Daten zum Vergleich haben. Silberjodid ist weniger löslich als das Bromid und dieses wieder weniger als das Chlorid. Beim Natrium wächst die Löslichkeit in der umgekehrten Reihenfolge — Chlorid—Bromid—Jodid. Ebenso ist es mit jedem anderen Metall. Wenn das Chlorid reichlich löslich ist, so ist es um so mehr das Jodid. Ist das Chlorid schwer löslich, so ist das Jodid fast unlöslich. Natrium, Baryum, Kalium, Eisen sind Beispiele für den einen Fall; Silber, Blei, Thallium, Quecksilber sind Beispiele für den anderen.¹ Wo liegt die Grenzlinie? Es scheint mir, daß eine Regel wie diese sehr leicht die Richtung zu einem allgemeinen Gesetz von fundamentaler Wichtigkeit zeigen kann.

Wenn wir zu der Gruppe der zweiwertigen Metalle kommen, so wird die Erklärung der Thatsachen durch das periodische System — selbst mit hinreichenden Daten — praktisch unmöglich. Wir wollen die Gruppe: Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd wählen. Von dieser gehören drei Elemente: Mg, Zn, Cd in die zweite Familie, Mn in die siebente, Fe, Co und Ni in die achte und Cu in die erste. Wir können noch hinzufügen zweiwertiges Vanadin und Chrom, aus der fünften bzw. der sechsten Familie, so daß wir im ganzen 10 Metalle haben, die sich auf 6 von den 8 Familien verteilen. Wie wir gesehen haben, sind ihre typischen Reaktionen

¹ KOHLRAUSCH, *Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss.* 8, 90—94.
Z. anorg. Chem. Bd. 38.

qualitativ dieselben: Löslichkeit, sowie Bildung von Doppelsalzen und komplexen Aminen. Ihre Verbindungen sind so sehr ähnlich, daß wir für ihre analytische Trennung entweder sehr geringe qualitative Unterschiede in der Löslichkeit verwenden müssen, wie beim Zink- und Cadmiumsulfid, oder daß wir sie in eine andere Oxydationsstufe überführen müssen, z. B. das Ferroeisen in das Ferrieisen, das Mangan in sein Dioxyd, Kobalt in seine dreiwertige Form, wie im $K_3Co(NO_2)_6$, Kupfer in seine einwertige Form ($CuNS$). Die Frage, ob sich in einer solchen Gruppe Abstufungen auffinden lassen, ist eine sehr weitreichende. Das periodische System kann uns kaum sagen, was zu erwarten ist. In der That wird darin gar nicht die Existenz von Mangan-, Ferro-, Kobalto- und Nickelverbindungen berücksichtigt. Allein die Ähnlichkeit des zweiwertigen Kupfers mit dem Zink kann auf die nahe Stellung der beiden Metalle zurückgeführt werden. — Als Grundlage werden wir deswegen die Magnesium-, Zink- und Cadmiumsalze wählen müssen, welche zu derselben Familie gehören. Bei diesen drei Metallen kann man die Existenz einer Abstufung annehmen. Wie ist nun das relative Verhalten der anderen Elemente. HITTORFF hat gefunden, daß in konzentrierten Lösungen das Kaliumcadmiumjodid K_2CdJ_4 zum größten Teile in die Ionen $2K^+$ und CdJ_4^{2-} zerfällt; während das entsprechende Kaliumzinkjodid einen vollständigeren Zerfall erleidet, indem in seiner Lösung nur wenige ZnJ_4^{2-} -Anionen vorhanden sind. Magnesiumdoppelsalze sind sprichwörtlich unbeständig. Hier haben wir in der Stabilität der Doppeljodide eine Abstufung von Magnesium zum Cadmium. Läßt sich diese Abstufung nun auch in der gleichen Ordnung und Richtung bei den anderen Doppelsalzen derselben drei Elemente nachweisen? Die Frage läßt sich heute noch nicht beantworten. Falls eine derartige Abstufung gefunden würde, so fragt es sich, ob sich ihr auch die zwischen Magnesium und Zink liegenden Metalle anschließen. Nimmt die Tendenz zur Bildung von Doppelsalzen von einem zum anderen zu mit steigendem Atomgewicht durch die ganze Gruppe? Die Litteratur giebt uns keine Auskunft. Ich habe versucht, die Existenz gewisser Verbindungen als Wegweiser bei der Beantwortung dieser Frage zu verwenden. Z. B. vereinigt sich Cuprichlorid mit Chlorwasserstoffsäure zu der Säure $HCuCl_3$. Als Regel gilt, daß Doppelsalze, deren freie Säure existieren, stabiler sind, als diejenigen, von denen die freie Säure nicht erhalten werden kann. Cupridoppelsalze sollten deswegen verhältnismäßig beständig sein. Solche Schlüsse zu ziehen, würde aber

gleichbedeutend sein mit der Annahme, daß ein Körper, der noch nicht beschrieben ist, auch nicht existieren kann, was im vorliegenden Falle wenigstens ziemlich willkürlich wäre. Der einzige Weg, der zur Lösung eines solchen Problem es offen steht, sind physikalisch-chemische Messungen. Leider sind nun exakte Messungen von dieser Art schwierig, besonders dann, wenn sie an Doppelsalzen auszuführen sind, die leicht molekularer Dissoziation unterliegen, und bei denen sehr konzentrierte Lösungen verwendet werden müssen. Selbst bei verdünnten Lösungen ist wegen der komplizierten Bedingung die Gefrierpunkts- und die Leitfähigkeitsmethode u. s. w. etwa nur auf 5 % genau, und diese Fehlergrenze ist für vergleichende Messungen zu groß.

Nichtsdestoweniger lassen sich Methoden auffinden, die zwar keine absoluten Werte ergeben, die aber doch wenigstens einen Vergleich ihrer Resultate gestatten. In einem Falle ist dies sehr hübsch ausgearbeitet, indem einfach die Menge des überschüssigen Cyankaliums bestimmt wurde, die erforderlich war, um die Fällung von Zinksulfid aus einer Lösung von Kaliumzinkcyanid zu verhindern. Solch eine Methode, gleichförmig auf alle Cyanide der Gruppe angewendet, würde uns — vorausgesetzt, daß die Löslichkeit der Sulfide selbst bekannt wäre, ein direktes Maß — ausgedrückt in den Quantitäten Kaliumcyanid — geben für die Stabilität dieser Doppelsalze. Die Einheit wäre zwar willkürlich, aber wir würden wenigstens einen Angriffspunkt besitzen. — Würde nun die Reihenfolge der Stabilität bei den Doppelcyaniden dieselbe sein wie bei den Doppeljodiden? Würde auch die relative Stabilität der Doppelchloride dieselbe sein?

Hieran schließt sich die weitere Frage, ob Jod eine wesentlich größere Tendenz zum Eintritt in komplexe Anionen hat als das Chlor, oder umgekehrt. Darüber haben wir heute nur sich widersprechende Angaben. Nach weiterer Erforschung wird sich aber wahrscheinlich ergeben, daß in der Stabilität der Doppelchloride und Doppeljodide eine ähnliche Beziehung besteht, wie oben bei der Löslichkeit der einfachen Haloidsalze erwähnt wurde. Eine Andeutung, daß dies der Fall ist, sieht man schon aus den — rein qualitativ bekannten — Stabilitätsverhältnissen der Doppelhaloidsalze der Metalle der zweiten Familie des Systemes. Aus verschiedenen Reaktionen geht hervor, daß an dem einen Ende der Reihe Merkuridoppeljodide beständiger sind als die entsprechenden Chloride. Beim Zink dagegen ist offenbar zwischen den beiden Körpern nur ein geringer Unterschied. Beim Magnesium sind alle

Doppelsalze sehr wenig beständig und so bilden sie das andere Ende der Reihe, wo die Doppelchloride am beständigsten sind. Ein Cäsiummagnesiumjodid ist überhaupt nicht darstellbar gewesen.¹

Allgemein ist jetzt die Anschauung durchgedrungen, daß die Löslichkeit eines Salzes wie Silberchlorid in Ammoniak auf die Bildung eines komplexen Kations zurückzuführen ist, daß seine Löslichkeit in einer Lösung des entsprechenden Alkalisalzes auf Bildung eines komplexen Anions beruht, wobei das Alkalimetall zum Kation wird. Ferner nimmt man an, daß der Unterschied zwischen „Doppelsalzen“ und „Salzen komplexer Säuren“ lediglich ein gradueller Unterschied in der Stabilität ist und nicht eine qualitative Verschiedenheit. Die Formeln dieser Verbindungen und die Frage, ob ein gegebenes Element dieselben bildet, dient zur Charakterisierung eines solchen Elementes und zur Einreihung desselben in diese oder jene Gruppe von Elementen derselben Valenz. So weit sind nur qualitative Daten erforderlich. Um aber die definitive relative Stellung eines Elementes in seiner Gruppe festzulegen, bedürfen wir quantitativer Messungen, wie sie die Litteratur bis jetzt noch nicht enthält. DAWSON und McCRAE² haben z. B. gefunden, daß Lösungen der Sulfate von Kupfer, Nickel, Zink und Cadmium in Ammoniak alle komplexe Verbindungen der allgemeinen Formel $M(NH_3)_4SO_4$ enthalten. Der Einfluß einer Änderung des Atomgewichtes des Metalles M ist also in den Formeln der Verbindungen nicht zum Ausdruck gekommen, und kann nur bestimmt werden durch Messung der relativen Werte der Dissoziationskonstanten dieser Salze, oder durch Messung solcher Eigenschaften, die der Reihenfolge und dem Werte nach dieser Größe parallel gehen. Heute wissen wir kaum, ob die Natur des sauren Radikals einen Einfluß auf die Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung der Metallamine hat. Wenn dies nicht der Fall ist, so muß es möglich sein, die Tendenz des zweiwertigen Kupfers und des Nickels zum Eintritt in komplexe Kationen bezogen auf die gleiche Tendenz des Zinks zum Ausdruck zu bringen. Hat das negative Radikal aber einen derartigen Einfluß, würde dann andererseits die relative Stabilität eines Kupfersulfatkomplexes gegenüber dem Chloridkomplex ebenso groß sein, wie bei den Zinkverbindungen? Solche Fragen können angenähert beantwortet werden, indem man lediglich Lösungen

¹ WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 5, 272.

² *Z. anorg. Chem.* 26, 99.

der einfachen Salze in äquivalenten Verdünnungen mit Ammoniak titriert, bis sich die ausgefällten Hydroxyde wieder lösen.

Ich habe versucht, einige Probleme von dieser allgemeinen Natur durch Studium der Löslichkeit isomorpher Doppelsalze in Wasser bei konstanter Temperatur zu lösen. Doppelsalze wurden lediglich deswegen gewählt, weil ihre Löslichkeit in weiten Grenzen variiert, und weil sie nicht nur von Alkalimetallen gebildet werden, sondern auch von Thallium, das nicht der ersten Familie des Systems angehört, und von dem Radikal Ammonium. Der Einfluss des einwertigen Metalles konnte so auf breiter Basis studiert werden. Zuerst wurden die Alaune untersucht. Diese wurden gewählt, weil unter den dreiwertigen Elementen, die Alaune bilden, sich das Vanadin befindet, dessen Verbindungen vom Typus VX_3 eine wenig beständige Oxydationsstufe darstellen; hier erhebt sich nun die Frage, ob dieser Umstand das Verhalten der Salze beeinflusst. Die Löslichkeiten der Alaune von Aluminium, Vanadin, Chrom und Eisen mit Cäsium, Rubidium, Thallium und Ammonium bei 25° sind weiterhin angegeben und zwar ausgedrückt in Grammmolekülen pro Liter.¹

	Al	Cr	V	Fe
Cs	0.018	0.015	0.020	0.045
Rb	0.059	0.078	0.177	0.298
Tl	0.177	0.212	0.578	0.799
NH ₄	0.387	0.407	1.210	1.659

Zunächst bemerkt man, dass diese Zahlen weder die gleiche Reihenfolge wie die Atomgewichte der einwertigen Metalle, noch die der dreiwertigen Elemente zeigen. Trotzdem lässt sich der Einfluss jedes Elementes leicht erkennen, indem die Löslichkeiten regelmässig sowohl in vertikaler als horizontaler Richtung wachsen.

Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Werten kann am besten dargestellt werden, wenn man die Löslichkeiten als Ordinaten und die Atomgewichte des dreiwertigen Metalles als Abscissen wählt (Fig. 1).

Jede derartige gebrochene Linie giebt die Beziehungen an zwischen den Alaunen verschiedener dreiwertiger Metalle bei gegebenem einwertigen Metall. In einer anderen Mitteilung war der

¹ *Am. Chem. Journ.* 26, 166.

² *Am. Chem. Journ.* 26, 332.

Versuch gemacht worden, zu zeigen, daß alle Linien, die die Alaune zweier dreiwertiger Metalle mit korrespondierenden Alkalimetallen verbinden, einen gemeinsamen Schnittpunkt haben; es war auch für die Löslichkeiten eine allgemeine Formel auf dieser Basis berechnet worden.

Wenn wir die Differenz der Löslichkeiten der Alaune eines dreiwertigen Metalles mit zwei Alkalimetallen als Inkrement der Löslichkeit für die letzteren bezeichnen, so sollte hiernach das Verhältnis zwischen den Löslichkeitsinkrementen der Alaune zweier dreiwertiger Metalle für korrespondierende Alkalimetalle konstant sein. Nachdem der Fehler in den beobachteten Löslichkeiten empirisch aus-

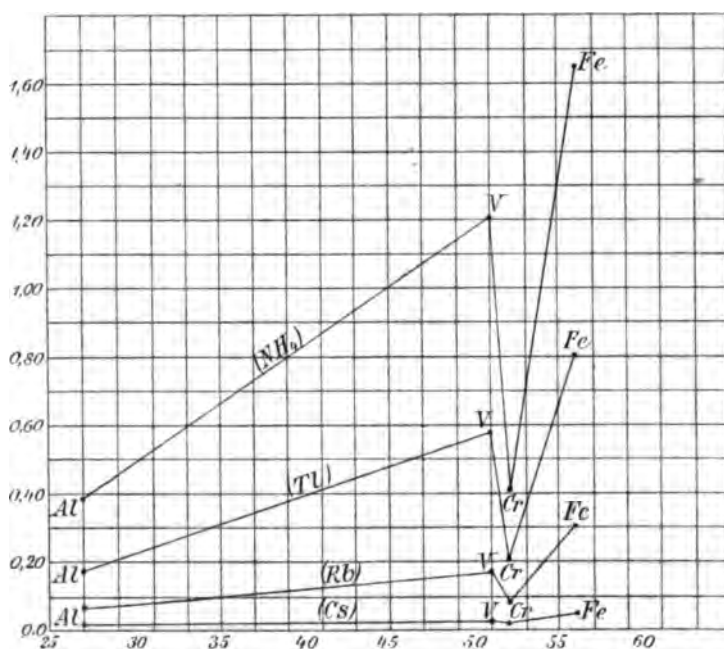


Fig. 1.

Die Abscissen stellen die Atomgewichte, die Ordinaten die Löslichkeiten dar. Die Buchstaben in Klammern geben die im Alaun enthaltenen einwertigen Elemente an. Jede Kurve giebt also die Beziehungen zwischen den Alaunen eines gegebenen einwertigen Elementes mit den verschiedenen dreiwertigen Metallen an.

geglichen war, wurde als theoretisches Verhältnis der Inkremente $\frac{Vm_2 - m_1}{Alm_2 - m_1}$ berechnet 3.21. Gefunden wurden die folgenden Werte:

m_2	m_1	Verhältnis
NH ₄	Cs	3.18
Tl	Cs	3.38
Rb	Cs	3.40
NH ₄	Rb	3.15
Tl	Rb	3.36
NH ₄	Tl	3.08

Die Differenzen zwischen diesen Zahlen und dem berechneten Werte sind nicht gröfser, als sie durch einen mittleren Fehler von nicht mehr als 0.005 Gramm-Mol. hervorgerufen werden. Seitdem hat sich jedoch gezeigt, dafs die Abweichungen der gefundenen Schnittpunkte von dem gemeinschaftlichen Punkt zwar gering, aber regelmäfsig sind, und dafs die verschiedenen Linien Tangenten an eine schmale Hyperbel darstellen. Die mathematische Entwicklung dieser Angelegenheit ist anderswo entwickelt worden.¹ Es hat sich gezeigt, dafs die Löslichkeiten sich sehr genau ausdrücken lassen durch die Gleichung:

$$Y = ay^2 + 2by + c,$$

in der Y die Löslichkeit eines Alauns eines gegebenen Alkali-metalles mit dem einen dreiwertigen Metall und y die Löslichkeit des Alauns mit einem anderen dreiwertigen Metalle ist. Die Werte der Konstanten a , b und c sind gegeben durch die Gleichungen

$$a = \frac{Y - Y_1}{y - y_1} - \frac{Y_1 - Y_2}{y_1 - y_2} \cdot \frac{y - y_2}{y - y_1}$$

$$2b = \frac{Y - Y_1}{y - y_1} - a(y - y_1)$$

$$c = Y - y \frac{Y - Y_1}{y - y_1} + ayy,$$

in denen y , y_1 , y_2 die Löslichkeiten der Alaune eines gegebenen dreiwertigen Metalles mit verschiedenen einwertigen Metallen, nach ihren Gröfsen geordnet, bedeuten. Die Werte für die drei Konstanten der Aluminium-Vanadinreihe — berechnet für alle möglichen Werte von y , y_1 , u. s. w. — sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Unter i sind die beobachteten und berechneten Verhältnisse der Inkremente angegeben. Der Wert c , welcher die Löslichkeit Y für $y = 0$ angiebt, wird in $\frac{1}{1000}$ g-Mol. ausgedrückt.

¹ *Am. Chem. Journ.* 27, 455.

y	y_1	y_2	a	$2b$	c	i berechn.	i beobacht.
NH ₄	Tl	Rb	-0.0009	3.54	—	—	—
NH ₄	Tl	Cs	-0.0009*	—	-26.2	3.08	3.03
NH ₄	Rb	Cs	-0.0008	3.55	-29.0	3.14	3.15
Tl	Rb	Cs	-0.0007	3.56	-29.4	3.33	3.35
NH ₄	Cs	—	—	3.54*	-25.2*	3.18	3.18
Tl	Cs	—	—	3.52	-29.1	3.37	3.39
Rb	Cs	—	—	3.41	-24.3	3.47	3.41

Die von experimentellen Fehlern am wenigsten beeinflussten Werte sind durch Sterne gekennzeichnet. Unter Anwendung dieser Konstanten erhält man die Gleichung

$$Y = 3.54 y - 0.0009 y^2 - 25.2.$$

Die Beziehungen zwischen den Löslichkeiten der Aluminiumalaune und denen der anderen dreiwertigen Metalle werden ebenso deutlich ausgedrückt durch dieselbe allgemeine Gleichung mit anderen Werten für a , b und c ; es sind die folgenden:

$$\text{Cr: } Y = 1.37 y - 0.0008 y^2 - 2$$

$$\text{Fe: } Y = 4.84 y - 0.0013 y^2 - 18.8.$$

Die folgende Tabelle enthält die Löslichkeiten der Vanadin-, Chrom- und Eisenalaune, berechnet aus diesen Formeln unter der Annahme, daß die für die Aluminiumsalze bestimmten Werte absolut korrekt sind. Unter D sind die Abweichungen von den beobachteten Löslichkeiten angegeben.

	V	D	Cr	D	Fe	D
Cs	0.020	0.000	0.015	0.000	0.045	0.000
Rb	0.180	+0.003	0.076	-0.002	0.262	-0.031
Tl	0.573	0.000	0.215	+0.003	0.797	-0.002
NH ₄	1.211	+0.001	0.408	+0.001	1.659	1.000

Ersetzt man in den obigen Gleichungen y durch das Verhältnis $y \frac{Al, m^1}{Al, Cs} = my$, so erhält man die Gleichung in der Form:

$$Y = am^2 y^2 + 2bmy + c.$$

Da für jedes Alkalimetall m einen anderen Wert hat und da die Konstanten a , b und c nur von dem dreiwertigen Metall ab-

hängen, so heisst das, dass wir die Löslichkeit irgend eines der 16 Alaune direkt aus der des Aluminium-Cäsiumsalzes erhalten können, indem wir einfach in die Gleichung die den einwertigen und den dreiwertigen Metallen der Verbindungen zugehörigen Konstanten einsetzen.

Hierdurch ist eines der oben angedeuteten Probleme, wenigstens in einer seiner Phasen gelöst. Der relative Einfluss eines gegebenen Elementes auf die Löslichkeit der Verbindungen in einer isomorphen Reihe kann durch eine Konstante dargestellt werden, die unverändert bleibt durch alle Glieder der Reihe, die sie bildet. Es macht keinen Unterschied, ob das Element in derselben Reihe des periodischen Systemes steht, oder in einer anderen; ob seine Valenz die gewöhnliche für das Element oder eine abnormale ist; oder ob schliesslich an Stelle eines Elementes eine Atomgruppe tritt. — Wenn dies für die Löslichkeiten zutrifft, kann es denn nicht auch für andere Eigenschaften richtig sein? Je genauer man ein vergleichendes Studium der anorganischen Chemie durchführt, um so klarer wird dies werden, weil eine grosse Reihe von Regelmässigkeiten heute nur oberflächlich und nach ihrer qualitativen Seite hin bekannt sind. Die Aufmerksamkeit ist in der That davon abgelenkt worden, weil man zu sehr am periodischen System als einziger Basis der Klassifikation festhielt. Die Regelmässigkeiten werden durch das System nicht erklärt, vielmehr stehen sie oft mit der jetzigen Form desselben in Widerspruch, da die Fälle, dass Elemente, die isomorphe Salze bilden, zu verschiedenen Familien gehören, häufiger vorkommen, als die entgegengesetzten. Sicherlich aber ist die anorganische Chemie noch nicht erschöpft, solange diese Regelmässigkeiten noch nicht hinreichend studiert sind.

Die nächste Reihe, die ich untersucht habe, waren die Verbindungen vom allgemeinen Typus $M_2M'(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. M' ist irgend ein Alkalimetall — ausgenommen Natrium — oder Thallium und Ammonium. M entspricht Magnesium, Mangan, Ferroeisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink und Cadmium. Theoretisch sind 40 verschiedene Salze möglich; leider aber werden manche der Thalliumverbindungen und auch einige der Kaliumsalze durch Wasser zersetzt. Die vollständigen Resultate dieser Untersuchung sind in dem American Chemical Journal veröffentlicht worden¹ und ich

¹ 27, 455.

werde mich hier auf eine Aufzählung der wichtigsten Punkte beschränken.

Drei allgemeine Fragen waren zu beantworten: 1. Ist die Reihenfolge der Löslichkeiten korrespondierender Salze verschiedener zweiwertiger Metalle dieselbe, wie die Reihe der Atomgewichte der letzteren? 2. Entsprechen die Löslichkeiten hier demselben oder einem ähnlichen mathematischen Gesetz wie bei den Alaunen? 3. Kommen die Salze der Alkalimetalle in die gleiche Reihenfolge wie dort? Natürlich war nicht zu erwarten, daß die Werte für die Konstanten der Alkalimetalle dieselben sein würden wie oben, aber die Frage, ob der allgemeine Einfluß eines gegebenen Alkalimetalles auf seine Doppelsalze in verschiedenen Reihen ähnlich ist, hat allgemeine Bedeutung.

Vergleicht man die Löslichkeiten der Cäsiumdoppelsalze der sämtlichen zweiwertigen Metalle, so sieht man, daß durchaus keine Konformität mit den Atomgewichten der letzteren besteht. Es folgen hier die Löslichkeiten dieser Salze bei 25° in Grammmolekülen pro Liter Wasser.

Ni 58.7	Zn 65.4	Co 59	Cu 63.6	Mg 24	Mn 54	Fe 56	Cd 112
0.495	0.738	0.810	0.882	1.106	1.570	1.967	2.455.

Selbst die Glieder derselben Familie im System zeigen keine Regelmäßigkeit. Die Zinksalze sind weniger löslich als die des Magnesiums und Cadmiums; die Nickelsalze weniger als die des Eisens und Kobalts. Das Gleiche gilt für die Reihenfolge, welche die Alkalimetalle einnehmen. Bei den Alaunen war die Ordnung:

Cs, Rb, Tl, NH₄, K.

Andererseits sind die Löslichkeiten der Nickelverbindungen folgende:

Tl	Rb	K	NH ₄	Cs
0.070	0.142	0.209	0.264	0.495.

Die Rubidiumsalze sind weniger löslich als die des Kaliums; und an den beiden Enden der Reihe haben wir Thallium und Cäsium, die Elemente mit den relativ größten Atomgewichten. Daraus scheint hervorzugehen, daß überhaupt keine Beziehung zwischen Löslichkeit und Atomgewicht besteht.

Nichtsdestoweniger besteht hier dieselbe mathematische Beziehung wie bei den Alaunen. Es folgen hier die Löslichkeiten

der Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Zinksalze; dies sind leider die einzigen, die für vier und mehr Alkalimetalle gemessen werden konnten.

	Ni	Co	Cu	Zn
Tl	0.070	—	0.122	0.129
Rb	0.142	0.220	0.241	0.286
K	0.209	0.391	0.350	0.393
NH ₄	0.264	0.513	—	0.480
Cs	0.495	0.810	0.892	0.738

Nimmt man die Nickelsalze, als die am wenigsten löslichen zur Basis, so ergeben sich als Werte a , b und c für alle verschiedenen Werte von y , y_1 und y_2 und als Verhältnisse der Inkremente (i) die folgenden Zahlen.

Nickel — Kobalt.

y	y_1	y_2	a	$2b$	c	beob. i	berechn. i
Cs	NH ₄	Rb	-0.00320*	3.70*	-243*	1.67	1.66
Cs	NH ₄	K	-0.00325	—	—	—	—
Cs	K	Rb	-0.00313	3.70	-244	1.46	1.45
NH ₄	K	Rb	-0.00300	3.72	-247	1.26	1.27
Cs	Rb	—	—	3.70*	-239	2.40	2.40
NH ₄	Rb	—	—	3.70	-240	2.55	2.58
K	Rb	—	—	3.80	-237	2.22	2.19

Nickel — Kupfer.

y	y_1	y_2	a	$2b$	c	beob. i	berechn. i
Cs	K	Tl	+0.0005*	1.52	12	1.86	1.87
Cs	K	Rb	+0.0005	—	—	—	—
K	Rb	Tl	+0.0002	1.51	14	1.68	1.69
Cs	Rb	Tl	+0.0005	1.51	16	1.82	1.83
Cs	Tl	—	—	1.52*	13*	1.79	1.80
Rb	Tl	—	—	1.54	13	1.65	1.63
K	Tl	—	—	1.50	15	1.64	1.65

Nickel — Zink.

y	y_1	y_2	a	$2b$	c	beob. i	berechn. i
Cs	NH ₄	K	-0.0016	2.33	25.5	1.12	1.12
Cs	NH ₄	Tl	-0.0016*	—	—	—	—
Cs	K	Tl	-0.0016	2.33	26.5	1.20	1.20
NH ₄	K	Tl	-0.0015	2.34	25.4	1.58	1.57
Cs	Tl	—	—	2.33*	25.5*	1.43	1.43
NH ₄	Tl	—	—	2.33	26.4	1.80	1.81
K	Tl	—	—	2.34	27.4	1.90	1.89

Die Abweichungen liegen überall innerhalb der Fehlergrenzen; dies erkennt man aus dem Vergleich der für i beobachteten und berechneten Werte, bei denen die zweite Dezimale auf eine oder zwei Einheiten unsicher ist.

Wählt man wie früher die durch Sterne bezeichneten Konstanten, so erhält man:

$$Y_{Co} = 3.7 y - 0.0032 y^2 - 243$$

$$Y_{Cu} = 1.52 y + 0.0005 y^2 + 13$$

$$Y_{Zn} = 2.33 y - 0.0016 y^2 - 25.5.$$

Die Werte $\frac{Ni, M^I}{Ni, Cs}$ sind:

M =	Cs	NH ₄	K	Rb	Tl
	1.0	0.533	0.422	0.287	0.141.

Setzt man diese ein, so erhält man die Löslichkeiten aller Verbindungen dieser Reihe direkt abgeleitet aus der des Cäsium-Nickelsulfats. Diese berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die Kolonnen D enthalten die Differenzen gegen die beobachteten Löslichkeiten.

	Co	D	Cu	D	Zn	D
Tl	—	—	0.122	0.000	0.130	+0.001
Rb	0.222	+0.002	0.239	-0.002	0.273	+0.037
K	0.394	+0.003	0.352	+0.002	0.392	+0.001
NH ₄	0.515	+0.002	—	—	0.478	-0.002
Cs	0.808	-0.002	0.887	+0.005	0.738	0.000

Die einzige Differenz, die außerhalb der Fehlergrenzen liegt, tritt beim Rubidiumzinksulfat auf; aber auch diese ist nur gering.

Dafs das Gesetz im allgemeinen richtig ist, geht schon daraus hervor, dafs ich die Löslichkeiten mehrerer Salze dieser Reihe vorher-sagen konnte, bevor sie bestimmt waren.

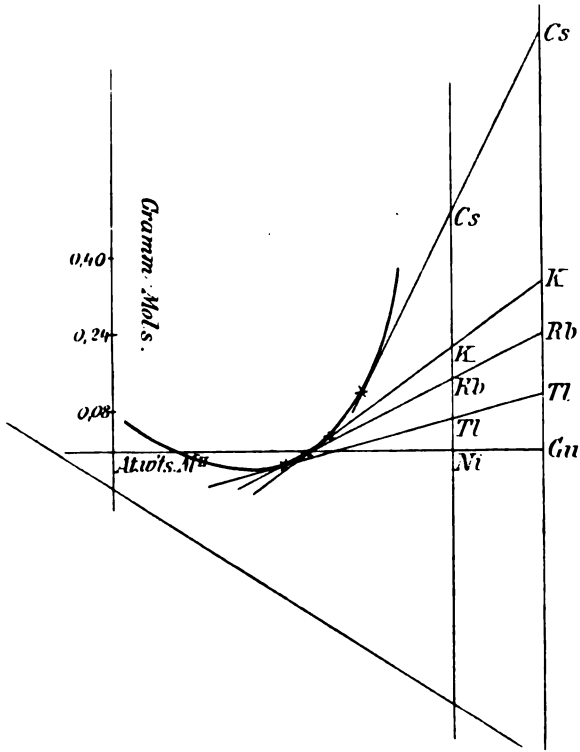


Fig. 2.

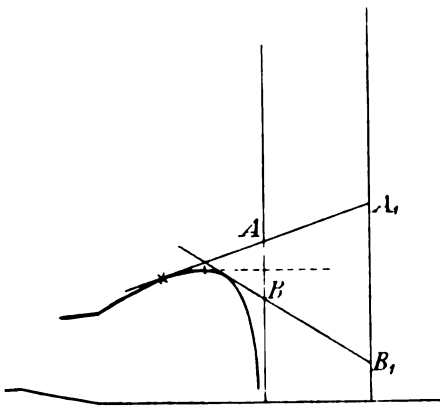


Fig. 3.

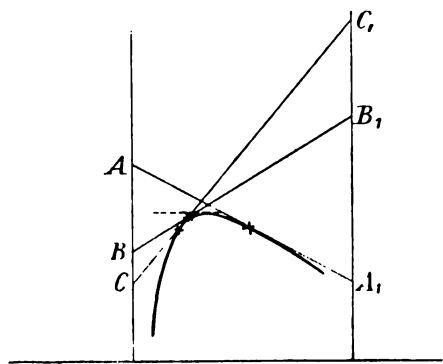


Fig. 4.

Die Hyperbeln, an welche die Verbindungslinien der Löslichkeitspunkte von Salzen desselben Alkalimetalles mit zweiwertigen Metallen Tangenten darstellen, sind sehr schmal; sie haben als eine Asymptote eine Senkrechte zur x -Axe, errichtet in dem Punkte, wo der x -Wert für Nickel liegt. Fig. 2 zeigt ihre Lage für die Nickel-Kupferreihe.

Eine nähere Betrachtung dieser Figur läßt einen wichtigen Punkt erkennen: In derselben liegen alle Berührungspunkte an derselben Seite des Berührungspunktes der Horizontalangente. Die verschiedenen Linien gehen also alle nach oben, d. h. die Löslichkeit eines jeden Kupfersalzes ist größer als die des entsprechenden Nickelsalzes. Wenn andererseits die Lage der Hyperbel so wäre, daß die Berührungspunkte der Verbindungslinien extremer Löslichkeitspunkte ($A A_1 - B B_1$) an verschiedenen Seiten der Horizontalangente lägen, so könnten zwei verschiedene Fälle eintreten, deren Betrachtung manche scheinbaren Ausnahmen bei den jetzt üblichen Systematisierungsmethoden aufklären kann. Zunächst liegt bei Fig. 3 die Hyperbel außerhalb der beiden Senkrechten. Die Löslichkeitsextreme für die Verbindungen des einen Metalles werden in dem einen Falle größer ($A < A_1$), in dem anderen kleiner sein ($B > B_1$) als die des anderen. Wenn weiterhin die Hyperbel zwischen den zwei Senkrechten liegt (Fig. 4), so wird die Reihenfolge der Löslichkeiten umgekehrt. Der letztere Fall ist mit Sicherheit noch nicht beobachtet worden. Der erstere tritt in dieser Reihe auf und zwar bei dem Zink und Kupfer, sowie bei den Zink- und Kobaltverbindungen.

$A \cdot \text{Zn} - \text{Cs}$	0.788	$A_1 \cdot \text{Cu} - \text{Cs}$	0.882
$B \cdot \text{Zn} - \text{Tl}$	0.129	$B_1 \cdot \text{Cu} - \text{Tl}$	0.122
$A \cdot \text{Zn} - \text{Cs}$	0.738	$A_1 \cdot \text{Co} - \text{Cs}$	0.810
$B \cdot \text{Zn} - \text{Rb}$	0.236	$B_1 \cdot \text{Co} - \text{Rb}$	0.220

Allein betrachtet, stehen diese Zahlen im äußersten Widerspruch zu einander; sie scheinen jede Möglichkeit, die anorganische Chemie jemals zu einer systematisierten Wissenschaft zu machen, zu vernichten. Gerade auf Grund solcher Thatsachen, von denen die Litteratur voll ist, sind bisher allgemeinere Probleme der oben angegebenen Art unbearbeitet geblieben. Diese Werte aber stellen nur bestimmte Punkte in einem allgemeinen Schema dar. Sie können aber interpretiert und als zum Schema gehörig nur erkannt werden, wenn einige der anderen Punkte bereits bestimmt sind.

Bis jetzt sind vergleichbare Messungen selten an mehr als zwei bis drei Gliedern einer Reihe ausgeführt worden; das Resultat war, daß scheinbare Unregelmäßigkeiten, wie die obige häufig und deutlich zu Tage traten. Die angeführten Ergebnisse zeigen jedoch an, daß sie alle aufgeklärt werden können, jedoch nur durch andauernde und sorgfältige Untersuchung ausgedehnter Verbindungsreihen. Die analogen Elemente oder Atomgruppen in isomorphen Verbindungen können als einfache Variable betrachtet werden. Aber gerade wie in jedem anderen Falle müssen wir für jede dieser Variablen so viel Werte wie möglich haben, um ihre Natur sicher stellen zu können.

Dieser Punkt hat, oder kann wenigstens einen entschiedenen Einfluß auf die Bedeutung des mit Rücksicht auf das Atomgewicht abnormalen Verhaltens der Salze der studierten Metalle haben. Wir haben gesehen, daß die Reihenfolge der Atomgewichte nicht übereinstimmt mit der Reihenfolge der Löslichkeiten. Dann aber ist die Reihenfolge, der die Salze der verschiedenen zweiwertigen Metalle beim Thallium oder Kalium folgen, nicht die gleiche wie beim Ammonium oder Cäsium.

	Ni	Co	Cu	Zn
Cs	495	810	882	738
K	209	391	350	393

Hierdurch erhebt sich ein berechtigter Zweifel, ob wir überhaupt ein Recht haben, schon aus der Reihenfolge der Doppelsulfate allein den Schluß zu ziehen, daß die Löslichkeiten von den Atomgewichten unabhängig sind; denn in der SO_4 -Gruppe beschränken wir uns auf ein Glied einer veränderlichen Gruppe; alle diese Salze werden auch von der SeO_4 -Gruppe gebildet. Die Bestimmung der Löslichkeiten der Doppelselenate kann eine durchaus andere Reihe geben, und die Kombination dieser letzteren mit der Reihe der Doppelsulfate kann für jedes Metall eine Konstante ergeben, die mit dem Atomgewicht in Übereinstimmung ist. Für die genaue Bestimmung dieser Konstanten jedoch sind drei oder vier Werte für jede Variable erforderlich. Diese Bedingung ist in der Reihe $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{RO}_4)_2$ nicht zu erfüllen, denn für R existiert nur Schwefel oder Selen. Zwei Salzreihen, die die geforderten Bedingungen erfüllen, sind: $\text{M}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_6$ und $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in denen M^{I} und M^{II} , sowie M^{IV} und X durch verschiedene Elemente ersetzt

werden können. Die Untersuchung dieser zwei Reihen möchte ich mir reservieren.

Ein zweiter Punkt, auf den die obigen Resultate hinweisen betrifft die oft bemerkte, aber noch unerklärte Ähnlichkeit zwischen verschiedenen komplexen Radikalen und Elementen. Die Salze des Ammoniumradikals folgen in jeder Beziehung denselben Gesetzen wie die Alkalimetalle; wenn wir daher ein Klassifikationsschema ausarbeiten wollen, das auf Thatsachen und nicht auf vorgefaßten Ideen und Vorurteilen basiert ist, so können wir es für sicher annehmen, daß — was auch immer die letzte Ursache für die Eigenschaften der Alkalisalze sein mag — genau die gleiche Ursache für die Ammonsalze maßgebend ist. Ammonium aber hat kein Atomgewicht und findet im System keinen Platz. Daraus folgt dann, daß als letzte Basis für die Klassifikation nicht das Atomgewicht dienen kann, wie dies heute im periodischen System der Fall ist. Daß eine lose Beziehung zwischen Atomgewicht und Eigenschaften existiert, ist ziemlich sicher; aber solange wir lediglich das periodische System als Mittel zur Klassifizierung benutzen, können Fortschritte nicht gemacht werden.

Sheffield, Chemical Laboratory, New-Haven, May 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1902.

Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde.

Von

E. WEDEKIND.

Mit Versuchen über die Einwirkung einiger Metalloide, wie **Bor** und **Silicium**, auf Zirkonerde beschäftigt, bedurfte ich größerer **Mengen** Zirkoniumoxyd. Die Darstellung des letzteren aus dem **Mineral** Zirkon ist bekanntlich mit Unbequemlichkeiten verbunden, **da** die Aufschließung des Zirkons nach den gebräuchlichen Methoden (**BERZELIUS**, **MABIGNAC**, **FRANTZ** u. s. w.) durchweg unvollständig und **daher** die Ausbeute an Zirkonerde eine mangelhafte ist.

Ich wandte mich daher der von **MOISSAN** und **LENGFELD**¹ angegebenen Methode zu, welche in zwei Phasen zerfällt: Umwandlung des Minerals im elektrischen Ofen in Zirkoniumcarbid und Überführung des letzteren in Zirkoniumchlorid und Zirkoniumoxyd.

Nun hat **L. RENAUX** an wenig zugänglichem Ort² eine Modifikation dieses Verfahrens beschrieben, welche in kürzerer Zeit zum **Ziel** führen soll. Er benutzte nicht Kohle als Reduktionsmittel, sondern Calciumcarbid, welches schon von **LEBEAU**³ mit Erfolg zum **Aufschließen** von Smaragd verwandt worden ist, und erhielt so eine geschmolzene Masse in der Hälfte der Zeit, welche bei der **Reduktion** mit Kohle allein nötig war. Dieses Verfahren wurde noch **dadurch** vereinfacht, dafs das erforderliche reine Calciumcarbid erst **in dem Moment** erzeugt wurde, wo es zur Einwirkung auf das Zirkoniumsilikat kam: es wurde also mit naszierendem Calciumcarbid **reduziert**. Das so erhaltene rohe Zirkoniumcarbid wurde durch **successive** Behandlung mit Säuren und Alkalien gereinigt und durch

¹ *Compt. rend.* 122, 651.

² Contribution à l'étude de la Zircone. Thèse pour l'obtention du diplôme de docteur de l'université de Paris (Pharmacie). Paris Vincennes 1900.

³ Recherches sur le glucinium et ses composés. Thèses pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques. Paris 1898, und *Compt. rend.* 126, 1202, vergl. auch **H. MOISSAN**, *Compt. rend.* 125, 839 und Nachträge zu: Der elektrische Ofen, übersetzt von **ZETTEL**, S. 18.

Erhitzen im trockenen Chlorstrom in Zirkoniumchlorid verwandelt. Letzteres wurde dann durch Krystallisation aus konzentrierter Salzsäure von Eisen befreit, worauf das erhaltene Oxychlorid durch Ammoniak in Zirkoniumhydroxyd übergeführt wurde, welches durch Glühen reine Zirkonerde lieferte.

Ich habe das RENAUX'sche Verfahren nachgearbeitet und gefunden, daß dasselbe vor allem an dem Übelstande leidet, daß die Reduktion im elektrischen Ofen nicht in allen Fällen gleichmäßig verläuft: selbst unter scheinbar ganz gleichen Versuchsbedingungen erhält man Produkte von verschiedenem Aussehen und wechselndem Gehalt an Zirkon. Ferner ergab sich, daß der umständliche Prozeß der Umwandlung des Zirkoncarbids in Zirkonoxyd wesentlich dadurch vereinfacht werden kann, daß man das Carbid in Königswasser oder Salpetersäure löst, worauf das Zirkonerdehydrat durch überschüssiges Ammoniak gefällt wird. Etwas vorhandenes Eisen kann durch analytische Trennungsmethoden entfernt werden, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Die Bereitung von Zirkonerde aus Zirkon gestaltete sich bei meinen Versuchen folgendermaßen:

Ein inniges Gemenge von 20 Teilen fein gepulvertem Zirkon, 12 Teilen reinem Kalk (aus Marmor) und 7 Teilen feiner Kohle wird in geräumige zylindrische Kohletiegel gebracht und so gut als möglich zusammengestampft; jeder Tiegel, welcher etwa zu $\frac{3}{4}$ gefüllt ist, wird ohne Deckel in einem elektrischen Ofen „für Tiegel“ mit einem Strom von 1000 Amp. und 50 Volt während etwa 7 Minuten erhitzt; hierbei findet infolge Verdampfung des entstehenden Calciumcarbids eine enorme Rauchentwicklung statt. Die Tiegel werden nach beendeter Einwirkung sofort mit Graphitdeckeln zugedeckt, um die Oxydation der feuerflüssigen Masse durch die Luft zu verhindern. Nach dem Erkalten findet man den Inhalt außerordentlich zusammengeschmolzen: die vorhandenen dendritenartigen Gebilde lassen sich indessen meistens gut ablösen. Dieselben werden sofort in kaltes Wasser geworfen: es macht sich nur eine verhältnismäßig geringe Acetylen-Entwicklung bemerkbar. Nach Beendigung derselben wird das rohe Zirkoncarbid wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure¹ behandelt und schließlic mit Wasser ausgewaschen.

¹ Die von RENAUX erwähnte successive Behandlung mit Salzsäure und konzentrierter Kalilauge hat sich als unzweckmäßig erwiesen.

Das Carbid wird darauf portionsweise in lauwarmes Königswasser eingetragen: letzteres befindet sich in einer großen Porzellanschale. Diese Operation bedarf einiger Vorsicht, da zuweilen stürmisches Aufschäumen und Übersteigen der Flüssigkeit stattfindet. Die Extrakte werden über Asbest filtriert und auf dem Wasserbade konzentriert; die verbleibenden Rückstände, sowie die Trümmer der Tiegel werden ebenfalls wiederholt mit Königswasser behandelt und die Extrakte mit den obigen vereinigt. Die konzentrierten Auszüge sind meistens ziemlich stark gelb gefärbt: die Entfernung des gelösten Eisens bezw. die Abscheidung reiner Zirkonerde wurde nach folgenden Methoden¹ versucht:

1. Schwefeldioxydmethode (BERTHIER): Der eingeeengte und mit Wasser verdünnte Königswasserextrakt wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit überschüssigem Ammoniak gefällt, worauf das ganze in verschlossener Flasche einige Zeit stehen bleibt; die Flüssigkeit muß deutlich nach Schwefelammonium riechen. Von dem schwarzen Niederschlag wird dekantiert, letzterer in wenig Wasser suspendiert und mit einem kräftigen Strom von Schwefeldioxyd behandelt: beim Umschütteln löst sich das schwarze Schwefel-eisen auf und farbloses Zirkonerdehydrat bleibt zurück.

Da ein Teil der Zirkonerde in der überschüssigen schwefeligen Säure gelöst ist, so wird dieselbe durch mehrstündiges Kochen der Flüssigkeit zur Fällung gebracht, worauf der gesamte Niederschlag filtriert, gründlich gewaschen und geglüht wird. Das aus dem Hydrat durch Calcinieren gewonnene Zirkonoxyd ist in der Regel etwas grünlich gefärbt.

Es wurde daher zur Trennungsmethode mittels Weinsäure übergegangen und dieselbe für den vorliegenden Zweck folgendermaßen modifiziert:

2. Weinsäuremethode. Das mit Wasser verdünnte Königswasserextrakt wird mit konzentrierter Weinsäurelösung versetzt und in überschüssiges Ammoniak gegossen. Dazu giebt man so viel Schwefelammonium, daß die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen deutlich danach riecht: vom niedergeschlagenen Schwefel-eisen wird dekantiert bezw. filtriert, ohne zu waschen. Das Filtrat wird angesäuert, vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert und eventuell auf

¹ Vergl. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, Kapitel Zirkonium; eine neue quantitative Trennung von Zirkon und Erzen haben vor kurzem GUTBIER und HÖLLER beschrieben; vergl. *Z. anorg. Chem.* 32, 92, eine weitere haben GEISOW und HORKHEIMER in Aussicht gestellt.

dem Wasserbade eingeengt.¹ Nach dem Abkühlen wird mit überschüssigem Hydroperoxyd versetzt, über Nacht stehen gelassen, der farblose Niederschlag — Zirkoniumsuperoxyd — filtriert, gründlich gewaschen und calciniert. Der Glührückstand — ZrO_2 — ist in der Regel ganz weiß und besonders für Operationen im elektrischen Ofen geeignet.

Bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen Eisen läßt sich das Verfahren noch dadurch vereinfachen, daß man die ammoniakalische weinsäurehaltige Zirkonlösung direkt mit Hydroperoxyd versetzt und den farblosen, langsam ausfallenden Niederschlag wie oben weiter verarbeitet.²

Die saure Zirkoncarbidlösung mit überschüssigem Natrium- oder Ammoniumacetat zu versetzen und direkt mit Hydroperoxyd zu fällen ist nicht empfehlenswert; da das Eisen zuweilen von dem ausfallenden Zirkonsuperoxyd mitgerissen wird und dann durch Waschen nicht mehr entfernt werden kann.

Die Ausbeuten sind, wie schon erwähnt, sehr schwankend; im günstigsten Falle wurden aus 310 g Zirkoniumsilikat 165 g rohes Zirkoncarbidgehalten (berechnet 173 g). Nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure betrug das Gewicht noch 151 g—

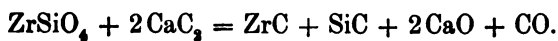
Was endlich den chemischen Vorgang bei der Reduktion des Zirkons mittels naszierenden Calciumcarbids betrifft, so hat RENAUX diese Reaktion nicht näher formuliert; er behauptet nur, daß das Rohprodukt aus einem Gemisch der Carbide von Zirkonium und Calcium besteht; das gleichzeitig entstehende Siliciumcarbidge (Carborundum) sei bei der hohen Temperatur entwichen, während das schwerere flüchtige Zirkoniumcarbidge zurückbleibe. Die charakteristischen Carborundumkrystalle habe ich allerdings nie in der Reaktionsmasse auffinden können; daraus ist wohl zu schließen, daß auch ein Teil des Zirkoniumcarbidge sich bereits verflüchtigt hatte. Calciumcarbidge findet sich hingegen nur in Spuren vor, wie es bei

¹ Bei Verarbeitung von kleinen Proben kann direkt zur Trockne verdampft und geglüht werden; diese Operation ist aber bei größeren Portionen sehr lästig und zeitraubend und daher vorteilhaft durch die Hydroperoxydmethode zu ersetzen.

² Auf diese Weise wurden aus 7 g Zirkonoxychlorid-Rückständen 2 g reine Zirkonerde wiedergewonnen.

³ Daher die schwankenden Ausbeuten.

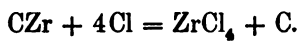
der hohen Temperatur und der verhältnismäßig langen Dauer des Erhitzens auch nicht anders zu erwarten ist. Vermutlich nimmt das Calcium an der Reduktion Teil und die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



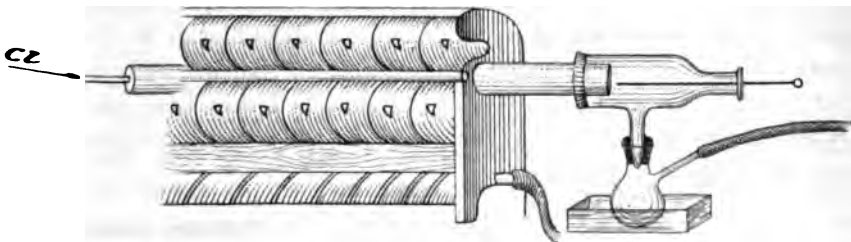
Die Anwesenheit von Siliciumcarbid stört übrigens bei der von mir oben geschilderten Arbeitsmethode nicht, da Carborundum im Gegensatz zu Zirkoniumcarbid in Salpetersäure und Königswasser¹ unlöslich ist.

Schliesslich sei das von RENAUX beschriebene Verfahren zur Darstellung von Zirkonchlorid aus Zirkoncarbid wiedergegeben, da es sich zur Gewinnung dieses nur auf trockenem Wege zugänglichen Chlorids gut bewährt hat.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:²



Ein großes, mit rohem Zirkoniumcarbid beschicktes Porzellanschiffchen wird in ein ca. 4 cm weites Porzellanrohr gebracht, welches



von der einen Seite mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung steht, während an das andere Ende ein Glasmantel als Vorlage angeschlossen ist. Letzterer hat, wie aus vorstehender Fig. zu ersehen ist, zwei Tubulaturen: die untere trichterförmige

¹ In Kaiserwasser-Mischung von Fluorwasserstoff und Salpetersäure — löst sich Carborundum hingegen sofort auf.

² RENAUX formuliert den Vorgang merkwürdigerweise folgendermaßen: $\text{CZr} + 2\text{Cl} = \text{ZrCl}_2 + \text{C}.$

ist mit einer Absaugflasche oder einem Fraktionskolben verbunden dessen seitliches Rohr aufwärts gebogen ist; die seitliche Tubula ist mit einem Stopfen verschlossen, dessen Durchbohrung weit geist, um einen langen Glasstab hin und herschieben zu können. Das Gasableitungsrohr ist noch mit einer leeren WouLF'schen Flasche verbunden, welche die letzten Spuren des vom Chlorstrom zurückgerissenen Chlorids aufnehmen soll. Das überschüssige Chlor wird durch verdünnte Alkalilauge unschädlich gemacht.

Als Heizquelle dient ein gewöhnlicher kurzer Verbrennungsofen; RENAUX benutzt zwar einen Flammenofen (*fourneau de rebère*) mit Koksfeuer, ich habe mich aber davon überzeugt, daß ein kleiner Gasofen vollständig ausreichend ist, da die Reaktion schon gegen 300° eintritt. Hat man festgestellt, daß der Apparat dicht schließt, so leitet man einen mit größter Sorgfalt getrockneten Chlorstrom durch das System; man steigert dann langsam die Temperatur, bis die Sublimation des Chlorids beginnt. Letztere sammelt sich in weißlich-gelben Flocken in der gläsernen Vorlage bzw. in dem Kolben an; von Zeit zu Zeit stößt man den beweglichen Glasstab in das Porzellanrohr, um Verstopfungen zu verhindern. Der Rückstand im Schiffchen ist fast reiner Kohlenstoff; die Ausbeuten sind sehr befriedigend.

Das erhaltene wasserfreie Zirkonchlorid löst sich unter starker Erwärmung in Wasser zu Oxychlorid auf. Reines krystallisiertes Zirkonoxychlorid erhält man durch Umlösen des Chlorids aus einer konzentrierter Salzsäure in hübschen farblosen Nadeln; letztere verlieren durch Trocknen auf $100-110^{\circ}$ zum Teil ihre Löslichkeit in Wasser, ein Umstand, der für die eventuelle Weiterverarbeitung von Wichtigkeit sein kann.

Paris, Laboratorium für allgemeine Chemie und Tübingen, Chem. Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1902.

Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen.

Von

ROBERT KREMANN.

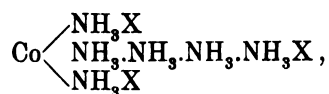
Mit 2 Figuren im Text.

I. Versuche mit Kobaltaminsalzen.

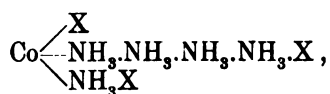
Über die Konstitution dieser von GIBBS und GENTH entdeckten Salze, welche durch Oxydation von stark ammoniakalischen Kobaltsalzlösungen entstehen, sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden.

Sieht man von REISET'S Ansicht ab, nach der diese Kobaltaminsalze als substituierte Ammonsalze aufzufassen sind — diese Ansicht ist unhaltbar, da auch tertiäre Amine, obschon sie keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten, derartige Kobaltaminsalze geben — stehen hauptsächlich zwei Meinungen einander gegenüber: die von JÖRGENSEN¹ und die von WERNER.²

JÖRGENSEN nimmt, auf der älteren BLOMSTRAND'schen Ansicht fußend, eine der Kohlenstoffkette analoge Stickstoffkette in diesen Salzen derart an, daß das dreiwertige Kobalt drei NH₃- oder Säuregruppen direkt bindet, während die übrigen in einer Kette angeordnet sind, so daß den Luteosalzen die Formel:



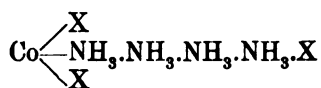
den Purpureosalzen die Formel:



¹ Z. anorg. Chem. 3, 267.

² Z. anorg. Chem. 7, 316.

den Praseosalzen die Formel:



zukommt.

WERNER stellt dagegen eine Theorie auf, nach der sich um das sechswertige Kobaltatom sechs Atome, Reste oder Moleküle derart gruppieren, daß sie in einer „ersten Sphäre“ um dieses Kobaltatom liegen, also einen Komplex für sich bilden, der nun in „zweiter Sphäre“ die übrigen Atome oder Reste bindet. Nur letztere sind ionisierbar, während das Kobaltatom mit den sechs Atomen, Resten oder Molekülen ein komplexes Ion vorstellen.

Nach WERNER kommt demnach den Luteosalzen die Formel:



den Praseosalzen die Formel: $\left(\text{Co} \begin{array}{l} \diagup (\text{NH}_3)_4 \\ \text{---} \\ \diagdown \text{Cl}_2 \end{array} \right) \text{Cl}$ zu.

Mit dieser Ansicht deckt sich praktisch, und ist von ihr durch Überführungsversuche nicht zu unterscheiden, die von OSTWALD,¹ nach der das Kobaltatom neunwertig ist und die an dasselbe gebundenen NH₃-Gruppen zweiwertig. An letztere sind die ionisierbaren negativen Gruppen gebunden, während die nicht ionisierbaren an das Kobalt direkt angelagert sind.

Für WERNER's Anschauung spricht der Umstand, daß in den Luteosalzen drei, in den Purpureosalzen zwei, in den Praseosalzen ein negatives Ion vorhanden ist, wie er mittels der Leitfähigkeit nachwies,² daß das Triaminkobaltnitrit,³ das nach seiner Theorie kein Salz, sondern ein indifferenten Körper ist, keine Leitfähigkeit zeigte,² und daß weder Kobalt in den Kobaltaminsalzen durch Natronlauge, noch Chlor in den Chlorpurpureo- und Chlorpraseosalzen — ausgenommen natürlich die Halogensalze — durch Silbernitrat in der Kälte gefällt werden.

Da sich ferner in den Kobaltaminsalzen stufenweise sämtliche NH₃-Gruppen durch OH₂-Gruppen ersetzen lassen, so ist die Annahme einer der JÖRGENSEN'schen NH₃-Kette analogen OH₂-Kette sehr unwahrscheinlich.

¹ OSTWALD, Grundlinien der anorg. Chemie, S. 623.

² Zeitschr. phys. Chem. 12, 35; 14, 507.

³ Journ. prakt. Chem. 97, I. Serie (1866), 412.

Obschon aus allen diesen Gründen an der Richtigkeit der WERNER'schen Theorie kaum gezweifelt werden kann, möchte ich auf dem direkten Wege eines Überführungsversuches einen weiteren Beitrag für dieselbe liefern.

Die Anordnung solcher Überführungsversuche war die von NERNST angegebene.¹

Schichtet man demnach über eine Lösung des zu untersuchenden stark gefärbten Kobaltaminsalzes eine ungefärbte Säure- bzw. Salzlösung, müßte sich die gefärbte Schicht bei der Elektrolyse unter Annahme von komplexen Ionen nach WERNER in den Fällen, in denen die gefärbten Ionen Kationen sind, das ist bei Lösungen von Luteo-, Purpureo- und Praseosalzen, zur Kathode, beim sogenannten ERDMANN'schen Salz,² dem Diaminkobaltkaliumnitrit der Formel: $\left(\text{Co} \begin{array}{l} \nearrow (\text{NH}_3)_2 \\ \searrow (\text{NO}_2)_4 \end{array}\right) \text{K}$, bei dem der gelb gefärbte Kobaltkomplex Anion ist, gegen die Anode verschieben, während bei Annahme der JÖRGENSEN'schen Formeln das gefärbte Kobaltion stets Kation sein müßte.

Ich füllte deshalb in eine U-Röhre eine Diaminkobaltkaliumnitritlösung,³ der, um sie spezifisch schwerer zu machen, etwas Rohrzuckerlösung zugesetzt war, etwa zur Hälfte.

Um eine scharfe Grenzschicht zu erzielen, überschichtete ich, dem Grundsatz ORME MASSONS³ nach Möglichkeit folgend, daß die gefärbten Ionen langsamer wandern müssen, als die ihnen vorangehenden und schneller als die ihnen folgenden, die Kobaltsalzlösung in dem Schenkel, der als Anode dienen sollte mit verdünnter Schwefelsäure (Wanderungsgeschwindigkeit der SO_4 -Ionen = 41.9),⁴ im Kathodenschenkel mit verdünnter Essigsäure. (Wanderungsgeschwindigkeit der $\text{CH}_3\text{COO}'$ -Ionen = 26.4.)

In gleicher Weise füllte ich eine zweite U-Röhre mit einer Purpureonitratlösung,⁵ der gleichfalls etwas Rohrzucker zugesetzt war, zur Hälfte, und überschichtete sie an der Anode mit Natriumsulfatlösung (Wanderungsgeschwindigkeit der Na' -Ionen = 35) an

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 309.

² Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach der Angabe von JÖRGENSEN: *Journ. prakt. Chem.* 23, 249.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 501—26.

⁴ KOHLRAUSCH, HOLBORN, *Leitvermögen der Elektrolyte*, S. 200.

⁵ Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach der Angabe von JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* 18, 217.

der Kathode mit verdünnter Schwefelsäure. (Wanderungsgeschwindigkeit der H⁺-Ionen = 296.)

Als ich nun durch beide derart hintereinandergeschaltete U-Röhren einen Strom von ca. 0.2 Ampère, der der 110 Voltleitung mit einer

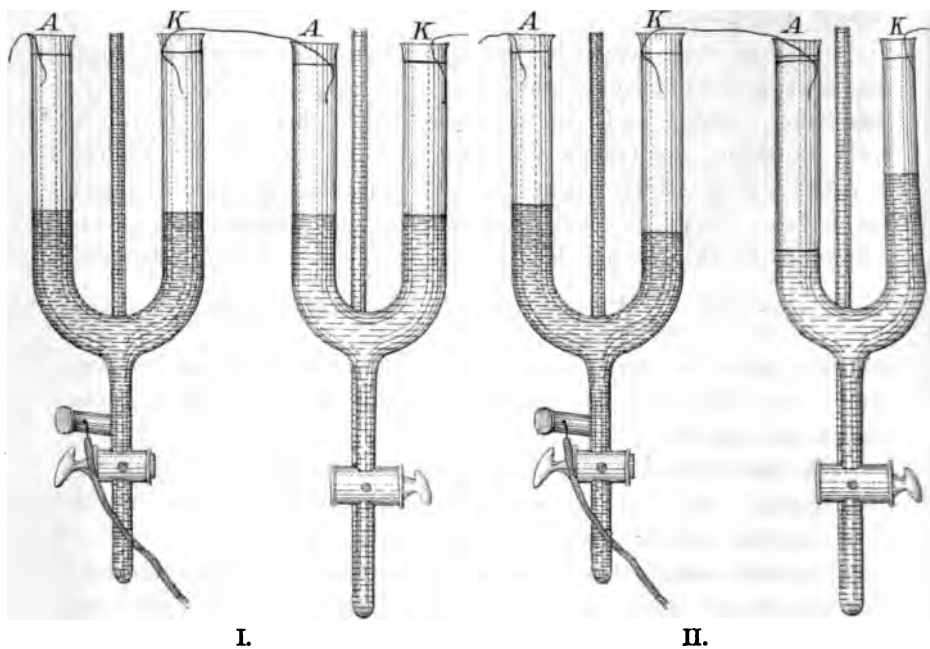


Fig. 1.

Die U-Röhre rechts enthält Chlorpurpureonitratlösung, die links Diaminkobaltkaliumnitritlösung. I. Die Röhren vor dem Versuch, II. die Röhren nach dem Versuch. A Anode, K Kathode.

Glühlampe als Vorschaltwiderstand entnommen war, sandte, verschob sich der WERNER'schen Theorie entsprechend, wie aus vorstehenden Figuren ersichtlich ist, die gefärbte Schicht beim Diaminkobaltkaliumnitrit zur Anode, beim Purpureonitrat, und — wie ein besonders angestellter Versuch ergab — beim Praseobisulfat¹ zur Kathode. Nach WERNER's Theorie müßte das Chlor in den Purpureo- und Praseosalzen mit dem Kobaltkomplex zur Kathode wandern; man

¹ Dieses Salz wurde aus dem Chloroaquotetraminkobaltchlorid (siehe *Journ. prakt. Chem.* 42, 20) nach der Angabe von JÖRGENSEN hergestellt, *Zeitschr. anorg. Chem.* 14, 415.

müßte also nach der Elektrolyse in der Kathodenflüssigkeit eine Zunahme, an der Anodenflüssigkeit eine Abnahme von Chlor beobachten können, was ein diesbezüglich angestellter Versuch auch ergab.

Eine empirisch hergestellte Chlorpurpureonitratlösung wurde in einem W-Rohr, dessen Form aus untenstehender Figur ersichtlich ist, etwa 2 Stunden der Elektrolyse unterworfen wie oben unter Anwendung eines Stromes von ca. 0.2 Ampère, der der 110 Voltleitung mit einer Glühlampe als Vorschaltwiderstand entnommen war.

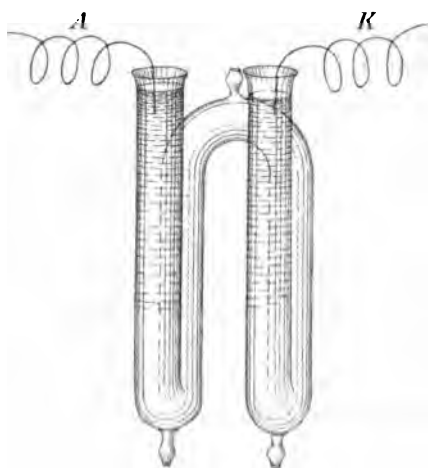


Fig. 2.

W-Rohr zu quantitativen Überführungsversuchen.

Vor dem Versuch ergaben 21.45 g der Lösung beim Kochen mit starker Salpetersäure und Silbernitrat 0.0930 g AgCl.

Nach der Elektrolyse, bei der als Kathode ein amalgamiertes Zinkblech diente, um Chlor sich nicht entwickeln zu lassen, gaben:

25.4 g Kathodenflüssigkeit 0.1225 g AgCl, — das entspricht vor dem Versuch 0.1101 g AgCl;

19.65 g Anodenflüssigkeit 0.0650 g AgCl, entsprechend 0.0851 g AgCl vor dem Versuch.

Andererseits müßte sich nach WERNER's Theorie bei der Elektrolyse einer Kobaltkaliumnitritlösung eine Zunahme des Kobaltgehaltes in der Anodenflüssigkeit ergeben, was gleichfalls ein analog angestellter Versuch ergab.

24.15 g der Versuchsflüssigkeit gaben beim Kochen mit starker

Kalilauge und Eindampfen des so erhaltenen Niederschlages mit konzentrierter H_2SO_4 0.062 g $CoSO_4$.

Nach der Elektrolyse gaben:

21.7 g Anodenflüssigkeit 0.069 g $CoSO_4$, entsprechend 0.0565 g vor dem Versuche.

II. Versuche mit Methylorange.

Über den Ionenzerfall dieses Indikators wurden verschiedene Ansichten ausgesprochen. Während die Ionen dieser mittelstarken Säuren nach OSTWALD¹ gelb gefärbt sind und die nicht dissoziierten Molekel rot, nimmt KÜSTER an,² dafs, da Methylorange ziemlich gleich stark basisch und sauer sei, sich ein relativ schwach rot gefärbtes Zwitterion mit gleichzeitig positiver und negativer Ladung bilden könne, während das Anion gelb gefärbt sei.

BREDIG³ meint dagegen, dafs neben jenem Zwitterion, das mit den sogenannten inneren Salzen oder Anhydriden identisch sei, Methylorange als amphoterer Elektrolyt wirken könne, also in Säuren H -Ionen in Basen OH -Ionen abspalten könne.

Da die basische Funktion von Methylorange sehr klein ist, wie sich aus der Bestimmung der Leitfähigkeit ergibt, könnten die Kationen nur in geringerer Zahl auftreten.

Es wäre von Interesse gewesen, die Existenz solcher Kationen, seien sie nun gefärbt oder nicht, nachzuweisen, was mittels der oben beschriebenen Überführungsversuche in U-Röhren durch Verschiebung der gefärbten Grenzschicht zur Kathode in saurer Lösung möglich gewesen wäre.

Mehrere diesbezüglich angestellte Versuche zeigten, dafs die Grenzschicht in stark saurer Lösung konstant stehen blieb, während sie in basischer und schwach saurer Lösung deutlich zur Anode verschob.

Es waren also Kationen in merkbarer Menge nicht entstanden, denn auch wenn diese ungefärbt gewesen wären, hätte eine Verschiebung der gefärbten Grenzschicht beobachtet werden müssen, da in dem Masse, als die ungefärbten Ionen in die verdünnte Säure kämen, sich die nichtdissoziierte gefärbte Verbindung zurückbilden müfste.

¹ OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl., 1901, S. 119.

² KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 13, 136.

³ *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 36.

Das Auftreten von Methylorange als amphoterer Elektrolyt erscheint mir daher unwahrscheinlich, zumal dies mit der Thatsache nicht im Einklang stünde, daß beim Auftreten amphoterer Elektrolyte der stärkeren Säurefunktion auch eine stärkere Basisfunktion entspricht.

III. Salze einer kupferphosphorigen Säure.

Vor einiger Zeit teilte VANINO¹ mit, daß in Kupfersalzlösungen, sowie in denen der Salze alkalischer Erden und aller Metalle, die Hydroxyde bilden, denen man einige Gramm phosphorige Säure zugesetzt hat, durch Natronlauge nur eine vorübergehende Fällung entsteht, die auf weiteren Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet. Diese Lösungen treten weder mit Natriumkarbonat noch mit Kathodenammonlösungen in Wechselwirkung.

VANINO nimmt nun an, daß ähnlich wie bei der arsenigen Säure zunächst einfache Salze entstehen, die mit dem vorhandenen phosphorigsauren Natron sich zu Doppelsalzen der Formel: CuNaPO_3 vereinigen.

Doch erscheint auch die Annahme möglich, daß sich hierbei das Natriumsalz einer komplexen Säure der „kupferphosphorigen Säure“ bildet und nicht ein Kupfernatriumsalz der phosphorigen Säure.

Welche von beiden Annahmen die richtige ist, läßt sich leicht durch einen Überführungsversuch nach der oben beschriebenen Art entscheiden.

Liegt in einer solchen nach VANINO dargestellten Lösung das Natriumsalz einer kupferphosphorigen Säure vor, müßte sich die gefärbte Grenzschicht gegen die Anode verschieben, indem die gefärbten komplexen CuPO_3' -Ionen zur Anode wandern, während in dem Falle, daß ein Doppelsalz vorläge, die PO_3' -Ionen zur Anode, die Na' - und die gefärbten Cu' -Ionen zur Kathode wandern, sich die gefärbte Grenzschicht also zur Kathode verschieben müßte.

Da einige mit derartigen nach VANINO dargestellten Lösungen von Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalzen, angestellte Versuche das erstere ergaben, kann man in diesen Lösungen das Vorhandensein einer kupferphosphorigen Säure bezw. einer anderen metallphosphorigen Säure annehmen.

¹ *Chem. Centrbl.* 1899 II, 930; *Pharm. Centr.-H.* 40, 637—68.

IV. Über Lösungen von Chrom- und Zinkhydroxyd in Alkalien.

W. FISCHER und HERZ¹ untersuchten die Lösungen von Chromhydroxyd in Alkalien und kamen durch Bestimmung der Leitfähigkeit und Dialysatorversuche zur Ansicht, daß das Chromhydroxyd kolloidal in Alkali gelöst sei.

Ein Versuch in einer U-Röhre nach der oben beschriebenen Versuchsanordnung nach NERNST ausgeführt,² zeigte jedoch, daß sich bei der Elektrolyse die farbige Grenzschicht beträchtlich gegen die Anode verschob.

Da es nach den bisherigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich ist, daß kolloidale Lösungen derart der Kataphorese unterliegen, daß diese eine Verschiebung wie die beobachtete erklären könnte, ist anzunehmen, daß in diesen alkalischen Chromhydroxydlösungen Chromite der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{K}_2$ bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ vorliegen, in denen bei der Elektrolyse das gefärbte Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zur Anode, Na^+ und K^+ zur Kathode wandern. Wenn nach den FISCHER-HERZ'schen Versuchen kein Chrom dialysierte, ist dies erklärlich, wenn man bedenkt, daß diese beiden Forscher die alkalischen Lösungen gegen Wasser diffundieren ließen und sich das in Wasser unbeständige Alkalichromit an der Membran zu Chromhydroxyd umsetzte, dieses aber die Membran verlegte, daß nichts mehr diffundieren konnte. Als ich den Dialysatorversuch in der Weise wiederholte, daß ich die alkalische Chromhydroxydlösung gegen verdünntes Alkali diffundieren ließ, konnte in letzterem nach mehrstündigem Stehen deutlich Chrom nachgewiesen werden.

Desgleichen nimmt HERZ³ an, daß Zinkhydroxyd in Alkalien größtenteils kolloidal gelöst sei in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von HANTZSCH,⁴ der für die Zinkate eine äußerst schwache Acidität annimmt.

Auch in diesem Falle möchte ich annehmen, daß zumindest die größere Menge des gelösten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in Form von gelöstem Alkalizinkat vorliegt, nachdem ich bei einem zu diesem Zwecke angestellten Überführungsversuch in einem wie oben verwendeten W-Rohr bei der Elektrolyse einer alkalischen Zinkhydroxydlösung an der Anode eine Zunahme des Zinkgehaltes zu beobachten war.

¹ *Chem. Centrbl.* 1902 II, 336; *Z. anorg. Chem.* 31, 352—358.

² NERNST, *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 309.

³ *Chem. Centrbl.* 1902 II, 336; *Z. anorg. Chem.* 31, 352.

⁴ *Chem. Centrbl.* 1902 II, 1192; *Z. anorg. Chem.* 30, 298.

Zu einer Zinksulfatlösung gab ich eben so viel Kalilauge, daß sich der entstandene Niederschlag wieder auflöste und elektrolysierte dann in einem W-Rohr unter denselben Bedingungen, wie ich sie bei den Kobaltaminsalzen angab.

Vor dem Versuch gaben 24.7 g der Lösung beim Fällen mit Na_2CO_3 und Glühen des Niederschlages bis zur Gewichtskonstanz 0.146 g ZnO.

Nach dem Versuch gaben in gleicher Weise 25.20 g der Lösung 0.177 g ZnO, entsprechend 0.149 g ZnO vor dem Versuch.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Privatdozent Dr. R. LUTHER, auf dessen Anregung ich vorstehende Arbeit unternahm, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Phys.-chem. Institut der Universität, September 1902.

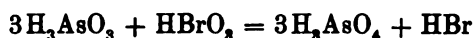
Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1902.

Die Bestimmung der Bromsäure durch direkte Einwirkung von arseniger Säure.

Von

F. A. GOOCH und J. C. BLAKE.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium² ist gezeigt worden, daß Jodsäure quantitativ durch arsenige Säure reduziert werden kann. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde der Versuch gemacht, arsenige Säure in ähnlicher Weise nach der Gleichung:



zur quantitativen Bestimmung von Bromsäure zu verwenden.

Bei der folgenden Versuchsreihe, die ausgeführt wurde um festzustellen, innerhalb welcher Grenzen ein regelmäßiger Verlauf der Reaktion zu erwarten wäre, wurde zunächst eine bestimmte Menge arseniger Säure, gelöst in Kaliumbikarbonat, mit einer gemessenen Menge Kaliumbromat und Schwefelsäure versetzt und das Gemisch sodann entweder bei gewöhnlicher Temperatur, oder auf dem Dampfbade stehen gelassen, oder es wurde eine Zeitlang gekocht. Sodann setzten wir Kaliumbikarbonat hinzu und titrierten das übrig gebliebene Arsenit unter Anwendung von Stärke mit Jod zurück. Acidität der Lösung, Überschufs an Arsensäure, Verdünnung, Einwirkungsdauer und Temperatur wurden in weiten Grenzen variiert. Für diese besondere Versuchsreihe war das Kaliumbromat dreimal umkristallisiert und bei 110° getrocknet worden. Es wurden 2.8 g zum Liter gelöst und von dieser Lösung zu jedem Versuch 25 oder 50 ccm verwendet.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH und PULMAN, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 12 (1901), 450.

Tabelle I.

Angew. KBrO ₃ in g	Angew. As ₂ O ₃ in g	Angew. H ₂ SO ₄ (1:1) in ccm	Dauer der Einwirkung in Minuten	Unver- ändertes As ₂ O ₃ in g	Oxy- diertes As ₂ O ₃ in g	Fehler, be- zogen auf KBrO ₃ in g
-------------------------------------	--	---	---------------------------------------	--	---	---

Das Volumen betrug weniger als 200 ccm.

Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt.

0.1400	0.4950	10	30	0.2476	0.2474	-0.0008
0.1400	0.4950	10	30	0.2480	0.2470	-0.0010
0.1400	0.6188	10	20	0.3708	0.2480	-0.0006
0.1400	0.7425	8	25	0.4941	0.2484	-0.0003
0.1400	0.7425	8	25	0.4943	0.2482	-0.0004
0.1400	0.6188	7	20	0.3704	0.2484	-0.0003
0.1400	0.6203	7	20	0.3720	0.2483	-0.0004
0.1400	0.6188	5	15	0.3712	0.2476	-0.0008
0.1400	0.4950	3.5	15	0.2480	0.2470	-0.0010
0.1400	0.4950	3.5	15	0.2482	0.2468	-0.0011
0.1400	0.4950	2.5	15	0.2629	0.2321	-0.0097]
0.0700	0.2475	5	15	0.1240	0.1235	-0.0005
0.0700	0.2475	5	15	0.1239	0.1236	-0.0004
0.0700	0.2475	5	15	0.1258	0.1217	-0.0015
0.0700	0.2475	5	15	0.1244	0.1231	-0.0007
0.0700	0.2475	5	10	0.1239	0.1236	-0.0004
0.0700	0.2475	5	10	0.1237	0.1238	-0.0003
0.0700	0.1584	5	10	0.0345	0.1239	-0.0003
0.0700	0.1584	5	10	0.0357	0.1227	-0.0009
0.0700	0.1584	5	10	0.0356	0.1228	-0.0009
0.0700	0.1584	5	10	0.0353	0.1231	-0.0007
0.0700	0.1881	5	10	0.0649	0.1232	-0.0007
0.0700	0.1881	5	10	0.0640	0.1241	-0.0002
0.0700	0.1881	5	10	0.0649	0.1232	-0.0007
0.0700	0.1881	5	5	0.0652	0.1229	-0.0008
0.0700	0.1881	5	5	0.0652	0.1219	-0.0008
0.0700	0.2475	2.5	10	0.1238	0.1237	-0.0004
0.0700	0.2475	2	10	0.1235	0.1240	-0.0002
0.0700	0.2475	1.15	10	0.1242	0.1233	-0.0006
0.0700	0.2475	1.15	10	0.1240	0.1235	-0.0005
0.0700	0.2475	1.15	5	0.1300	0.1175	-0.0038]

Auf dem Wasserbade auf 80° erhitzt.

0.1400	0.4950	10	150	0.2476	0.2474	-0.0008
0.1400	0.4950	10	150	0.2476	0.2474	-0.0008
0.1400	0.4950	4	240	0.2473	0.2477	-0.0007
0.1400	0.4950	4	240	0.2475	0.2475	-0.0008
0.1400	0.4950	4	180	0.2472	0.2478	-0.0006
0.1400	0.4950	4	180	0.2470	0.2480	-0.0005
0.1400	0.4950	3.5	90	0.2475	0.2475	-0.0008
0.1400	0.4950	3.5	90	0.2476	0.2474	-0.0008
0.0700	0.2475	1.15	30	0.1622	0.0853	-0.0217]

Bei gewöhnlicher Temperatur digeriert.

Stunden

0.1400	0.4950	4	46	0.2480	0.2470	-0.0005
0.1400	0.4950	3.5	41	0.2475	0.2475	-0.0008
0.1400	0.4950	3.5	41	0.2470	0.2480	-0.0005
0.1400	0.4950	3.5	17	0.2490	0.2460	-0.0016
0.1400	0.4950	3.5	17	0.2492	0.2458	-0.0017

Eine Prüfung dieser Resultate läßt erkennen, daß die Oxydation des Arsentrioxyds unter recht stark wechselnden Versuchsbedingungen bis zu einer ziemlich bestimmten Grenze fortschreitet. Das Bromat bewirkt praktisch verhältnismäßig dieselbe Oxydation der arsenigen Säure bei einer Verdünnung unter 200 ccm, einerlei ob 3.5 oder 10 ccm halbverdünnte Schwefelsäure gegenwärtig sind; es macht auch keinen Unterschied, ob das Gemisch 15 bis 30 Minuten zum Sieden oder 1½ bis 4 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt wird, oder ob es endlich 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Läßt man diejenigen Versuche aus, bei denen nur 1 ccm Säure mehr zugesetzt wurde, als der vorhandenen Alkali-karbonatmenge äquivalent war, so beträgt die mittlere absolute Abweichung von der Theorie bei der ganzen Reihe von 42 Versuchen —0.0007 g Bromat, wobei einzelne Versuche vom Mittel etwa um dieselbe Zahl abweichen. Hieraus scheint sich offenbar zu ergeben, daß der geringe Fehler einer Verunreinigung des benutzten Kaliumbromats, nicht aber einer unvollständigen Oxydation durch das letztere zuzuschreiben ist.

In der folgenden Versuchsreihe wurde ein anderes Bromatpräparat verwendet, dessen Oxydationswert bestimmt wurde durch Reduktion mit saurer Jodkaliumlösung und nachfolgende Titration des freigemachten Jods nach der früher von KRATSCHEMER¹ vorgeschlagenen Methode.

Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion nach der Gleichung



fortschreitet, ist von OSTWALD,² NOYES³ sowie von JUDSON und WALKER⁴ festgestellt worden. Zeit der Einwirkung, Verhältnis von Jodid zu Bromat, Säureüberschuß und Verdünnung sind alle — innerhalb gewisser Grenzen — Faktoren, die die Reaktion beeinflussen; bei dem analytischen Verfahren wird jedoch gewöhnlich angenommen, daß die Reaktion bald bis zum Ende verläuft, wenn freie Säure und ein mäßiger Jodkaliumüberschuß vorhanden sind. In der folgenden Tabelle sind die Resultate von Versuchen mitgeteilt, bei denen abgemessene Mengen einer Kaliumbromatlösung

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 24 (1885), 546.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 127.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 599.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* 73 (1898), 410.

von bekanntem Gehalt (ca. 2.8 g im Liter) bestimmte Zeiten in Flaschen mit eingeschliflenen Stopfen mit Jodkalium und Salz- oder Schwefelsäure behandelt wurden. Das freigemachte Jod titrierten wir mit Natriumthiosulfatlösung, die gegen eine annähernd $\frac{1}{10}$ norm. Jodlösung eingestellt war. Der Gehalt der letzteren wurde durch Vergleich mit einer bikarbonathaltigen annähernd $\frac{1}{10}$ norm. Arsen-trioxydlösung ermittelt.

Tabelle II.

Nummer	Angew. KBrO ₃ in g	Dasd. angew. KBrO ₃ entspr. Jod in g	Angew. KJ in g	Angew. H ₂ SO ₄ (1:1) in ccm	Dauer des Stehens in Stunden	Vol. ange-nähert in ccm	Gef., Jod in g	Fehler, be-zogen auf KBrO ₃ in g
A								
1	0.1410	0.6423	1	5	—	150	0.6223	-0.0044
2	0.1410	0.6423	1	5	—	200	0.5929	-0.0108
3	0.1400	0.6378	3	5	$\frac{1}{2}$	100	0.6343	-0.0008
4	0.1400	0.6378	3	5	$\frac{1}{2}$	100	0.6329	-0.0011
5	0.1400	0.6378	3	5	$\frac{1}{2}$	100	0.6329	-0.0011
6	0.1408	0.6416	3	5	22	100	0.6396	-0.0004
7	0.1408	0.6416	3	5	22	100	0.6364	-0.0011
8	0.1408	0.6416	3	5	22	100	0.6381	-0.0008
9	0.1400	0.6378	3	2.5	$\frac{1}{2}$	100	0.6340	-0.0008
10	0.1400	0.6378	3	2.5	$\frac{1}{2}$	100	0.6336	-0.0009
11	0.1400	0.6378	3	2.5	$\frac{1}{2}$	100	0.6336	-0.0009
12	0.1400	0.6378	3	1	$\frac{1}{2}$	100	0.6343	-0.0008
13	0.1400	0.6378	3	0.5	$\frac{1}{2}$	100	0.6331	-0.0010
B								
HCl sp. Gew. 1.18								
14	0.1400	0.6378	3	8	$\frac{1}{2}$	100	0.6336	-0.0009
15	0.1400	0.6378	3	8	$\frac{1}{2}$	100	0.6329	-0.0011
16	0.1400	0.6378	3	8	$\frac{1}{2}$	100	0.6336	-0.0009
17	0.1400	0.6378	3	4	$\frac{1}{2}$	100	0.6336	-0.0009
18	0.1400	0.6378	3	4	$\frac{1}{2}$	100	0.6333	-0.0010
19	0.1400	0.6378	3	4	$\frac{1}{2}$	100	0.6340	-0.0008
20	0.1400	0.6378	3	4	1	100	0.6336	-0.0009
21	0.1400	0.6378	3	4	1	100	0.6333	-0.0010
22	0.1400	0.6378	3	4	1	100	0.6336	-0.0009

Bei den Versuchen 1 und 2 waren nur 20% Jodkalium mehr vorhanden als theoretisch notwendig; die Reaktionsdauer betrug nur wenige Minuten, solange zur Ausführung der ganzen Operation erforderlich war; die Verdünnung war beträchtlich. Es ist klar, daß unter diesen Umständen die Reaktion nur unvollständig verlief. Andererseits zeigt ein Blick auf die Tabelle deutlich, daß bei allen

anderen Versuchen sowohl unter A als unter B die Oxydation praktisch bis zu demselben Punkte fortschreitet, so daß stets ungefähr derselbe Fehler auftritt. Hieraus ergibt sich, daß eine Erhöhung der Säuremenge über das Minimum, daß ferner die Art der Säure (Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure) und auch die Dauer des Stehens nach der mindestens notwendigen halben Stunde in den angegebenen Grenzen ohne sichtbaren Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sind, wenn die angegebene Jodkaliummenge vorhanden ist, die ungefähr das Vierfache der theoretisch erforderlichen Menge beträgt. — Der ausgleichende Fehler, der zurückzuführen ist auf die durch atmosphärischen Sauerstoff bewirkte Jodausscheidung in der sauren Lösung, variierte — wie sich experimentell ergab — nach der Stärke der Säure und der Dauer des Stehens zwischen 0.0001 und 0.0003 g Bromat; diese Werte sind nicht größer als die zwischen Parallelversuchen derselben Art beobachteten Differenzen. Aus diesem Grunde müssen wahrscheinlich alle in der Tabelle verzeichneten Fehler etwas vergrößert werden, wenn sie den wahren Verhältnissen entsprechen sollen, und zwar besonders bei denjenigen Versuchen, die am längsten — 22 Stunden — gestanden hatten. —

Der scheinbare mittlere Fehler des Verfahrens beträgt bei der verwendeten Bromatprobe 0.0009 g; in Gegenwart von 2.5 cc halbverdünnte Schwefelsäure (1:1) oder der äquivalenten Salzsäuremenge (4 ccm Säure vom spez. Gew. 1.18) verläuft bei Anwendung von 3 g Jodkalium in einer Verdünnung von 100 ccm die Reaktion so weit, wie unter den Versuchsbedingungen überhaupt möglich ist. Das von OSTWALD¹ beobachtete Phänomen, daß kleine Mengen Salzsäure die Reaktion mehr beschleunigen als die äquivalenten Mengen Schwefelsäure, scheint sich bei diesen Versuchen nicht zu zeigen, zweifellos deswegen, weil auch durch die geringste angewendete Menge der schwächsten Säure die Reaktion zu Ende geführt wird.

Der auch hier auftretende negative Fehler scheint wieder eher einer Verunreinigung des Bromats als der Unvollständigkeit der Reaktion zuzuschreiben zu sein. Verliefe die Reaktion nicht vollständig, so wäre es natürlich, die Ursache hierfür in der Möglichkeit eines hemmenden Einflusses des freigemachten Jods zu sehen;² es wurde jedoch in drei Parallelversuchen gefunden, daß die Zugabe von 0.5 g Jod, in Jodkalium gelöst, den Fehler nicht

¹ l. c. S. 131.

² JUDSON und WALKER, l. c. S. 411.

merklich beeinflusste. Für den vorliegenden Fall kommt es jedoch nicht wesentlich auf die völlige Reinheit des Bromats an, wenn die KRATSCHEMER'sche Reaktion den Wert desselben mit Genauigkeit als Basis der Versuche anzeigt, wie es der Fall zu sein scheint. Es ist dann wohl richtig anzunehmen, daß das mittlere Resultat der Versuche 3—22 einen sehr zuverlässigen Wert für die untersuchte Bromatprobe geben; d. h. die Versuche zeigen einen mittleren Fehlbetrag an Bromat von 0.0009 g oder 0.64 %.

Bestimmte Mengen dieses Bromats wurden zur Reduktion der arsenigen Säure verwendet. Wir kochten Lösungen des Bromats, die mit halbverdünnter Schwefelsäure angesäuert waren und einen beträchtlichen Überschufs an arseniger Säure enthielten, 10 bis 45 Minuten, neutralisierten sodann mit Kaliumbikarbonat und titrierten mit Jod. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Nr.	Angew. KBrO ₃ in g	Angew. As ₂ O ₃ in g	H ₂ SO ₄ (1 : 1) in cem	Zeit- dauer in Min.	Unver- ändertes As ₂ O ₃ in g	Oxy- diertes As ₂ O ₃ in g	Fehler, bezogen auf KBrO ₃ in g
1	0.0701	0.1881	5	10	0.0661	0.1220	-0.0014
2	0.0701	0.1881	5	10	0.0650	0.1231	-0.0009
3	0.0701	0.2475	5	10	0.1232	0.1243	-0.0002
4	0.0701	0.2475	5	10	0.1236	0.1239	-0.0004
5	0.0701	0.2475	5	25	0.1234	0.1241	-0.0003
6	0.0701	0.2475	5	25	0.1234	0.1241	-0.0003
7	0.1402	0.4950	3	15	0.2479	0.2471	-0.0012
8	0.1402	0.4950	3	15	0.2476	0.2474	-0.0010
9	0.1400	0.6188	7	20	0.3708	0.2480	-0.0004
10	0.1400	0.6188	7	20	0.3710	0.2478	-0.0005
11	0.1400	0.6188	7	20	0.3706	0.2482	-0.0008
12	0.1400	0.6188	7	30	0.3708	0.2480	-0.0004
13	0.1400	0.6188	7	45	0.3711	0.2477	-0.0006

Ebenso wie in Tabelle I weisen auch hier wieder die Werte bei der Reduktion des Bromats durch arsenige Säure auf einen geringen Fehlbetrag in der Oxydationswirkung des Bromats hin. Der mittlere Fehler von -0.0006 g differiert von den Resultaten, die an demselben Präparat nach der Kaliumjodidmethode erhalten waren, um etwa +0.0003 g.

Es erhebt sich nun die Frage, worin die Verunreinigung des Bromats besteht. Bei einem mehrfach umkrystallisierten Produkt, in dem — wie im vorliegenden Falle — Chlorid nicht nachweisbar ist, scheint es am natürlichsten zu sein, eine Verunreinigung mit

Kaliumchlorat anzunehmen, welches bei dem Reinigungsprozess durch Umkrystallisieren nicht entfernt wird. Das Bromatpräparat, mit dem wir die letzten Versuche ausgeführt hatten, wurde deswegen derart geprüft, daß der nach dem Erhitzen verbleibende Rückstand mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, und das sich hierbei etwa bildende Chromylchlorid abdestilliert, aufgefangen und in Bleichromat übergeführt wurde.¹ Es zeigten sich so Spuren von Chlor, die bei der analogen Behandlung des nicht geglühten Bromats nicht nachzuweisen waren; sie müssen deswegen in Form von Chlorat in dem Bromat vorhanden sein. In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium² ist gezeigt worden, daß man ein Chlorat in der Weise bestimmen kann, daß man dasselbe mit einer bekannten Menge Jodkaliumlösung und einem Überschuß von Arseniat und Schwefelsäure versetzt, das Gemisch innerhalb bestimmter Grenzen der Konzentration kocht und durch Titration mit Jod gebildete Menge Arsenitrioxyd bestimmt. Die vorhandene Chloratmenge wird sodann gefunden aus der Differenz zwischen der ermittelten Menge arseniger Säure und ihrer theoretisch zu bestimmten Quantität, die sich bilden würde, falls das ganze angewendete Jodid allein mit dem Arseniat in Reaktion träte. Es scheint kein Grund dafür vorhanden zu sein, daß die Oxydationswirkung ein Bromats bei analoger Behandlung nicht in derselben Weise bestimmt werden kann. Bei einem Gemisch von Chlorat und Bromat muß also nach diesem Verfahren die gesamte Oxydationswirkung beider Substanzen angezeigt werden. Die folgende Tabelle enthält die Resultate von Versuchen, die in der angegebenen Weise mit demselben Bromatpräparat ausgeführt wurden, dessen Verhalten bei der Jodid- und der Arsenitrioxymethode in den Tabellen II und III dargestellt wird.

(S. Tabelle IV, S. 108.)

Der mittlere Fehler dieser Bestimmungen, bei denen alle oxydierende Substanz auf Bromat berechnet ist, beträgt etwa -0.0001 .

Bei einem anderen Kaliumbromatpräparat, welches durch Einwirkung von käuflichem Brom auf Kaliumhydroxyd und mehrfach Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes gewonnen war, wurde nach der Arsenitmethode und nach dem Arseniat-Jodidverfahren eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

¹ GOOCH und BROOKS, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 40 (1890), 287.

² GOOCH und СМИТЪ, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 42 (1891), 220.

Tabelle IV.

20 ccm H₂SO₄ (1 : 1); Anfangsvolumen 105—170 ccm; Endvolumen 35 ccm.

Nr.	Angew. KBrO ₃ in g	Angew. KH ₂ AsO ₄ in g	Jodgehalt d. angew. KJ in g	Jod, entspr. d. gebildeten As ₂ O ₃ in g	Jod, entsprechend d. KBrO ₃ in g	Fehler, bezogen auf KBrO ₃ in g
1	0.0700	2	0.4146	0.0948	0.3198	+0.0002
2	0.0700	2	0.4146	0.0954	0.3192	0.0000
3	0.0700	2	0.4146	0.0969	0.3177	-0.0008
4	0.0700	2	0.4146	0.0975	0.3171	-0.0004
5	0.1400	2	0.7832	0.1458	0.6374	-0.0001
6	0.1400	2	0.7832	0.1463	0.6369	-0.0002
7	0.1400	2	0.7832	0.1462	0.6370	-0.0002

Tabelle V.

A

Arsenitmethode.

Das Volumen betrug weniger als 100 ccm.

Angew. KBrO ₃ in g	Angew. As ₂ O ₃ in g	H ₂ SO ₄ (1 : 1) in ccm	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Unverändertes As ₂ O ₃ in g	Oxydiertes As ₂ O ₃ in g	Fehler, bezogen auf KBrO ₃ in g
Bei Siedetemperatur.						
0.0704	0.2475	5	10	0.1241	0.1234	-0.0010
0.0704	0.2475	5	15	0.1239	0.1236	-0.0009
0.0704	0.2475	5	15	0.1236	0.1239	-0.0007
Auf dem Wasserbade.						
0.0704	0.2475	5	30	0.1241	0.1229	-0.0013
0.0704	0.2475	5	30	0.1246	0.1234	-0.0010
Bei gewöhnlicher Temperatur.						
0.0704	0.2475	5	10	0.2066	0.0409	-0.0474
0.0704	0.2475	5	10	0.1991	0.0484	-0.0426
0.0704	0.2475	5	30	0.1533	0.0922	-0.0185
0.0704	0.2475	5	60	0.1231	0.1244	-0.0004
0.0704	0.2475	5	120	0.1242	0.1233	-0.0011
0.0704	0.2475	5	120	0.1238	0.1237	-0.0009

B

Arseniat-Jodidmethode.

20 ccm H₂SO₄ (1 : 1); Anfangsvolumen 110 ccm; Endvolumen 35 ccm.

Angew. KBrO ₃ in g	Angew. H ₂ KAsO ₄ in g	Das dem angewandten KJ entsprechende Jod in g	Das dem entstehenden As ₂ O ₃ entsprechende Jod in g	Jod, entsprechend d. KBrO ₃ in g	Fehler, bezogen auf KBrO ₃ in g
0.0704	2	0.3812	0.0607	0.3205	-0.0001
0.0704	2	0.3812	0.0588	0.3224	+0.0003
0.0704	2	0.3812	0.0595	0.3217	+0.0001
0.0704	2	0.3812	0.0590	0.3222	+0.0002
0.0704	2	0.3812	0.0615	0.3197	-0.0003
0.0647	2	0.3812	0.0839	0.2973	+0.0004

Der mittlere Fehler der bei dem benutzten Präparat nach der Arseniat-Jodidmethode erhaltenen Resultate beträgt $+0.0001$ g Bromat; nach der Arsenitmethode wurde ein mittlerer Fehlbetrag von 0.0009 g für kleinere Bromatmengen gefunden; natürlich sind für die Feststellung des Mittelwertes diejenigen Versuche ausgeschlossen, bei denen das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur weniger als eine Stunde stehen geblieben war.

Es scheint demnach, daß die Fehlbeiträge bei den nach dem Jodid- und dem Arsenitverfahren erhaltenen Werten in zufriedener Weise durch die im Bromat vorhandenen geringen Mengen von Chlorat erklärt werden können; demnach läßt sich die Oxydationswirkung eines Bromats in der Weise bestimmen, daß man die Lösung mit einem bekannten Überschuss von Arsenittrioxyd und Schwefelsäure kocht und die Menge des unverändert zurückbleibenden Arsenittrioxyds bestimmt. Chlorat wird bei dieser Behandlung, wie wir direkt nachgewiesen haben, kaum angegriffen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1902.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsen- trioxyd in wässriger Lösung.

Von

F. W. KÜSTER und GEORG DAMMER.

Es ist eine schon lange bekannte Thatsache, daß wässrige Lösungen von Arsen-trioxyd durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt werden. Die gelbe Farbe einer solchen Lösung erklärt man wohl allgemein durch die Annahme kolloidal gelösten Arsen-trisulfids in ihr, das durch gewisse Zusätze, namentlich Säuren, ausgefällt werden kann. Die Frage liegt nun nahe, ob eine solche mit Schwefelwasserstoff gesättigte wässrige Lösung von Arsen-trioxyd wohl schon das gesamte Arsen als Trisulfid enthält, oder ob die Gelbfärbung nicht vielmehr auf eine vielleicht nur geringfügige Bildung des Sulfids zurückzuführen sei, so daß letzteres nur wegen der zunächst sehr kleinen Konzentration nicht ausfalle. Untersuchungen hierüber scheinen nicht ausgeführt worden zu sein, und was man allgemein über die Erscheinung weiß, reicht nicht aus zur quantitativen Beantwortung der Frage. Da die mit Schwefelwasserstoff gesättigten wässrigen Lösungen weit mehr von dem Gase zu enthalten pflegen, als dem gelösten Arsen-trioxyd äquivalent ist, so kann das Arsen augenscheinlich quantitativ ausfallen, auch wenn das Sulfid sich größtenteils erst durch den Säurezusatz bildet. Um nun die aufgeworfene Frage zu entscheiden, wurde folgendermaßen vorgegangen.

Durch je 150 ccm 0.5638 fach normaler Lösungen von Arsen-trioxyd¹ in Wasser wurde im Thermostaten bei 20° 5—8 Stunden

¹ Die von STRITAR im neuesten Nachtrag zu DAMMER's Handbuch der anorganischen Chemie, S. 333 aufgenommene Angabe über die Löslichkeit des Arsen-trioxyds ist ganz falsch. Vergl. hierzu auch K. DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 213 f.

Litteraturübersicht.

Anorganische Chemie.

Die Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen, von
H. C. BIDDLE. (*Am. Chem. Journ.* 26, 377—82.)

Es wurde in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, daß die
Reaktion $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+}$ umkehrbar und von der Kon-
zentration der beteiligten Ionenarten abhängig ist. *A. Thiel.*

Über Oxydationswirkungen der Kupfersalze, von ED. SCHAEER. (*Arch-*
d. Pharm. 239, 610—25.)

Über Goldhaloide, von FELIX LENGFELD. (*Am. Chem. Journ.* 26, 324
bis 332.)

Über die Chlorbromide des Thalliums vom Typus Tl_2X_6 , von
V. THOMAS. (*Compt. rend.* 133, 735—37.)

Beitrag zur Untersuchung von Kupferaluminiumlegierungen, von
LEON GUILLET. (*Compt. rend.* 133, 684—86.)

Durch Einwirkung von Aluminium auf Kupferoxyd wurden die
„Verbindungen“ Cu_3Al , CuAl , CuAl_2 dargestellt. Ein einwandfreier Beweis
für die chemische Individualität dieser Stoffe ist immer noch nicht er-
bracht. *A. Thiel.*

Über die Vereinigung von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefel-
kohlenstoff, von W. A. PLOTNIKOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges-*
33, 429—32.)

Die Reduktion von Thonerde durch Calciumcarbid, von SAMUEL AUCH-
MUTY TUCKER und HERBERT R. MOODY. (*Journ. Soc. Chem. Ind-*
20, 970—71.)

Die Reduktion von Thonerde im elektrischem Ofen durch Kohle
gelingt leicht bei Zusatz von Kalk, ebenso bei Anwendung eines Gemische
von Thonerde mit Calciumcarbid, während Kohle allein unwirksam ist.
A. Thiel.

Über passives Eisen, von ALEXIS FINKELSTEIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39, 91—110.)

Das Verhalten passiven Eisens erinnert, was seine Kompensierbarkeit nach Kondensatoren in der WHEATSTONE'schen Brücke betrifft, an das des Platins, nicht an das des inaktiven Aluminiums. Danach würde die Veranlassung zu seiner Inaktivität nicht in einer isolierenden Oberfläche zu suchen sein. In Cyankalium zeigt Eisen trotz der Neigung zur Komplexbildung bedeutend kleinere Lösungstension, als in Ferrosalzlösung, also edler. Aus den Kurven der kathodischen Zersetzungsspannungen in Ferrisalzen wird auf primäre Abscheidung von inaktivem Eisen geschlossen, das sich sehr rasch aktiviert und dann die Ferrionen reduziert.

In Schwefelsäure oder Kaliumsulfat wird eine Eisenanode bei 0.56 Volt Spannung gegen die Wasserstoffelektrode passiv. In Salzsäure tritt keine Passivierung ein.

A. Thiel.

Über das Eisenoxyd und seine Hydrate, von OTTO RUFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 3417—30.)

Durch Einwirkung von starkem Druck auf feuchtes Eisenhydroxyd werden Hydrate des Eisenoxyds erhalten und zwar unterhalb 42.5° Magnetkies, zwischen 42.5° und 62.5° Götthit, bei höheren Temperaturen Hydrohämait. Es geht also Eisenhydroxyd in Oxyd über und dieses hydratisiert sich seinerseits gleichzeitig je nach den Temperaturverhältnissen in verschiedenem Grade.

A. Thiel.

Über den Nachweis der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Vanadinsäure, von G. REICHARD. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 40, 577—86.)

Durch Vanadinsäure wird ebenso wie durch Molybdän- und Wolframäure die bekannte Chromsäurereaktion gestört. Natriumarseniat und Phosphat beseitigen diese Störung.

A. Thiel.

Untersuchungen über das Uran und seine Verbindungen, von J. ALOY. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 24, 412—32.)

Analytische Chemie.

Bestimmung des Schwefels im Eisenkies, von R. AUZENAT. (*Mon. scient.* [4] 15, II, 685.)

Über die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als saure Sulfate und von Kalium und Natrium als Pyrosulfate, von PHILIP E. BROWNING. (*Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 12, 301—4.)

Primäres Cäsium- und Rubidiumsulfat ist bei 250—270° als solches beständig. Pyrosulfatbildung tritt erst bei etwa 300° ein. Das analoge Salz des Kaliums und Natriums geht schon bei niedrigerer Temperatur

in Pyrosulfat über. Bei starkem Glühen geben alle vier Metalle neutrale Sulfate. Das Lithium bildet bei Temperatur über 250° weder primäres Sulfat noch Pyrosulfat.

A. Thiel.

Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon in Gegenwart großer Mengen Arsen, von G. DENIGES. (*Compt. rend.* 133, 688—89.)

Die Anwendung des Kaliumperkarbonats als Ersatz für Wasserstoffperoxyd, von F. P. TREADWELL. (*Chem. Ztg.* 25, 1008.)

Kaliumperkarbonat kann jederzeit durch Behandlung mit Säuren zur Bereitung von Wasserstoffperoxyd dienen und hat den Vorzug unbegrenzter Haltbarkeit im trockenen Zustande.

A. Thiel.

Die Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander, von J. W. MELLOR. (*The Analyst* 26, 286—89.)

Die Bestimmung von Cyaniden neben Chloriden, von FRANK B. GATEHOUSE. (*Chem. News* 84, 197.)

Über die Abscheidung und Bestimmung von kleinen Mengen Kalium in Salzgemischen, von F. H. VAN LEENT. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 40, 569—73.)

Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat, von W. MEIGEN. (*Centrbl. f. Mineralog. etc.* 1901, 577—78.)

Aragonit giebt infolge seiner bei gewöhnlicher Temperatur größeren Löslichkeit mit einer verdünnten Kobaltlösung eine Fällung, die beim schwerer löslichen Calcit ausbleibt.

A. Thiel.

Über die Bestimmung des Platins und Iridiums in den Platinmineralien, von LEIDLÉ und QUENNESSEN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25, 840—42.)

Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure, von A. PARTHEIL und J. A. ROSE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 3611 bis 3612.)

Die Methode besteht in einem Ausschütteln von Borsäure aus wässriger Lösung mit siedendem Äther und Verdampfen der ätherischen Lösung im Vakuum.

A. Thiel.

Über die Abscheidung des Eisens, von PAUL NICOLAËDOT. (*Compt. rend.* 133, 686—88.)

Über eine neue Methode zur Manganbestimmung, von G. v. KNORRE. (*Zeitschr. angew. Chem.* 14, 1149—62.)

An Stelle des sonst üblichen Wasserstoffperoxyds wird zur Fällung der Mangansalze Ammoniumsulfat benutzt. Das abfiltrierte Mangansuperoxydhydrat wird titrimetrisch bestimmt.

A. Thiel.

Die quantitative Trennung und Bestimmung des Urans, von EDWARD F. KERN. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **23**, 685—726.)

Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser, von F. EMICH. (*Monatsh. f. Chem.* **22**, 670—78.)

Ein mit Lackmus gefärbter Seidenfaden wird mit einem Ende in ein Tröpfchen der auf alkalische oder saure Reaktion zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und darauf unter einem starken Mikroskop auf Farbumschlag untersucht. Die Methode ist außerordentlich empfindlich. Es lassen sich z. B. 0.3 Millionstelmilligramme Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd, 0.5 von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure deutlich nachweisen. Für Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 ist die Methode schärfer, als die Untersuchung mit Hilfe der Flammenfärbung! *A. Thiel.*

Die Bestimmung der Persulfate, von CHARLES A. PETERS und SETH E. MOODY. (*Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] **12**, 367.)

Die Verf. fanden, daß die Methode, welche auf der Oxydation von Ferrosalz beruht, bei weitem die beste ist. *A. Thiel.*

Über die Auffindung und Bestimmung der Oxalsäure im Wasserstoff-superoxyd, von D. A. ROCHE. (*Zeitschr. f. Unters. Nahr.- u. Genussm.* **4**, 961—68.)

Methoden der Titerstellung von Säurelösungen, von CYRIL G. HOPKINS. (*Jour. Am. Chem. Soc.* **23**, 727—40.)

Asidimetrie der Phosphorsäure mit Erdalkalien, von J. CAVALIER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 903—5.)

Ein Beitrag zur Bestimmung von Kaliumpermanganat mittels Natriumhyposulfits, von A. ÅLANDER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **40**, 574—77.)

Die mafsanalytische Bestimmung des Eisens, von OTTO SCHMATOLLA. (*Pharm. Ztg.* **46**, 810.)

Volumetrische Bestimmung des Mangans, von HUGH RAMAGE. (*Chem. News* **84**, 209—10.)

Eine neue Methode zur mafs- und gewichtsanalytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink, von ROBERT COHN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3502—8.)

Quecksilber wird durch Rhodanionen gefällt, der Überschufs der letzteren mit Silbernitrat zurücktitriert. In ähnlicher Weise werden Kupfer und Zink durch Kaliumquecksilberrhodanid als $\text{CuHg}(\text{CNS})_4$ und $\text{ZnHg}(\text{CrS})_4$ gefällt, abfiltriert, die Filtrate mit Silber titriert. Die letztgenannten Salze können durch Überführung in Kupfersulfür bezw. Zinkoxyd auch zur gewichtsanalytischen Bestimmung dienen. *A. Thiel.*

Apparate und Hilfsmittel.

- Verbrennungsofen mit Benzinheizung**, von GUSTAV BARTHEL. (*Chem. Ztg.* 25, 820.)
- Kontinuierlich wirkender Schwefelwasserstoffapparat**, von H. KOCH. (*Chem. Ztg.* 25, 873—74.)
- Kleinere Laboratoriumsmitteilungen.** 1. Filterveraschung im Sauerstoffstrom. 2. Vorrichtung zum Filtrieren, von H. ZÖPFCHEN. (*Chem. Ztg.* 25, 1008.)
- Beschreibung eines neuen Ofens mit Knallgasgebläse**, von HENRI MOISSAN. (*Am. Chim. Phys.* [7] 24, 289—98.)
- Ein einfacher Sublimationsapparat**, von CARL NICOLAYSEN. (*Chem. Ztg.* 25, 1031.)
- Pipette zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten**, von F. GIRARDET. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25, 936—43.)
Die Dichte einer Flüssigkeit wird bestimmt aus der Steighöhe der zu untersuchenden und einer Vergleichsflüssigkeit in gleich weiten Röhren bei gleich starkem Saugen. A. Thiel.
- Eine Methode, farbige Flammen herzustellen**, von STSCHEGLAYEV. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39, 111—13.)
- Neue Form des Liebig'schen Kaliapparates**, von M. J. STRITAR.
Die Absorptionsgefäße sind vertikal übereinander in einer gemeinsamen Umhüllung angeordnet. Das Ganze hat den Vorzug geringerer Zerbrechlichkeit. A. Thiel.
- Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases (Birne) zu einem Normalbarometer mit einfacher Nullpunktkorrektur**, von A. GAWLOWSKI. (*Zeitschr. anal. Chem.* 40, 645—46.)
- Eine neue Form von Reagenzpapier**, von KARL DIETERICH. (*Zeitschr. angew. Chem.* 14, 1091.)

Berichtigung.

- In der Arbeit: F. A. GOOCH und L. B. STOCKEY, „Die Reduktion der Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure“. Bd. 32, Heft 4 ist zu lesen:
- Seite 460, Zeile 16 von unten statt: in den komplexen Salzen, soll heißen: in vielen der komplexen Salze . . .
- Seite 460, Zeile 9 von unten statt: das die von GIBBS, soll heißen: das in vielen Fällen die von GIBBS . . .
- Seite 460, Zeile 7 von unten statt: der vorhandenen Vanadinsäuremengen: soll heißen: der vorhandenen kleinen Vanadinsäuremengen . . .
- Seite 463, Zeile 12 von unten statt: der geringen Mengen Vanadinpentoxyd in den komplexen Salzen, soll heißen: in vielen der komplexen Salze . . .

Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden.

Von

R. J. MEYER.

Zweite Mitteilung.

Im Anschluß an meine erste Mitteilung über die von H. BEHRENS empfohlene Methode des Nachweises der Ceriterden mittels mikrochemischer Analyse der Succinate sollen in folgendem noch einige neuere Beobachtungen mitgeteilt werden, die geeignet sind die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens noch wesentlich einzuschränken.

BEHRENS kam im Verfolge seiner Untersuchung über den Wert der verschiedenen Verfahren zur Trennung der Ceriterden unter anderem zu dem Resultate, daß sich Ceriammoniumnitrat durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure zwar leicht von Didym aber nur sehr schwer von Lanthan befreien lasse. Diese Behauptung stützte sich auf die Beobachtung, daß mehrfach umkrystallisiertes Ceriammoniumnitrat nach der Überführung in Succinat unter dem Mikroskop neben der für das Cersuccinat charakteristischen Strahlen- und Büschelform (Fig. 6 der ersten Mitteilung) stets die dem Lanthansuccinat angehörenden Rhomboide (Fig. 5) erkennen liefs. Diese Beobachtung konnte ich bestätigen und dahin erweitern, daß selbst das zehnmal umkrystallisierte Doppelsalz diese Erscheinung unvermindert zeigte. Es fragt sich aber noch, ob das Auftreten der Rhomben thatsächlich unter allen Umständen für die Gegenwart von Lanthan beweisend ist, oder ob nicht auch das Cersuccinat

selbst in dieser Form krystallisieren kann. Ich habe bereits in der ersten Mitteilung darauf hingewiesen, daß der einwandfreie Nachweis, daß in Cerpräparaten aus Cerammoniumnitrat thatsächlich immer Lanthan enthalten sei, erst dann als vollgültig erbracht gelten könne, wenn es gelänge eine Methode der Cerabscheidung und Reinigung zu ermitteln, die ein Präparat liefert, dessen Succinat im mikroskopischen Bilde unter keinen Umständen Rhomboide zeigt. Eine solche Methode giebt es aber thatsächlich nicht; man mag Abscheidung und Reinigung des Cers nach irgend einem der bekannten Verfahren vornehmen, stets treten unter den Krystallen des Succinats die Rhomben auf und zwar häufig in so überwiegender, das mikroskopische Bild völlig beherrschender Anzahl, daß an eine Verunreinigung mit Lanthan schon aus diesem Grunde kaum gedacht werden kann. Insbesondere wurden nach dieser Richtung diejenigen Methoden geprüft, die auf der Abscheidung des Cers als basisches Cerisulfat bzw. Cerinitrat beruhen, d. h. die von HERMANN, BUNSEN, BRAUNER und später in etwas veränderter Form von WYROUBOFF und VERNEUIL eingeführten Verfahren. BEHRENS giebt nämlich an, auf diese Grundlage ein von Lanthan annähernd freies Cer erhalten zu haben. Thatsächlich hat ja schon BUNSEN mittels des Funkenspektrums nachgewiesen, daß man bei mehrfacher Wiederholung der Sulfatmethode ein Cer enthält, das völlig frei von Didym und Lanthan ist. Trotzdem zeigten die auf diese Weise hergestellten Proben vorweisem, ganz schwach gelbstichigem Cerdioxyd, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure und konzentrierter Salzsäure in Lösung brachte die Lösung unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eindampfte und den Rückstand in der in der ersten Mitteilung beschriebenen Weise in Succinat überführte, unter dem Mikroskop stets zahlreiche Rhomboide, ja es gelang unter Umständen ein Bild zu erhalten, das ausschließlich diese Form repräsentierte. Hiernach war es wahrscheinlich, daß nicht nur das Lanthansuccinat, sondern auch das Cersuccinat in der Rhombenform krystallisieren könne. Diese Vermutung erwies sich als zweifellos richtig, als es gelang, die beiden Formen (Büschelform und Rhombenform) willkürlich hervorzurufen. Es zeigte sich nämlich, daß auch hier¹ für die Art der Krystallausbildung in erster Linie die Krystallisationsgeschwindigkeit von Bedeutung ist. Gelingt es, die Krystallisation genügend zu verlangsamen, so treten nur Rhomboide auf, während bei schnelleren

¹ Vergl. die erste Mitteilung.

Ausscheidung die Büschel das mikroskopische Bild beherrschen. Die Verlangsamung wird dadurch erzielt, daß man das Succinat aus einer sehr verdünnten Chloridlösung auskrystallisieren läßt, so daß einige Zeit vergeht, ehe die Krystallisation dem unbewaffneten Auge sichtbar wird. Eine stärkere Verzögerung kann man dadurch erreichen, daß man die Lösung ganz schwach mit Salzsäure ansäuert. Man ist dann sicher, fast nur Rhomboide zu erhalten. Abgesehen von der Verdünnung und der Acidität der Lösung, kommt die Dosierung des Fällungsmittels und schliesslich, wie es scheint, auch die Natur des mit dem Cer verbundenen Säurebestandteiles in Betracht. Es zeigte sich z. B., daß eine Lösung, die neben Chlorür auch Jodür enthielt,¹ viel eher zur Rhombenbildung neigte, als eine reine Cerchlorürlösung. Hieraus geht also wohl mit Sicherheit hervor, daß das Cersuccinat, je nach den Bedingungen seiner Bildung in zwei verschiedenen Krystallausbildungen auftreten kann und daß man — was praktisch das Wichtigste ist — aus dem Vorkommen der Rhomben im mikroskopischen Bilde desselben nicht auf die Gegenwart von Lanthan schliessen darf. Man kann übrigens häufig beobachten, wenn man den Verlauf der Krystallisation an einem Präparate längere Zeit verfolgt, wie in verdünnterer Lösung die Büschel ganz allmählich in die Rhomboide übergehen und auch der umgekehrte Fall scheint, unter nicht näher kontrollierten Bedingungen, eintreten zu können.

Aus den geschilderten Verhältnissen ergibt sich, daß Cer- und Lanthansuccinat isomorph sind. Dementsprechend ergaben die Succinate, die aus einer gemischten Cer-Lanthanlösung auskrystallisieren, genau dasselbe Bild, wie eine reine Cerlösung, so daß man die Gegenwart des Lanthans nicht erkennen kann. Dasselbe Bild zeigt aber auch eine reine Lanthanlösung, wie bereits in der ersten Mitteilung hervorgehoben wurde. Während BEHRENS annimmt, daß Lanthansuccinat, wenn andere Erden nicht zugegen sind, nur in Rhomben zu krystallisieren vermag, habe ich es als sehr wahrscheinlich hingestellt, daß auch das reine Lanthansuccinat dimorph auftritt und daß die Büschel, die stets als Begleiter der Rhomben beobachtet werden, nicht durch die Gegenwart von Praseodym bedingt sind. Diese Vermutung gewinnt nach den beim Cer festgestellten ganz analogen Verhältnissen, noch an Wahrscheinlichkeit. Cer- und Lanthansuccinat sind isodimorph.

¹ Durch Reduktion von CeO_2 mit Jodwasserstoffsäure erhalten.

Nach diesen Feststellungen muß die in der ersten Mitt unter Vorbehalt vertretene Auffassung, daß Ceriammonium durch Umkrystallisieren nicht von Lanthan zu befreien sei, als tötlich bezeichnet werden, da das ständige Auftreten der Rhom im mikroskopischen Bilde des Cersuccinats nicht für die Gege des Lanthans beweisend ist.

Es erscheint mir hiernach zweifelhaft, ob der mikroskopi Prüfung der seltenen Erden mittels der Succinate überhaupt erheblicher Wert beigemessen werden darf.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

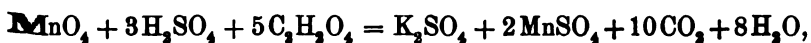
Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1902.

Studie zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure.

Von

Dr. RICHARD EHRENFELD.

Das Kaliumpermanganat oxydiert bekanntlich die Oxalsäure in **ter** und völliger Weise zu Kohlensäure und Wasser, wenn Schwefel-**re** in zureichender Menge in der Lösung vorhanden ist. Die **ktion** verläuft alsdann nach dem bekannten Schema:

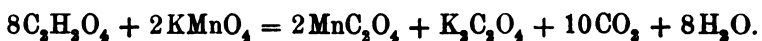


l ist durch HEMPEL's Verdienst zur Grundlage einer Methode **r**orden, welche eine ebenso bequeme als verläßliche Bestimmung **T**iters von Permanganatlösungen gestattet. Der Verlauf und **M**echanismus dieser Reaktion ist bereits im Jahre 1865 durch **RCOURT** und **ESSON**¹ nach zweierlei Richtungen hin einem näheren **u**dium unterzogen worden. Die genannten Forscher variieren einer-**s** die Menge der Schwefelsäure, des Mangansulfats und der **a**lsäure bei konstanter Menge des oxydierenden Agens und der **i**chen Zeitdauer der Reaktion, während sie andererseits eben **s**e Zeitdauer als variabeln Faktor setzen. Im ersten Falle, das **b**ei konstanter Zeitdauer der Reaktion, wächst die Geschwindigkeit **l**etzteren mit der Zunahme der Mengen an Schwefelsäure, sowie **M**engen des Mangansulfats, die von vornherein hinzugefügt **s**den; ein gleiches gilt für den Zusatz an steigenden Mengen von **a**lsäure, obzwar in diesem Falle der Reaktionsverlauf von einem **w**issen Überschusse der Oxalsäuremenge an durch die Bildung **a** unlöslichen Manganverbindungen ein komplizierter wird. Im **a**ne der modernen Terminologie käme somit die katalytische

¹ Philosophical Transactions, London 1865, S. 193.

Wirkung der Wasserstoffionen sowie des Mangansulfats in Betracht.¹ Im zweiten Falle, das ist bei variabler Zeitdauer der Reaktion, ergibt sich als Beziehung zwischen der restierenden Menge des Kaliumpermanganats nach Unterbrechung der Reaktion in einem gegebenen Zeitpunkte, und der eben abgelaufenen Zeitdauer der Reaktion die folgende Beziehung: $\frac{dy}{dx} = -\alpha y$, woraus durch Integration folgt: $y = a e^{-\alpha x}$. a bedeutet die Menge des Kaliumpermanganats vor Beginn der Reaktion, y die Menge desselben nach Ablauf der Reaktion in der Zeit x . Diese Beziehung drückt somit die Thatsache aus, daß die Mengen an Kaliumpermanganat, welche zurückbleiben, wenn die Reaktion nach einer Reihe von Zeitintervallen unterbrochen wird, die in einer arithmetischen Progression wachsen, unter sich eine geometrische Reihe bilden, deren Quotient $e^{-\alpha}$ ist. Kaliumpermanganat verschwindet demnach durch seine Reaktion mit überschüssiger Oxalsäure der logarithmischen Formel gemäß, welche nach den Untersuchungen VAN'T HOFF's² ebenso für die Spaltung von Dibrombernsteinsäure in Brommaleinsäure und Bromwasserstoff, für den Zerfall von Monochloressigsäure in Glykolsäure und Salzsäure u. s. w. Geltung besitzt. Die von HABCOURT und ESSON untersuchte Reaktion ist somit nach der Bezeichnungsweise VAN'T HOFF's eine unimolekulare, anstatt wie zu erwarten stünde eine heptamolekulare.

Die beiden englischen Forscher haben somit lediglich die Reaktion in Betracht gezogen, welche sich zwischen dem Kaliumpermanganat und der Oxalsäure abspielt, wenn ein Überschufs von Schwefelsäure zugegen ist. Wie reagieren nun die beiden Körper miteinander, wenn der Schwefelsäurezusatz von vornherein unterlassen wird? Die Reaktion, welche in diesem Falle vor sich geht, findet eine beiläufige Erwähnung in der Veröffentlichung FLEISCHER's:³ „Über die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Weinsäure.“ Sie verläuft gemäß der folgenden Umsatzgleichung:



Die Oxalsäure wird somit zum Teile zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, zum Teile erscheint sie als Mangan- bzw. Kaliumsalz

¹ Siehe OSTWALD: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl. S. 146.

² Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884. S. 13 und 113; deutsche Ausgabe bearbeitet von E. COHEN, Leipzig 1896.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 352.

unter den Endprodukten der Reaktion. Wird eine Oxalsäurelösung ohne Zusatz von Schwefelsäure tropfenweise mit einer Kaliumpermanganatlösung bei einer Temperatur von zumindest 50—60° C. versetzt, dann verschwindet die rosenrote Färbung, die der einfallende Tropfen hervorruft, im Anfange fast augenblicklich, gegen das Ende der Reaktion zu nimmt die Lösung eine schön rotgelbe Färbung an (Bildung von leicht zersetzlichen Manganisalzen?), bis schliesslich ein einziger Permanganattropfen eine opalisierende Trübung der bisher durchaus klaren Lösung hervorruft, die auf Rechnung von ausgeschiedenen, unlöslichen Manganverbindungen zu setzen ist.¹ Beim Aufkochen der getrübten Flüssigkeit, ebenso wie

¹ Obzwar die folgenden Bemerkungen sich nur schwer in den Rahmen der vorliegenden Arbeit einfügen, so sei doch nicht unterlassen, auf die differenten und in einzelnen Fällen oft unklaren Angaben hinzuweisen, welche unsere Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie bezüglich des Zusatzes an Schwefelsäure enthalten, welcher bei Bestimmung des Titors einer Permanganatlösung mittels Oxalsäure nötig ist. In älteren Werken findet sich häufig die Weisung, jene Resultate zu verwerfen, bei deren Bestimmung, wenn auch nur vorübergehend, eine Trübung der Flüssigkeit durch Ausscheidung von braunen Flöckchen erfolgt ist. Die Reaktion verläuft jedoch, trotz des gekennzeichneten Übelstandes, glatt bis zu Ende, selbst dann, wenn nur die theoretisch berechnete Menge an Schwefelsäure vorhanden ist. Es erscheint vielleicht nicht überflüssig, die folgenden Zahlen als Belege hierfür anzuführen: 0.2221 g krystallisierter Oxalsäure in 50 ccm Wasser gelöst und mit der theoretisch berechneten Menge an Schwefelsäure, das ist 8.57 ccm $n/4$ Schwefelsäure (1 ccm = 12.091 mg H_2SO_4) versetzt, verbrauchten: 19.75 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, von welcher 1 ccm bei Zusatz einer weitaus überschüssigen Menge an Schwefelsäure: 0.01126 g krystallisierter Oxalsäure zu oxydieren im stande ist. Der Theorie entspricht die Menge von 19.72 ccm. Dasselbe Resultat ergab sich wiederholt bei Durchführung des gleichen Versuches. Obzwar im Verlaufe der Titration Trübungen und sogar intensive Ausscheidungen von unlöslichen Manganverbindungen vorübergehend stattfanden, verläuft die Reaktion trotzdem gemäfs der empirischen Gleichung zu Ende, doch ist ihr Endpunkt nicht mehr durch die beginnende Rötung der Flüssigkeit gekennzeichnet, sondern durch eine opalisierende Trübung, bezw. durch die Ausscheidung von feinen Flöckchen, welche von der Reaktion des zuletzt einfallenden Tropfens der Kaliumpermanganatlösung auf das vorhandene Mangansulfat in der Lösung herrühren, und von brauner Farbe sind. Es kommen somit bei der Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen mit Hilfe von Oxalsäure in Bezug auf den Zusatz von Schwefelsäure in Betracht: I. Die katalytische Beschleunigung des gesamten Oxydationsprozesses nach Mafsgabe der Konsentration der vorhandenen Wasserstoffionen: II. die scharfe Fixierung des Endpunktes durch das Auftreten der Rosafärbung, indem ein Überschufs von Schwefelsäure die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf das vorhandene Mangansulfat erheb-

beim längeren Stehenlassen, scheiden sich an der Oberfläche feine, braune Flöckchen ab, deren Ursprung zweifelsohne von der Einwirkung des überschüssigen Tropfens der Kaliumpermanganatlösung auf die entstandenen Oxalate her stammt. Das Ende der Reaktion läßt sich somit leicht erkennen, und bietet die Prüfung der Reaktion auf ihren quantitativen Verlauf hin keinerlei Schwierigkeiten, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

I. 0.2 g krystallisierte Oxalsäure in 50 ccm Wasser gelöst wurden mit einer Kaliumpermanganatlösung von genau bekanntem Titer bis zum Eintritt der opalisierenden Trübung versetzt.

1 ccm der Lösung enthielt: 5.194 mg KMnO_4 .

Verbraucht wurden: 12.1 ccm der Kaliumpermanganatlösung; der Theorie nach sind erforderlich: 12.07 ccm.

II. 0.2 g Oxalsäure in 50 ccm Wasser gelöst verbrauchten: 10.6 ccm Kaliumpermanganatlösung.

1 ccm der Lösung enthielt: 5.907 mg KMnO_4 .

Der Theorie nach sind erforderlich: 10.61 ccm.

Nachdem nunmehr der quantitative Verlauf der Reaktion festgestellt erschien, konnte an die Lösung der Frage nach dem Mechanismus der Reaktion herangeschritten werden. Nach dem Verlaufe der eingangs beschriebenen Versuche von HARCOURT und ESSON¹ lag die Erwartung nicht ferne, daß ebenso die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure, wie sie ohne Zusatz an Mineralsäure verläuft, eine polymolekulare Reaktion erster Ordnung wäre, d. h. die Differentialgleichung, welche den thatsächlichen Verlauf der Reaktion unter verschiedenen Massenverhältnissen am besten darstellt, ist ersten Grades² und lautet daher im Sinne der GULDBERG-WAAGE'schen Theorie für den Reaktionsverlauf:

lich verzögert, ein Umstand, auf welchen bereits VOLHARD in seiner grundlegenden Arbeit über die „Titrierung des Mangans mit Permanganat“ in LIEBIG's Annalen der Chemie, Band 198 auf Seite 337 des eingehenden verweist. Bislang findet sich ein Hinweis auf den Einfluß des erstgenannten der beiden Faktoren nur in dem bereits zitierten OSTWALD'schen Buche (3. Aufl., S. 146). Jedenfalls wäre vom didaktischen Standpunkte aus eine präzisere Formulierung der bezüglichen Angaben in den analytischen Handbüchern zu wünschen.

¹ l. c.

² Siehe NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 118, Fußnote.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

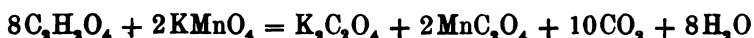
wobei a die ursprüngliche Konzentration des Kaliumpermanganats in Grammmolekülen pro Liter bedeuten soll. Die Integration ergibt:

$$\int_0^t \frac{dx}{a - x} = k \int_0^t dt$$

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x},$$

für $t = 0$, $x = 0$, x die Menge Kaliumpermanganat, welche in der Zeit t verschwindet.

Die nachfolgenden Tabellen II und III beweisen, daß die Anwendung des logarithmischen Ausdruckes zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten Zahlen liefert, deren Konstanz eine ziemlich befriedigende ist. Sämtliche Messungen gingen in der Weise vor sich, daß ein genaues Volumen der Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalte in eine vorher völlig getrocknete Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel gebracht und im OSTWALD'schen Thermostaten mit Toluolregulator auf eine Temperatur von 20.3° C. vorgewärmt wurde. In einem bestimmten Zeitpunkte wurde aus einer schnell laufenden Bürette jenes Volumen einer titrierten Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, welches die äquivalente Menge an Kaliumpermanganat nach der Gleichung:



berechnet, enthielt. Die Zählung der Zeitdauer des Reaktionsverlaufes geschah vom Einfließen der Kaliumpermanganatlösungen an. Das Unterbrechen der Reaktion in einem bestimmten Zeitpunkte geschah durch Hinzufügen einer ausreichenden Menge an Jodkaliumlösung, welche einige Sekunden vor ihrer Verwendung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert worden war. Die Jodmenge, welche durch das restierende Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzt wurde, konnte mit einer genau gestellten Natriumthiosulfatlösung gemessen, werden. Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

In Reaktion gebracht:

50 ccm der Oxalsäurelösung, entsprechend: 0.002670 g-Moleküle Oxalsäure pro Liter.

12.07 ccm der Kaliumpermanganatlösung, entsprechend = 0.006433 g-Moleküle Kaliumpermanganatlösung pro Liter.

t in Minuten	$a - x$	k	Abweichung v. Mittel
15	0.006208	0.00102	0.00528
30	0.005874	0.00131	0.00399
45	0.005159	0.00212	0.00418
60	0.003067	0.00535	0.00095
70	0.002533	0.00578	0.00052
80	0.001814	0.00687	-0.00057
90	0.001066	0.00867	-0.00237
100	0.000680	0.00976	-0.00346
110	0.000580	0.00950	-0.00320

Mittelwert für k : 0.00630

In der Kolumne der Geschwindigkeitskoeffizienten sticht neben der großen Differenz in den einzelnen Werten das kontinuierliche Ansteigen der Zahlen hervor. Dieser Umstand deutet jedenfalls auf eine empfindliche Störung hin, welche den normalen Reaktionsverlauf beeinträchtigt und sein Bild unrichtig erscheinen läßt. Dieser störende Einfluß konnte zum Teil durch den vorherigen Zusatz der Produkte, welche im Verlaufe der Reaktion sich bilden, das sind: Kaliumoxalat und oxalsaures Manganoxydul, in geeigneter Weise paralytisch werden. Die äquivalente Menge an Kaliumoxalat konnte leicht in Lösung gebracht werden, schwieriger gestaltete sich die Herstellung der Manganoxalatlösung infolge der bekannten schweren Löslichkeit dieses Salzes. Es wurde in jedem Falle die äquivalente Menge an Manganoxalat gewogen, mit 1.5 l Wasser übergossen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einen Meßkolben von 2000 ccm gebracht, die genau gewogenen Mengen an Oxalsäure und Kaliumoxalat hinzugefügt, und nach dem völligen Auflösen der beiden Körper bis zur Marke aufgefüllt. Es resultierten nunmehr folgende Werte:

Tabelle II.

In Reaktion gebracht:

50 ccm der Lösung an Oxalsäure, an Manganoxalat und Kaliumoxalat, entsprechend: 0.002670 g-Moleküle Oxalsäure pro Liter.

12.07 ccm Kaliumpermanganatlsg., entsprechend: 0.006433 g-Moleküle Kaliumpermanganat pro Liter.

t in Minuten	$a - x$	k	Abweichung v. Mittel
5	0.005377	0.01555	0.00190
10	0.004480	0.01569	0.00176
15	0.003479	0.01779	-0.00034
22	0.002380	0.01962	-0.00217
30	0.001596	0.02017	-0.00272
41	0.000829	0.02170	-0.00425
50	0.000728	0.01892	-0.00147
60	0.000530	0.01806	-0.00061
70	0.000393	0.01738	0.00012
80	0.000299	0.01665	0.00080
90	0.000253	0.01561	0.00184
100	0.000207	0.01492	0.00253
110	0.000152	0.01478	0.00267

Mittelwert für k : 0.01745

Die dritte, bezw. die vierte Kolumne weist dieses Mal Werte auf, deren Abweichungen von einander, bezw. vom Mittelwerte, mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, welche derartigen Messungen entgegenstehen, keine erheblichen mehr genannt werden können. Denn es bleibt immerhin zu berücksichtigen, daß in jedem Zeitmomente das im Überschusse anwesende Kaliumpermanganat, wenn auch im unendlich geringen Maße, seine oxydierende Wirkung auf die entstehenden Oxalate ausdehnen wird, wodurch die Veranlassung zum Verlaufe einer Reaktion gegeben ist, die, falls sie im endlichen Maße vor sich ginge, jedenfalls die Abscheidung von unlöslichen Manganverbindungen bewirken müßte. Während der gesamten Zeitdauer der Reaktion bleibt jedoch die Lösung völlig klar. Bemerkenswert ist es immerhin, daß die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten ihrem numerischen Wert nach eine Steigerung bis zum Zeitpunkte $t = 41$ aufweisen, worauf dann mit wachsendem t ein konstantes Sinken erfolgt.

Trotz dieses relativ günstigen Ergebnisses schien es erwünscht, die Frage nach der Ordnung der Reaktion auch von einem zweiten Gesichtspunkte aus zu beantworten, umsomehr als ein Verfahren, welches in der Prüfung und Zusammenstellung der Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb einer einzigen Versuchsreihe besteht, d. h. nur von einer einzigen Konzentration der auf einander reagierenden Substanzen ausgeht, nur dann zu einem eindeutigen Resultate führen kann, wenn sich keine äußere Störung auf den Verlauf der Reaktion geltend macht; namentlich muß jeder Einfluß der entstehenden Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit des Vorganges ausgeschlossen sein. Wie ein Vergleich der Tabelle I und II in den dritten Kolonnen lehrt, ist jedoch der beschleunigende Einfluß, welchen die im Verlaufe der Reaktion entstehenden Produkte ausüben, ein ganz bedeutender, indem ja die numerischen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten in der Tabelle II bei weitem größer geworden sind. Es wurde daher die zweite Methode herangezogen auf welche bereits VAN'T HOFF in seinen „Etudes de dynamique chimique“ verwiesen hat, und die in jüngster Zeit von KERNST und HOHMANN,¹ von NOYES² und von POMERANZ³ eine so vielseitige und ausgedehnte Anwendung gefunden hat. Im wesentlichen geht die Methode von mehreren Versuchsreihen mit ungleichen anfänglichen Konzentrationen aus und vergleicht Geschwindigkeitskoeffizienten unter einander, welche auf dieselbe Stufe der Reaktion bezogen sind. Handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung, d. h. ist k durch den Ausdruck: $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ gegeben, dann erscheint die Anwendung dieser Methode noch um ein bedeutendes vereinfacht, denn in diesem Falle ist einfach zu untersuchen, ob mit einer Änderung der anfänglichen Konzentration eine Änderung der Werte für k parallel läuft, mit anderen Worten ob der Ausdruck für k unabhängig ist von dem Volumen des Reaktionsgemisches. Am deutlichsten wird dies, wenn man in dem Ausdrucke für k , $x = \frac{a}{2}$ setzt, d. h. die Zeit berechnet, welche zum Umsatze der Hälfte der reaktionsfähigen Substanz notwendig ist. Dann verschwindet a , die ursprüngliche Konzentration aus der Gleichung für k . Ein Versuch

¹ Zeitschr. phys. Chem. 11, 352.

² Zeitschr. phys. Chem. 16, 18.

³ Monatsh. f. Chem. 1900.

welcher in der angegebenen Richtung unternommen wurde und, bis auf die ursprünglichen Konzentrationen der miteinander reagierenden Substanzen, in seiner Ausführungsweise dem Versuche II gänzlich analog war, ergab die folgenden Resultate:

Tabelle III.

In Reaktion gebracht:

50 ccm der Lösung an Oxalsäure, an Manganoxalat und Kaliumoxalat, entsprechend: 0.012694 g-Moleküle Oxalsäure pro Liter.

12.52 ccm Kaliumpermanganatlösung, entspr.: 0.003174 g-Moleküle Kaliumpermanganat pro Liter.

Die Konzentration der Oxalsäurelösung, sowie der Kaliumpermanganatlösung erscheint somit im Vergleiche mit Tabelle II **um** etwas mehr als die Hälfte verringert.

in Minuten	$a - x$	k	Abweichung v. Mittel
5	0.002366	0.02549	-0.01170
10	0.002163	0.01664	-0.00285
15	0.001978	0.01368	0.00011
22	0.001698	0.01235	0.00144
30	0.001389	0.01196	0.00183
40	0.001040	0.01211	0.00168
50	0.000701	0.01812	0.00067
60	0.000450	0.01414	-0.00085
70	0.000425	0.01247	0.00182
80	0.000301	0.01262	0.00117
90	0.000226	0.01274	0.00105
100	0.000170	0.01271	0.00108
110	0.000138	0.01238	0.00141
120	0.000105	0.01234	0.00145
130	0.000083	0.01217	0.00162

Mittelwert für k : 0.01379

In sämtlichen der bisher angeführten Versuchsreihen sind die Wert $a - x$ als Mittelwerte aus mindestens fünf separat durchgeführten Versuchen berechnet, so daß zu jedem Werte von t fünf Jodometrische Bestimmungen der restierenden Menge des Kaliumpermanganats im Minimum gehören.

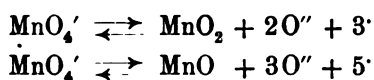
Die Werte in der dritten Kolumne zeigen in der zweiten Hälfte der angeführten Reaktionsvorgänge eine auffällige Konstanz, während

sie in der ersten Hälfte ein ebenso konstantes Sinken aufweisen. Ein Vergleich der dritten Kolonnen in den Tabellen II und III deutet jedoch in ziemlich befriedigender Weise auf die Unabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von dem Volumen des Reaktionsgemisches, bezw. der ursprünglichen Konzentration. Es kann somit kein Zweifel mehr obwalten, daß die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure, wie sie ohne Zusatz einer Mineralsäure verläuft, und im Sinne der empirischen Schreibweise eine dekamolekulare zu nennen wäre, eine Reaktion erster Ordnung (unimolekular) ist. Die Frage nach der Ordnung der Reaktion ist somit endgültig erledigt.

In der Abteilung für den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten ist die aktive Masse des Kaliumpermanganats der Gesamtmenge desselben: $(a - x)$, gleichgesetzt worden, d. h. es bleibt die Dissoziation des Kaliumpermanganats in der wässerigen Lösung unberücksichtigt. Wird jedoch der Dissoziationsgrad in Betracht gezogen, dann muß der übliche Faktor α , d. i. der dissoziierte Bruchteil eines Grammoleküles in Rechnung gezogen werden, und es ist zur Entscheidung der Frage, ob der dissoziierte oder der undissoziierte Teil des Kaliumpermanganats an der Reaktion hauptsächlich teilnimmt, die aktive Masse im ersten Falle gleich $\alpha(a - x)$, im zweiten Falle gleich $(1 - \alpha)(a - x)$ zu setzen. Mit Rücksicht auf die bedeutende Verdünnung, in welcher beide Körper, sowohl die Oxalsäure als auch das Kaliumpermanganat in Reaktion treten, kann die Voraussetzung getroffen werden, daß der Dissoziationsgrad α des Kaliumpermanganats konstant bleibt, wenn auch die Konzentration des Körpers mit dem Fortschritte der Reaktion sich ändert, daß somit α keine Funktion der Konzentration des Kaliumpermanganats ist. Unter dieser Voraussetzung wird die Konstante $k = k' \alpha$, bezw. $k'(1 - \alpha)$, (k' bedeutet eine neue Konstante), je nachdem die MnO_4^- -Ionen oder die nicht dissoziierten KMnO_4 -Moleküle in Betracht gezogen werden. Ein Vergleich der Mittelwerte, welche die Tabelle II und III liefern, lehrt, daß der Geschwindigkeitskoeffizient mit der Abnahme der ursprünglichen Konzentration der auf einander reagierenden Substanzen immerhin einige Tendenz zum Sinken aufweist. Diese Thatsache ist jedoch mit der Annahme: $k = k' \alpha$ nicht vereinbar, denn mit der Abnahme der Anfangskonzentration des Kaliumpermanganats müßte α steigen, da ja die Dissoziation der Elektrolyte mit der abnehmenden Konzentration im allgemeinen wächst. Vielmehr liefert die Annahme

$k = k'(1 - \alpha)$ eine entsprechende Erklärung für das Abnehmen des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der sinkenden Anfangskonzentration. Die bezeichnete Annahme bedeutet aber nichts anderes, als das an der Reaktion, wie sie zwischen dem Kaliumpermanganat und der Oxalsäure ohne Zusatz einer fremden Mineralsäure verläuft, hauptsächlich und vor allem die undissoziierte Quantität des Kaliumpermanganats sich beteiligt. Eine weitere Stütze würde diese Annahme durch den Umstand erlangen, das innerhalb dieser Reaktion, wie sie in Abwesenheit einer Mineralsäure verläuft und zur teilweisen Bildung von Oxalaten führt, die oxydative Wirkung des Kaliumpermanganats bei weitem zurückgedrängt erscheint, insofern man die totale Verbrennung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure ins Auge faßt. Und die Basis für die gesteigerte, oxydative Wirkung des Kaliumpermanganats ist ja die intensive Beteiligung von MnO_4^- -Ionen an dem Verlaufe der Reaktion.

Das Verhalten des Kaliumpermanganats gegenüber der Oxalsäure in Lösungen, welche keine freie Mineralsäure enthalten, zeigt somit einige Analogie mit dem Verhalten desselben Körpers gegenüber den Halogenwasserstoffverbindungen. Die bekannte, treffende Erklärung, welche KÜSTER¹ den bezüglichen Erscheinungen giebt, kann auch — mutatis mutandis — unserem Falle unterlegt werden. Das Anion des Kaliumpermanganats sendet bis zu einem gewissen Drucke Sauerstoffionen in die Lösung, welche nach folgenden Gleichungen entstehen:



(\cdot bedeutet negative Ladung, \cdot positive Ladung).

Wir haben es nun in der Hand, den Druck zu variieren, mit welchem die zweite² der beiden Reaktionen positive Elektrizitätsmengen entstehen läßt, indem wir die Konzentration der Sauerstoffionen: O'' in der Lösung variieren, und dies geschieht in der bekannten Weise einfach durch eine Änderung des Gehaltes der Lösung an Wasserstoffionen. Denn das Produkt $O'' \cdot H^+$ ist ja durch den Ioni-

¹ Vortrag, gehalten in der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Braunschweig 1897.

² Mit Rücksicht auf das alleinige Entstehen von löslichen Manganoxysalzen kommt für unsere Zwecke ja ausschliesslich nur die zweite Reaktion in Betracht.

sationsgrad des Wassers als Gröfse von konstantem, numerischem Werte gegeben. So wird es durchführbar, durch relativ grofse Konzentration der Wasserstoffionen, d. h. durch den Zusatz von freier Mineralsäure, den Druck der freien, positiven Elektrizität in der Kaliumpermanganatlösung zu erhöhen, somit die oxydierende Kraft des Kaliumpermanganats zu einer solchen Gröfse zu treiben, dafs es möglich wird, selbst den Chlorionen die negative Ladung unter Bildung von freiem Chlor zu entziehen, trotzdem diese negative Ladung in den Chlorionen bekanntlich recht fest gehalten erscheint. Die Oxalsäure ist ihrerseits in die Ionen $C_2O_4^{2-}$ und $2H^+$ dissoziiert, und das Kaliumpermanganat spielt nun gegenüber dem Anion die analoge Rolle wie gegenüber dem Chlorion, indem es bei geringerer Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung des Reaktionsgemisches, durch seinen Zerfall dem $C_2O_4^{2-}$ -Ion nur einen Teil der negativen Ladung unter Bildung von $2CO_2$ zu entziehen vermag, so dafs die Bildung von dissoziierten Salzen der Oxalsäure auf der Hand liegt, und ebenso der nur teilweise Zerfall der Oxalsäure in Kohlensäure und Wasser seine theoretische Deutung findet.

Aus dem Laboratorium des Professor Dr. J. Habermann an der k. deutschen technischen Hochschule in Brünn.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1902.

Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen.

3. Mitteilung:

Die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber.¹

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Mit 3 Figuren im Text.

Schon vor längerer Zeit haben wir gefunden,² daß bei der Fällung gemischter Halogensalzlösungen mit Silberionen isomorphe gemischte Halogensilberniederschläge auftreten, die mit der überstehenden Lösung im Gleichgewicht stehen. In Berührung mit diesen Systemen nehmen Silberelektroden Potentiale an, die von der mit der Zusammensetzung wechselnden Löslichkeit der Niederschläge abhängig sind. In den bisher untersuchten Fällen war das Verhältnis der verschiedenen Halogene im Niederschlage und in der Lösung stets ein sehr verschiedenes, es war deshalb in Aussicht genommen, auch einen Fall zu untersuchen, wo Niederschläge und Lösungen die Halogene oder halogenähnlichen Komplexe in möglichst gleichem Verhältnis enthielten. Das Eintreten dieses Falles war am ehesten da zu erwarten, wo die beiden reinen Silbersalze möglichst gleiche Löslichkeit besitzen, wir wählten deshalb Rhodansilber- und Bromsilber-Mischungen als Gegenstand der Untersuchung.

Über einige Resultate dieser Arbeit hat der eine von uns bereits auf der Versammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Zürich 1900 berichtet. Die damals mitgeteilten Ergebnisse³ hatten genügt, um zu erkennen, daß in der That ein

¹ 1. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* 19, 81—96; 2. Mitteilung (unter anderem Titel) ebendas. 24, 1—64.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 81—96; 23, 25—27; 24, 1—64.

³ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 305.

neuer Fall gemischter Depolarisatoren vorlag; die erhaltenen Werte bedurften jedoch noch einer quantitativen Nachprüfung, weil die Analysenmethode noch nicht die wünschenswerte Sicherheit bot. Diese abschließende Untersuchung wurde nun aber teils durch Gründe rein äußerer Natur, teils durch neue, unerwartete, hauptsächlich analytische Schwierigkeiten lange hingezogen und konnte erst vor kurzem beendet werden. Die nach der neuen Methode gefundenen Werte stimmen übrigens in sehr befriedigender Weise mit den früher ermittelten überein.

Ein orientierender Vorversuch hatte ergeben, daß die elektromotorische Kraft der Kette



sehr klein war. Bei genauer Messung ergab sie sich zu 15 Millivolt, entsprechend einem Verhältnis der Löslichkeiten von etwa $1 : 1\frac{1}{2}$.

Mit großen Schwierigkeiten war der analytische Teil der Arbeit, die genaue Ermittlung der Zusammensetzung der gemischten Bromsilber-Rhodansilberniederschläge, verbunden. Ehe ein gangbarer Weg aufgefunden wurde, mußte eine beträchtliche Anzahl von Methoden versucht werden, welche vielleicht allgemeineres analytisches Interesse bieten und deshalb an anderer Stelle etwas ausführlicher wiedergegeben werden sollen. Man kann die Analyse gemischter Bromsilber-Rhodansilberniederschläge augenscheinlich auf sehr vielerlei Weise in Angriff nehmen. Nachdem wir 136 unabhängige quantitative Analysen auf das sorgfältigste durchgeführt hatten, entschieden wir uns für die Methode der Überführung der Brom-Rhodansilbermischung in Chlorid, welche bei Innehaltung gewisser Bedingungen genau richtige und durchaus zuverlässige Resultate giebt.

Es war zunächst als eine der Grundlagen der Methode zu untersuchen, ob sich Rhodansilber glatt in Chlorsilber überführen läßt. Zu diesem Zwecke wurde Rhodansilber bei 115° zur Konstanz getrocknet und darauf im Rosé'schen Tiegel bei mäßiger Hitze der Einwirkung eines Chlorstromes ausgesetzt. Anfangs ist mit ganz niedrig gedrehten (1 cm) Sparbrennerflammen anzuheizen, erst wenn die Umwandlung in Chlorsilber größtenteils erfolgt ist, wird höher erhitzt, bis alles Chlorsilber eben geschmolzen ist. In geschmolzenem Zustande wird es dann noch einige Zeit bis zur Gewichtskonstanz mit Chlor behandelt.

Bei Beginn der Chloreinwirkung entweichen aus dem Tiegel

ämpfe von Chlorschwefel und Schwefel; letzterer verbrennt ge-
henlich mit sichtbarer Flamme.

Wird gleich von Anfang an zu hoch erhitzt, so wird das Rho-
nsilber oberflächlich schwarzbraun, die Einwirkung des Chlors
t dann sehr langsam vor sich und das Gewicht bleibt dauernd
hoch.

Wenn das Chlorsilber am Schlusse der Überführung nur wenig
er den Schmelzpunkt erhitzt wird, so bleibt sein Gewicht auch
i stundenlangem Erhitzen konstant, während bei zu hohem Er-
zen Verluste eintreten. Bei richtiger Regulierung der Flammen-
he, die bei einiger Übung leicht zu erreichen ist, giebt die Methode
denkbar genauesten Resultate.

Nach obiger Vorschrift mit Chlor behandelt, lieferten

1. 0.3978 g AgCNS 0.3434 statt 0.3435 g AgCl;
2. 0.5447 g AgCNS 0.4706 „ 0.4704 g AgCl;
3. 0.4645 g AgCNS 0.4008 „ 0.4011 g AgCl;
4. 1.0058 g AgCNS 0.8683 „ 0.8686 g AgCl;
5. 1.0166 g AgCNS 0.8779 „ 0.8779 g AgCl;
6. 1.0014 g AgCNS 0.8647 „ 0.8648 g AgCl;
7. 1.0548 g AgCNS 0.8049 „ 0.8051 g AgCl;
8. 0.5078 g AgBr + 0.4952 g AgCNS 0.8151 g statt
0.8151 g AgCl.

Die Umwandlung läßt sich in einigen Stunden zu Ende führen.
e Abweichungen betragen, wie die Beleganalysen zeigen, nicht
ehr als 0.0003 g, liegen demnach durchschnittlich innerhalb der
ägefehler. Eine so grofse Genauigkeit ist aber auch für die
lirekte Analyse der Rhodansilber-Bromsilber-Gemische erforderlich,
il die Molekulargewichte (166.04 und 187.984) nur verhältnis-
fsig wenig verschieden sind.

Wird mit g das Gewicht des Gemisches, mit g' das des daraus
altenen Chlorsilbers bezeichnet, so ist der Gehalt an Rhodan-
ber in Prozenten

$$= -759.9 + 995.8 \frac{g'}{g}.^1$$

Es macht also bei 1 g Substanz eine Differenz von 0.0001 g
von 0.1 % aus.

¹ Vergl. F. W. KÜSTER, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker,
Auf., S. 58.

Zur Erzeugung der Niederschläge wurden benutzt: 1.000 *n* Bromkaliumlösung; 0.9983 *n* Rhodankaliumlösung; 0.0999 *n* Silbernitrat und 0.1 *n* Schwefelsäure. Die Niederschläge wurden in der Regel so hergestellt, daß zu den fertig gemischten, schwach sauren Alkalisalzlösungen das Silbernitrat unter Rühren zuzufliessen gelassen wurde. In anderen Fällen wurde auch erst die reine Bromkaliumlösung mit Silbernitrat gefällt und nachträglich Rhodankalium zugesetzt, oder umgekehrt zum fertig gefällten Rhodansilber wurde Bromkalium hinzugefügt. Derartige Abänderungen sind natürlich für die Beurteilung der Gleichgewichtszustände sehr wichtig. Bei den Parallelversuchen 5¹, 5² und 5³ einerseits ist ebenso wie bei den Parallelversuchen 6¹ und 6² andererseits die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Lösungen vermischt wurden, durch die Reihenfolge der Buchstaben a, b und c wiedergegeben (vgl. die Tabelle I). Die Versuchstemperatur war 25°, zu ihrer Innehaltung wurde im OSTWALD'schen Thermostaten gearbeitet.

Die Niederschläge wurden nach der Fällung in der Flüssigkeit, deren Volum immer 1000 ccm war, durch einen stark arbeitenden Rührer (HEINRICH'scher Heißluftmotor) dauernd suspendiert erhalten, bis die Potentiale von in der Lösung stehenden Silberelektroden längere Zeit konstant blieben, was nach durchschnittlich 12 Stunden der Fall war. Zur Ausführung der Analyse wurde dann die Lösung vom Niederschlage möglichst quantitativ abgossen und letzterer nach mehrmaligem Dekantieren mit kaltem und zweimaligem Auskochen mit heißem Wasser abfiltriert, bei 115° mindestens 6 Stunden lang getrocknet, vom Filter abgeschüttet und wie oben angegeben im Chlorstrome erhitzt. Die Mengenverhältnisse der zu mischenden Lösungen waren auch hier wieder so gewählt, daß der Elektrolyt nach erfolgter Fällung in Bezug auf die Summe Rhodankalium + Bromkalium 0.1 normal war.

Die Zusammensetzung der Lösungen und der aus ihnen ausfallenden Niederschläge zeigt die nebenstehende Tabelle.

(S. Tabelle I, S. 133.)

In der Spalte 7 ist die Zusammensetzung der ausgefallenen Niederschläge verzeichnet, während aus den Zahlen der Spalte 8 das Verhältnis von Bromkalium zu Rhodankalium in der überstehenden Lösung zu ersehen ist.

Wenn man die Versuche überblickt, so fällt zunächst auf, daß die drei mit gleichen Mengen der verschiedenen Lösungen aus-

Tabelle I.
Fraktionierte Fällung gemischter Rhodanid- und Bromid-
lösungen mit Silbernitrat.

1 Nr.	Zusammensetzung der Lösungen					Ndschlg.	Lösung
	2 H ₂ O ccm	3 0.1 n H ₂ SO ₄ ccm	4 n KCNS ccm	5 n KBr ccm	6 0.1 n AgNO ₃ ccm	7 Mol.-Proz. AgBr	8 Mol.-Proz. KBr
1	785	5	110	0	100	0.0	0.0
2	785	5	100	10	100	1.2	9.9
3	785	5	80	30	100	2.5	29.7
4	785	5	75	35	100	15.2	33.5
5 ¹	785	5	70 ^b	40 ^c	100 ^a	63.3	33.7
5 ²	785	5	70 ^a	40 ^b	100 ^c	70.7	32.9
5 ³	785	5	70 ^c	40 ^b	100 ^a	77.2	32.3
6 ¹	785	5	60 ^b	50 ^c	100 ^a	91.0	40.9
6 ²	785	5	60 ^a	50 ^b	100 ^c	97.0	40.3
7	785	5	55	55	100	97.9	45.2
8	785	5	30	80	100	99.4	70.1
9	785	5	0	110	100	100.0	100.0

geführten Versuche 5¹, 5² und 5³ verschiedene Niederschläge ergeben haben, daß es also von Einfluß ist, in welcher Reihenfolge die Stoffe zusammengegeben werden. Es kann sich demnach hier trotz der Länge der Einwirkung der Lösungen auf die Niederschläge noch nicht um endgültige Gleichgewichte handeln. Analoges gilt für die Versuche 6¹ und 6². Den Grund für die Langsamkeit der Umsetzung werden wir weiter unten kennen lernen. Mit Hilfe der Potentiale war hier übrigens nicht zu erkennen gewesen, daß die Gleichgewichte noch nicht erreicht waren, da die überstehenden Lösungen bei den Versuchen unter 5 fast ebenso unter sich gleich waren, wie bei den unter 6.

Trägt man die Zahlen der Spalte 7 als Abszissen und die der Spalte 8 als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, wie es in beistehender Fig. 1 geschehen ist, so überblickt man den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Lösung und des Niederschlages am besten. Ein Blick auf die Figur lehrt, daß Bromsilber und Rhodansilber Stoffe sind, die sich gegenseitig nur begrenzt mischen, die Mischungsreihe weist eine sehr lange Lücke auf. Setzt man dem Rhodansilber steigende Mengen Bromsilber

zu, so wird letzteres nur bis zum Betrage von wenigen Prozenten von ersterem gelöst, so daß ein einheitlicher Bodenkörper entsteht. Mehr als etwa 3% Bromsilber vermag das Rhodansilber nicht aufzunehmen, bei Zusatz von mehr Bromsilber entsteht neben der gesättigten Lösung von Bromsilber in Rhodansilber als zweiter Bodenkörper eine gesättigte Lösung von Rhodansilber in Bromsilber. Bei steigendem Bromsilbergehalt verschiebt sich nur das Mengenverhältnis der beiden als Bodenkörper auftretenden gesättigten

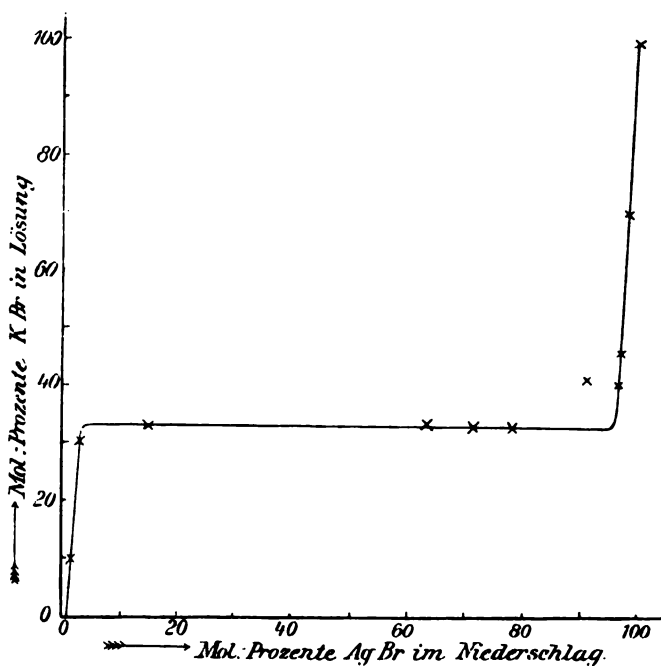


Fig. 1.

Lösungen zu einander, die Kurve bleibt horizontal, bis die eine Lösung verschwindet und die andere weiterhin ungesättigt wird, worauf die Kurve steil emporsteigt. Es ist wohl nicht nötig, auf diese bekannten Verhältnisse näher einzugehen.

Es wird nun auch sofort klar, warum namentlich die Parallelversuche unter 5 dem endgültigen Gleichgewicht so außerordentlich langsam zustreben, obwohl die Bodenkörper als Ganzes betrachtet sehr verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Nehmen wir an, was sicher nahe zutrifft, daß die Lösung beim Gleichgewicht 32.9 Mol.-Proz. Bromkalium enthalte, daß also bei Versuch 5² das

Gleichgewicht erreicht sei. Die Zusammensetzung der Lösungen von 5¹ und 5² (auch 4 wird noch hierher gerechnet werden müssen) weicht dann nur sehr wenig von der Gleichgewichtszusammensetzung ab. Die Bodenkörper bestehen trotz ihrer sehr verschiedenen Gesamtzusammensetzung doch aus denselben zwei gegenseitig gesättigten Iodmischungen. Diese stehen unter einander und mit der Gleichgewichtslösung im Gleichgewicht, ihr gegenseitiges Mengenverhältnis ist ohne Einfluss auf das Gleichgewicht. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Endzustand angestrebt wird, kann deshalb außerordentlich klein sein. Die Zusammensetzung des Niederschlages kann, nachdem das Gleichgewicht praktisch erreicht ist, augenscheinlich umsomehr variieren, je kleiner die Menge des in den Niederschlag übergegangenen Halogensilbers¹ im Vergleich zur Menge des gelöst bleibenden Halogens¹ ist. Je mehr die erstere gegen die letztere verschwindet, um so größer wird auch der Unterschied in der Gesamtzusammensetzung des Niederschlages sein können, der durch verschiedene Reihenfolge in der Anwendung der Fällungsmittel hervorgerufen wird.

Es schien nun weiterhin interessant, die Löslichkeiten der erhaltenen Niederschläge im Zusammenhang mit ihren Zusammensetzungen zu untersuchen. Als Mittel zur Bestimmung der Löslichkeiten wurde auch hier, wie in den beiden schon früher untersuchten Fällen (l. c.) die Potentialmessung benutzt. Gemessen wurde wie üblich gegen die Normalelektrode, Hg | HgCl in *n*-KCl, die durch ein Zwischengefäß und einen Heber, beide mit normaler Salpeterlösung erfüllt, mit den Versuchslösungen in leitender Verbindung stand. Die Messmethode war die schon früher angewendete.² Als Elektroden dienten Silberdrähte, die in einer Kaliumsilbercyanidlösung versilbert und dann noch mehrere Stunden lang in 0.1 *n* Silbernitratlösung stehen gelassen wurden.

Die gemessenen Potentiale zeigten in vielen Fällen eine große, oft Tage lang anhaltende Konstanz, innerhalb einiger Zehntelmillivolt, meist aber schloß sich an eine kürzere oder längere Zeit andauernde Konstanz eine kontinuierliche, bei langer Beobachtung zu ganz auffälligen Werten führende Veränderung in dem Sinne, daß die Konzentration der Silberionen langsam zunahm. Eine Veränderung von Bodenkörper oder Elektrolyt war hierbei ausgeschlossen,

¹ Der Kürze halber ist das Rhodan hier mit zu den Halogenen gerechnet.

² *Z. anorg. Chem.* 24, 4.

da neue Elektroden gleich nach dem Einsetzen immer wieder die Anfangswerte zeigten.

Die nachfolgende Tabelle II giebt eine Zusammenstellung der gemessenen elektromotorischen Kräfte E und der unter Zugrundelegung eines absoluten Potentials der Normalelektrode von -0.5 Volt daraus sich ergebenden Potentiale π .

Tabelle II.

Potential von Silberelektroden in gemischten Bromkalium-Rhodankaliumlösungen.

1 Nr.	2 Ndschlg. Mol.-Proz. AgBr	3 Lösung Mol.-Proz. KBr	4 E Milli- volt	5 π Milli- volt	6 $[Ag] \cdot 10^{12}$ in Lösung	7 $[Ag] \cdot [Br]$ mal 10^{14}	8 Löslich- keit mal 1
1	0.0	0.0	122	-438	13.6	0.0	10.8
2	1.2	9.9	120	-440	14.6	12.5	11.2
3	2.5	29.7	115	-445	17.8	45.4	12.4
4	15.2	33.5	112	-448	19.9	57.3	13.1
5 ¹	63.3	33.7	113	-447	19.2	55.5	12.8
5 ²	70.0	32.9	113	-447	19.2	54.3	12.8
5 ³	77.2	32.3	113	-447	19.2	53.3	12.8
6 ¹	91.0	40.9	115	-445	17.8	62.5	12.4
6 ²	97.0	40.3	118	-442	15.8	54.8	11.7
7	97.9	45.2	119	-441	15.2	59.0	11.4
8	99.4	70.1	131	-429	9.57	57.7	9.07
9	100.0	100.0	137	-423	7.59	65.3	8.08

Zur graphischen Darstellung der Messungsergebnisse trägt man die Molekularprocente Bromsilber im Niederschlage (Spalte 2) als Abszissen, die Potentiale (Spalte 5) als Ordinaten ein und erhält so die nachfolgende Figur 2.

Aus den gemessenen Potentialen läßt sich nun in bekannter Weise die Konzentration der Silberionen in den fraglichen Lösungen berechnen. Als Ausgangspunkt für die Berechnung sollte die bestehende Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser dienen. Dieselbe ist¹ gleich $8.08 \cdot 10^{-7}$, das Löslichkeitsprodukt des Bromsilbers ist also $8.08^2 \cdot 10^{-14}$. Im Elektrolyten des Versuches Nr. 9 ist die Bromkaliumkonzentration 0.1, und da das Salz zu 86% ionisiert ist.²

¹ Z. anorg. Chem. 24, 54.

² NERNST, Theoret. Chemie (1898), S. 351.

ist die Konzentration der Bromionen $[\text{Br}'] = 0.086$.¹ Da nun $[\text{Ag}'] \cdot [\text{Br}'] = 8.08^2 \cdot 10^{-14}$ ist, so ist in Lösung 9 $[\text{Ag}'] = 8.08^2 \cdot 10^{-14} : 86 = 7.6 \cdot 10^{-12}$. Diese Zahl ist in Spalte 6 der Tabelle II eingetragen. Mit Hilfe der NERNST'schen Formel für Konzentrations-² ist es nun leicht, die Silberionenkonzentrationen für die anderen Lösungen zu berechnen. So zeigt z. B. eine Silberelektrode

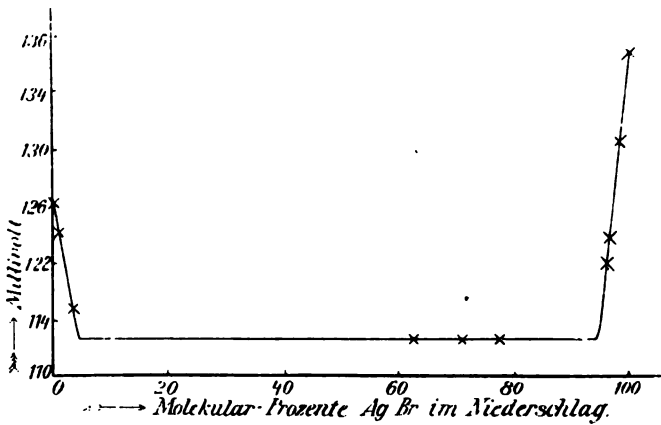


Fig. 2.

der ersten Lösung gegen eine solche in der 9. Lösung einen Potentialunterschied von $137 - 122 = 15$ Millivolt oder 0.015 Volt, welches ist nach der NERNST'schen Formel:

$$-0.015 = 0.0002 T \log \frac{7.6 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}']},$$

in $[\text{Ag}']$ die Konzentration der Silberionen in der ersten Lösung substituiert. Also ist

$$\log [\text{Ag}'] = \log 7.6 \cdot 10^{-12} + \frac{0.015}{0.0002 \cdot 298} = 13.6 \cdot 10^{-12}$$

Analog sind die Silberionenkonzentrationen für die anderen Lösungen berechnet und in die Spalte 6 eingetragen.

Lehrreich ist es nun, diese Silberionenkonzentrationen zu multiplizieren mit den Bromionenkonzentrationen, die sich ohne weiteres der Zusammensetzung der Lösung ergeben, wenn man berücksicht-

¹ Es ist üblich geworden, Konzentrationen durch eckige Klammern auszuzeichnen.

² NERNST, Theor. Chemie (1898), S. 686.

sichtigt, daß der binäre, 0.1 normale Elektrolyt zu 86% ionisiert ist. Diese Produkte erweisen sich alle kleiner als $65.3 \cdot 10^{-14}$, das Löslichkeitsprodukt des Bromsilbers. Hieraus geht hervor, daß die Niederschläge 2—8 nicht etwa als einen Bestandteil reines Bromsilber enthalten, weil sonst überall für das Produkt $[Ag^+][Br^-]$ der Wert $65.3 \cdot 10^{-14}$ auftreten müßte. Die Löslichkeit des Bromsilbers ist vielmehr in all diesen Niederschlägen vermindert durch isomorphe Beimengung von Rhodansilber.

Schon oben wurde aus den Zahlen der Tabelle II der Schluss gezogen, daß nur die Bodenkörper der Versuche 1—3 und 6

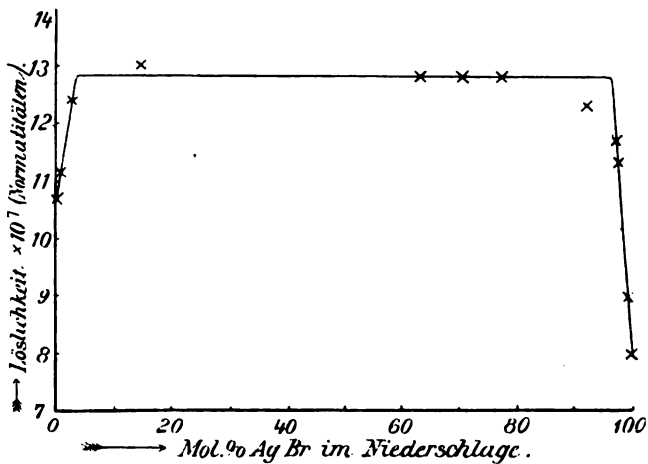


Fig. 3. Löslichkeit der Mischungen von Rhodansilber und Bromsilber.

einheitlich seien, nämlich Lösungen von Bromsilber in Rhodansilber bzw. Lösungen von Rhodansilber in Bromsilber. Die Bodenkörper der 4 Versuche 4—5³ hingegen sind Gemische der gesättigten gegenseitigen Lösungen beider Stoffe. Dieser Schluss findet hier seine vollkommene Bestätigung, denn die zuletzt genannten 4 Bodenkörper zeigen die von der Theorie geforderte konstante Löslichkeit, wie aus den Zahlen der Spalte 6 zu entnehmen ist. Weiter wurden noch die Löslichkeiten der verschiedenen Bodenkörper berechnet und, mit 10^7 multipliziert, in Spalte 8 eingetragen und in Figur 3 graphisch dargestellt. Sie ergeben sich als die Quadratwurzeln aus den Produkten der Silberionenkonzentration (verzeichnet in Spalte 6) mit der überall gleichen Anionenkonzentration ($0.1 \cdot 0.86$). Das Rhodansilber ist hiernach um etwa 30% löslicher als das Bromsilber, jedoch nur etwa $\frac{3}{10}$ so löslich als Chlorsilber, dessen Löslichkeit

$1.41 \cdot 10^{-5}$ ist.¹ Diese Verhältnisse spielen bekanntlich eine wichtige Rolle bei der Titration der Halogene mit Silber und Rhodan nach VOLHARD, sie erklären, warum sich so Brom mit weit schärferem Umschlage titrieren läßt, als Chlor.

Aus den Zahlen der Spalte 8 in Tabelle II folgt weiter, daß sowohl Bromsilber als auch Rhodansilber durch Aufnahme des anderen Stoffes isomorphe Mischungen bezw. Lösungen geben, die löslicher sind, als die reinen, als Lösungsmittel fungierenden Hauptkomponenten der Mischungen. Die größten Löslichkeiten weisen die wechselseitig gesättigten Mischungen auf. —

Als Hauptresultat vorstehender Untersuchung kann angegeben werden: Bei der Fällung gemischter Lösungen wechselnder Zusammensetzung von Rhodaniden und Bromiden mit Silberlösungen treten stets isomorphe Mischungen (bezw. feste Lösungen) von Rhodansilber und Bromsilber auf. Diese Mischungen bilden eine unvollständige Mischungsreihe mit etwa 0—3 und 90—100 Mol.-Proz. Bromsilber. Niederschläge zwischenliegender Zusammensetzung sind Gemische der wechselseitig gesättigten Endmischungen. Die Löslichkeit des Rhodansilbers ist $1.08 \cdot 10^{-6}$ (Löslichkeit des Chlorsilbers $1.41 \cdot 10^{-5}$; des Bromsilbers $8.08 \cdot 10^{-7}$).

¹ *Z. anorg. Chem.* 24, 57.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Oktober 1902.

Bei der Redaktion eingegangen 30. Oktober 1902.

Über die Umwandlung polymorpher Substanzen.

Von

JULIUS MEYER.

Einige chemische Individuen treten in verschiedenen Krystallformen auf, eine Erscheinung, welche mit Sicherheit wohl zuerst von MITSCHERLICH¹ beobachtet und Polymorphismus genannt worden ist. Polymorphe Modifikationen vermögen sich in einander umzuwandeln, und es ist unter den gleichen Bedingungen nur eine Form die beständigste, so daß sich diese aus der oder den labilen Formen bildet, wenn auch häufig mit minimaler Geschwindigkeit.² Geht die eine Modifikation unter normalen Verhältnissen bei allen Temperaturen in die andere über, so spricht man von Monotropie. Kann aber die Umwandlung bei einer anderen Temperatur rückgängig gemacht werden, so liegt Enantiotropie vor, Begriffe, welche von O. LEHMANN³ in die Wissenschaft eingeführt worden sind. Schwefel ist z. B. enantiotrop. Denn oberhalb 95.6° verwandelt sich der rhombische Schwefel in monoklinen, während unterhalb dieser Temperatur sich umgekehrt die rhombische Modifikation aus der monoklinen bildet.

Betrachten wir nun die Löslichkeitsverhältnisse polymorpher Modifikationen, so zeigt sich, daß die unbeständigere Form stets löslicher sein muß als die stabilere.⁴ Dieses Ergebnis wurde z. B. von VAN'T HOFF⁵ am Magnesiumchlorid experimentell bestätigt. Bei enantiotropen Substanzen muß sich die Löslichkeitsdifferenz zwischen

¹ E. MITSCHERLICH, Abhandlung d. Akad. Stockholm 1 (1821); *Ann. chim. phys.* 19 (1821), 407.

² VAN'T HOFF, Vorlesg. II, S. 125 ff.

³ O. LEHMANN, Molekularphysik 1888, I, S. 119.

⁴ W. NERNST, Theoret. Chemie, 2. Aufl., S. 97.

⁵ VAN'T HOFF und MEYERHOFFER, *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 87.

beiden Modifikationen mit der Annäherung der Temperatur an Umwandlungspunkt vermindern, da hier die Löslichkeit beider gleich wird. Denn bei der Umwandlungstemperatur wechselt Reaktion die Richtung. Die ursprünglich stabile Form wird metastabilen und ihre Löslichkeit demgemäß gröfser als die der stabilen Modifikation. Sehr übersichtlich ergeben sich die Verhältnisse aus den sogenannten Löslichkeitskurven, welche für polymorphe Modifikationen im Umwandlungspunkte schneiden.

Die Umwandlung ist nun bekanntlich mit einer gröfseren oder geringeren Energieänderung verbunden und zwar so, dafs beim Übergehen in die stabilere Form stets Wärme frei wird. Diese Umwandlungswärme ist bei verschiedenen Substanzen gemessen worden, so BELLATI und ROMANESE¹ beim Ammoniumnitrat und beim Kaliumnitrat, von MALLARD² und KRÖKER³ beim Boracit, von FAVRE SILBERMANN⁴ und von LE CHATELIER⁵ beim Calciumkarbonat, FAVRE und SILBERMANN,⁶ von THOMSEN⁷ und von MITSCHERLICH⁸ Schwefel. Jedoch stimmen bei dieser Substanz die Werte nicht überein. Bei der Umwandlung eines Mols werden nämlich FAVRE und SILBERMANN 23 K, nach THOMSEN 6.4 K und nach MITSCHERLICH 72.1 K erhalten.

Nun steht bekanntlich die Löslichkeit einer Substanz in Beziehung zu seiner Lösungswärme,⁹ wie sich aus folgender Formel für univalenten Nichtelektrolyten, wie es der Schwefel ja ist, ergibt (nach VAN'T HOFF):

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{Q}{2T^2}$$

Hier ist $\ln C$ der natürliche Logarithmus der Konzentration und Q die Lösungswärme in Bezug auf ein Molekulargewicht gelöster Substanz. Die Gültigkeit der Formel erstreckt sich nur auf verdünnte Lösungen. Die Lösungswärmen polymorpher Modifikationen sind verschieden und zwar ist, wie sich leicht ergibt, ihre Differenz

¹ BELLATI und ROMANESE, *Nuovo Cimento* [3] 21 (1887), 5 u. f.

² KRÖKER, *N. Jahrb. Mineral.* 2 (1892), 125.

³ MALLARD, *Bull. soc. min. Fr.* 5, 216; 6, 122.

⁴ FAVRE und SILBERMANN, *Ann. chim. phys.* [3] 37, 434.

⁵ LE CHATELIER, *Compt. rend.* 116, 390.

⁶ FAVRE und SILBERMANN, *Ann. chim. phys.* [3] 34, 443.

⁷ THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* II, S. 247.

⁸ MITSCHERLICH, *P. A.* 88, 328.

⁹ PLANCK, *Thermodynamik*, S. 228 ff.; VAN'T HOFF, *Vorlesg.* I, 28; II, 129.

gleich der Umwandlungswärme. Hierdurch sind wir aber in die Möglichkeit versetzt, zwischen der Umwandlungswärme und den Löslichkeiten von polymorphen Modifikationen eine Beziehung abzuleiten. Es seien die Löslichkeiten bezw. die Konzentrationen der beiden polymorphen Formen durch C_a und C_b gegeben, ihre Lösungswärmen durch Q_a und Q_b , so daß $Q_a - Q_b = Q$, gleich ihrer Umwandlungswärme ist. Durch Einsetzen dieser Werte in die obige Gleichung und durch Subtraktion erhalten wird dann

$$\frac{d \ln C_a}{dT} - \frac{d \ln C_b}{dT} = \frac{Q_a}{2T^2} - \frac{Q_b}{2T^2} .$$

$$\frac{d \ln \left(\frac{C_a}{C_b} \right)}{dT} = \frac{Q}{2T^2} .$$

Durch Integration entsteht hieraus

$$\ln \left(\frac{C_a}{C_b} \right) = \int \frac{Q}{2T^2} dT + K.$$

Der Wert für die Konstante ergibt sich daraus, daß bei **der** Umwandlungstemperatur ϑ die Konzentrationen gleich werden, **zu**

$$K = \frac{Q}{2\vartheta} .$$

Integrieren wir aber über ϑ und T , dann wird

$$\ln \frac{C_a}{C_b} = \int_T^\vartheta \frac{Q}{2T^2} dT = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{I}$$

Dieser Ausdruck ist ein Analogon zur KIRCHHOFF'schen Formel für die Wärmetönung bei der Auflösung eines Salzes bis zur Sättigung:

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{p}{p_0} \right) = \frac{m\lambda}{2T^2} \quad (\text{vergl. PLANCK, Thermodyn. 181.})$$

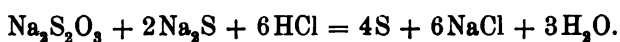
Wenden wir die oben gemachte Betrachtungsweise auf diese Formel an bezüglich der Dampftensionen der beiden polymorphen Modifikationen, so erhalten wir wie vorhin

$$\ln \left(\frac{p_a}{p_b} \right) = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{II.}$$

Demnach muß das Verhältnis der Konzentrationen einer Lösung und der Dampftensionen für die beiden Formen dasselbe sein. Ferner sieht sich, daß bei konstanter Temperatur auch die rechte Seite beider Gleichungen I und II konstant wird, daß in diesem Falle auch das Verhältnis der Tensionen und Konzentrationen konstant wird, und zwar ist die Konstanz vom Lösungsmittel unabhängig. Die Umwandlungstemperatur ist analog der Schmelztemperatur vom Drucke abhängig, so daß man durch Variieren des Druckes monotrope Substanzen in enantiotrope verwandeln kann. In der Beziehung zwischen Druck und Umwandlungstemperatur ist weiter, daß auch das Verhältnis der Löslichkeiten vom Drucke, und auch nur in sehr geringem Grade, abhängig ist.

Um diese thermodynamisch abgeleiteten Beziehungen experimentell zu prüfen, habe ich das Verhalten des monoklinen und des rhombischen Schwefels in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Denn der Schwefel kann gleichmäßig leicht in diesen beiden Modifikationen erhalten werden, und er wandelt sich nur mit mäßiger Geschwindigkeit um. Eine andere leicht zugängliche polymorphe Substanz, das Calciumcarbonat, welches in ähnlicher Weise untersucht worden ist,¹ konnte nicht benutzt werden, da der Umwandelungspunkt unbekannt wie denn dieser Körper wahrscheinlich monotrop ist.

Da der im Handel befindliche Schwefel stark verunreinigt ist durch Arsen, Cyan, organische Substanzen u. s. w., so stellte ich mir Ausgangsmaterial selbst her, indem ich entsprechende Mengen reinen umkrystallisierten Natriumthiosulfats und reinen Natriumsulfids (KAHLBAUM) auflöste und das Gemisch mit starker Salzsäure versetzte. Beim Erwärmen ballte sich der ausgeschiedene Schwefel wieder zusammen.



Die Farbe war eine schöne, reine, hellgelbe. Er wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und mehrmals mit reinem Wasser ausgetrocknet. Nach dem Trocknen war er vollständig geruchlos. Er wurde dann umgeschmolzen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Die größeren Schwefelkrystalle häufig etwas Schwefelkohlenstoff einschließend, wurden sie zerkleinert und im Vakuum einige Zeit abgedocknet.

¹ H. W. FOOTE, *Zeitschr. phys. Chem.* 33, 740.

Die thermodynamischen Resultate, welche ich oben abgeleitet habe, gelten nur für verdünnte Lösungen. Daher wandte ich als Lösungsmittel nur reines Benzol, Chloroform und wasserhaltigen Äther an. Denn unter den eingehaltenen Bedingungen beträgt das Löslichkeitsmaximum dann nur 1.8%. In einer ersten Bestimmungsserie wurden die Löslichkeiten des rhombischen Schwefels, also der stabileren Modifikation, in den drei Lösungsmitteln gemessen. Zu diesem Zwecke wurden je zwei Flaschen von 50 ccm Inhalt mit 2 g Schwefel beschickt und mit der Flüssigkeit gefüllt. Der Glasstöpsel wurde durch einen Kautschuküberzug gegen Wasser u. s. gedichtet. Dann wurden die beiden Flaschen in einem Thermostaten an einer rotierenden Welle befestigt und längere Zeit geschüttelt. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wurden aus jeder Flasche 14.96 ccm mittels einer Pipette herausgenommen und in kleinen Bechergläsern vorsichtig verdampft, so daß der gelöste Schwefel auskristallisierte. Damit keine suspendierten Schwefelteilchen in die Pipette mit hineingerieten, wurden die Flaschen vor jeder Bestimmung längere Zeit ruhig in den Thermostaten gehängt, um ein Sichsetzen des Ungelösten zu bewirken. Um dem Mittelwert ferner größere Sicherheit zu verleihen, wurde die eine Flasche mit ihrem Inhalte vor dem Rühren auf etwas höhere Temperatur erwärmt, damit der Gleichgewichtszustand auch durch Auskristallisieren, nicht allein durch Auflösen, erreicht wurde. Die erhaltenen Werte für die stabile Modifikation sind demnach als genau zu betrachten.

Die Zahlen geben an, wieviel Gramm Substanz in 100 ccm Lösungsmittel enthalten sind, und zwar bei 25.1° und bei 13.3°.

Tabelle I.

Zeit	Chloroform	Benzol	Äther
4 ^h	1.6524	1.8572	—
4 ^h	1.6549	1.8560	—
8 ^h	1.6544	1.8575	0.1805
8 ^h	1.6527	1.8541	0.1821
24 ^h	—	—	0.1798
	Mittel: 1.6536	1.8562	0.1808

Bei 13.3° ist die Löslichkeit etwas geringer. Wie man aber aus den Zahlen für Benzol- und Ätherlösung ersehen kann, hat sie ungefähr in demselben Verhältnis abgenommen.

Tabelle II.

Zeit	Chloroform	Benzol	Äther
4 ^b	1.2507	1.3243	0.1183
4 ^b	1.2498	1.3229	0.1198
8 ^b	1.2516	1.3253	0.1204
8 ^b	1.2511	1.3231	0.1201
Mittel:	1.2508	1.3239	0.1196

Um nun die Löslichkeit des labilen monoklinen Schwefels zu timmen, versuchte ich anfangs die gleiche Methode zu benutzen, der Abänderung, daß ich als Bodenkörper eben die labile difikation anwandte. Aber bald stellte sich die Vergeblichkeit ser Versuche heraus. Denn die monoklinen durchsichtigen Nadeln, che ich aus dem Schmelzflusse erhalten hatte, wurden durch das twährende Schütteln und unter dem Einflusse der Lösungsmittel rasch b und undurchsichtig. Sie waren einfach in rhombischen Schwefel gewandelt worden, wie sich auch aus der Identität der Löslich- tswerte mit den entsprechenden oben angeführten ergab. Da ser Weg also nicht zum Ziele führte, so schlug ich einen andern , auf dem ich allerdings die oben angestrebte Genauigkeit nicht angte. Nach W. MUTHMANN¹ erhält man nämlich aus Auflösungen t Schwefel in einigen Lösungsmitteln beim Erkalten oder Kon- trieren monoklinen Schwefel. Dieses Auftreten der labilen difikation vor der stabilen ergibt sich aus der OSTWALD'schen zel,² derzufolge „bei allen Vorgängen nicht gleich der beständigste stand erreicht wird, sondern der nächstliegende oder der unter t möglichen Zuständen wenigst beständige“.

Ich sättigte also das Lösungsmittel durch Erwärmen mit ge- anlichem rhombischen Schwefel, wozu wegen der Schwerlöslichkeit Substanz immer längeres Kochen erforderlich ist. Dann wurde Lösung schnell in einen reinen angewärmten Erlenmeyerkolben einfiltriert, verschlossen und ruhig in den Thermostaten gehängt. ch kürzerer oder längerer Zeit scheiden sich Krystalle ab und n kann leicht unterscheiden, ob es die monokline Form ist oder rhombische. Durch leichtes und ruhiges Drehen der Flaschen den nun die Konzentrationsunterschiede im Innern ausgeglichen,

¹ W. MUTHMANN, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 17 (1890), 337.

² OSTWALD, *Grundlinien* 1900, S. 215.

wobei es allerdings sehr häufig vorkommt, daß die labile undurchsichtig wird und sich umwandelt, was sich in kurze durch das ganze Haufwerk von Nadeln fortpflanzt. Wegen so leicht eintretenden Veränderlichkeit mußten ungefähr 8 Krystallisationen gemacht werden, um die nötigen brauchbaren zu erhalten. Hat nach einer gewissen Zeit die Krystallausscheidung aufgehört, dann ist die Lösung mit der labilen Modifikation gesättigt. Es wurden nun schnell 14.96 ccm herausgenommen, ihr Schwefelgehalt wurde wie oben bestimmt. Gewöhnlich geschieht sich schon ein kleiner Teil des Schwefels in der Pipette an, die gibt zu unliebsamen Verstopfungen der Mündung Anlaß. Die Pipette muß natürlich mit reinem Lösungsmittel ausgespült werden. Die Werte für die Löslichkeit, welche auf diese Weise erhalten worden sind, machen natürlich nicht Anspruch auf dieselbe Genauigkeit wie die vorigen. Immerhin sind sie aber dazu geeignet, die Beziehungen, welche uns die Thermodynamik oben geliefert hat, zu bestätigen, wie sich weiter unten zeigen wird.

Tabelle III.

Chloroform	Benzol	Äther
1.6628	1.8633	0.1812
1.6579	1.8651	0.1831
1.6615	1.8672	0.1807
1.6625	1.8668	0.1810
Mittel: 1.6612	1.8656	0.1815

Bei 13.3° ist die Löslichkeit natürlich wieder etwas geringer als hier bei 25.1°.

Tabelle IV.

Chloroform	Benzol	Äther
1.2568	1.3285	0.1183
1.2629	1.3297	0.1211
1.2635	1.3258	0.1204
1.2580	1.3277	0.1190
Mittel: 1.2603	1.3278	0.1197

Für das Verhältnis der Konzentrationen können wir sofort das Verhältnis der Löslichkeiten setzen. Aus der folgenden Tabelle

ersehen wir, daß der Quotient der Löslichkeiten $C_{rh} : C_m$ bei konstanter Temperatur eine Konstanz zeigt, die nur bei dem letzten Werte für 13.3° herausfällt.

Tabelle V.

Lösungsmittel	$C_{rh} : C_m$ bei 25.1°	$C_{rh} : C_m$ bei 13.3°
Chloroform . . .	0.9954	0.9925
Benzol	0.9949	0.9971
Äther	0.9961	0.9992

Die Werte, welche für Äther als Lösungsmittel erhalten worden sind, leiden wegen ihrer geringen Größe natürlich außerordentlich unter den Versuchsfehlern, so daß sie mit der entsprechenden Reserve zu betrachten sind. Immerhin ergibt sich aber, besonders bei $T = 298.1^\circ$, eine genügende Konstanz des Quotienten $\frac{C_{rh}}{C_m}$, während sie für $T = 286.3^\circ$ doch etwas zu wünschen übrig läßt.

Es bleibt nun noch übrig, die Beziehung zwischen den Löslichkeiten und der Umwandlungswärme zu prüfen. Den von MITSCHERLICH gefundenen Wert $2.27 \cdot 31.8 = 72.1 K$ will ich ausschließen, obwohl ihn H. ERDMANN in einem Lehrbuch der anorganischen Chemie angiebt, da er sich doch zu weit von den beiden anderen entfernt. In der ersten Kolumne der folgenden Tabelle ist die Temperatur in absoluter Zählung, in der zweiten der natürliche Logarithmus des Quotienten angegeben, in den beiden letzten der Wert $\frac{Q}{2} \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T} \right)$ für $Q = 6.4 K$ und für $Q = 23 K$.

Tabelle VI.

T	$\ln \frac{C_{rh}}{C_m}$	$\frac{Q}{2} \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T} \right)$	$\frac{Q}{2} \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T} \right)$
298.1°	-0.0046	-0.002053	-0.002496
298.1°	-0.0051	-0.002053	-0.002496
298.1°	-0.0039	-0.002053	-0.002496
286.3°	-0.0172	-0.007379	-0.008968
286.3°	-0.0066	-0.007379	-0.008968
286.3°	-0.0018	-0.007379	-0.008968

Die Übereinstimmung ist hier nicht so, wie sie zu erwarten war. Immerhin stimmen die Werte ihrer Größenordnung und ihrer Richtung nach überein. Die Abweichungen sind auf die nicht ganz einwandfreie Methode der Löslichkeitsbestimmung der labilen Modifikation zurückzuführen. Andererseits muß man aber noch beachten, in welchem Grade der natürliche Logarithmus durch einen Fehler des Quotienten $C_{rh} : C_m$ beeinflusst wird. Es ist nämlich z. B. $\ln 0.995 = -0.0051$. Ändert sich nun der Quotient um ca. 1%, so erhalten wir $\ln 0.985 = -0.0152$. Immerhin läßt aber die Tabelle die Richtigkeit der thermodynamischen Beziehungen zwischen Umwandlungswärme und Löslichkeit erkennen.

Die Resultate dieser Untersuchung sind:

1. Es ist experimentell nachgewiesen, daß monokliner Schwefel in Chloroform, in Benzol und in Äther löslicher ist wie der rhombische Schwefel.
2. Das Verhältnis der Löslichkeiten ist bei konstanter Temperatur konstant und unabhängig vom Lösungsmittel.
3. Der natürliche Logarithmus des Quotienten der Löslichkeit stimmt mit dem aus der Umwandlungswärme berechneten Werte angenähert überein.

Breslau, Chem. Institut der Univ., Oktober 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1902.

Über die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumsalze.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Vor kurzer Zeit habe ich die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Rhodanammonium studiert und dabei die beiden Ammoniakadditionsprodukte $\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{NH}_3$ und $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sowie das schön krystallisierte Ammoniumcadmiumrhodanid $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten.¹ Beim Studium der Reaktion zwischen Cadmiumhydroxyd und den Ammoniumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren, die ich hierauf herangezogen habe, bin ich zu Resultaten gelangt, die besonders mit Ergebnissen von EUGENE TASSILLY,² der einige Versuche in derselben Richtung gemacht hat, im Widerspruch stehen.

VON HAUER³ hat zuerst die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumchlorid studiert. Er fand, daß bei längerem Kochen der wässerigen Lösung des Ammonsalzes mit dem Hydroxyd letzteres sich in großen Mengen unter Entwicklung von Ammoniak löste. Das vom überschüssigen Hydroxyd befreite Filtrat ergab inconstante Gemenge der beiden Ammoniumcadmiumdoppelchloride, des Monosalzes $\text{CdCl}_2\text{NH}_4\text{Cl}^4$ und des Tetrasalzes $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$, während die späteren Anschüsse das schön krystallisierte Tetrasalz rein in großen Krystallen lieferten. ANDRÉ⁵ hat diese Angaben bestätigt gefunden, während TASSILLY⁶ aufser den Rhomboëdern

¹ GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2665—2669.

² E. TASSILLY, *Ann. chim. phys.* [7] 17 (1899), 107—111.

³ VON HAUER, *A. W.* 13 (1854), 449.

⁴ Die Formel des Salzes ist $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$, nicht $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (v. HAUER, TASSILLY); vergl. RIMBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30 (1897), 3073—3089.

⁵ ANDRÉ, *Compt. rend.* 104 (1887), 910, nicht WELLS (*Am. Chem. Journ.* 9, 304, wie fälschlich im Handbuch von DANMER angegeben ist.

⁶ TASSILLY, l. c.

des Tetrasalzes auch die Nadeln des Monochlorids erhalten hat. Über die Mengenverhältnisse, in welchen die beiden Verbindungen auftreten, giebt dieser Autor nichts an. Bei Wiederholung der Versuche beobachtete ich wie TASSILLY nach Entfernung des überschüssigen Hydroxyds zuerst die Bildung eines Ammoniakadditionsproduktes, welches sich aus der siedend heifs filtrierten Lösung sofort abschied. Es wurde jedoch hier niemals die reine Verbindung $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, sondern ein Gemenge dieses Körpers mit den Ammoniumdoppelchloriden erhalten.

Der zweite Anschufs brachte ein Gemenge von Nadeln und rhomboëdrischen Krystallen, die aus wenig Wasser umkrystallisiert werden. Auf diese Weise wurde eine geringe zur Analyse ausreichende Menge der charakteristischen Nadeln des Monochlorids rein erhalten. Es wurde nur eine Cadmiumbestimmung durch Überführung der Verbindung in Cadmiumsulfat ausgeführt.

$$S = 0.4410 \text{ g } \text{CdSO}_4 = 0.3050 \text{ g.}$$

Für $\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$: Cd berechnet 47.32 %, gefunden 46.95 %.

Diese Bestimmung bestätigt die gut begründete Formel des Monosalzes $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$, also wasserfrei.¹ Die weiteren Anschüsse brachten das Tetrasalz in schönen grossen Krystallen und in grossen Mengen, frei von Monosalz.

$$S = 0.5456 \text{ g } \text{CdSO}_4 = 0.2836 \text{ g.}$$

Für $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$: Cd berechnet 28.21 %, gefunden 28.02 %.

Die Krystalle sind nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisierbar, wie TASSILLY angiebt, sondern, wie RIMBACH² fand und wie ich bestätigen kann, werden teilweise unter Abspaltung von Ammoniumchlorid (3 Mol) und Bildung des Monosalzes (1 Mol) zersetzt.

Die letzten Anschüsse enthalten im wesentlichen Ammoniumchlorid, welche Thatsache mit der Beobachtung RIMBACH's übereinstimmt, das das Tetrasalz aus den Komponenten nur bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniumchlorid entsteht. Die Bildung des Monosalzes dürfte auf einer partiellen Zersetzung des Tetra-chlorids beruhen, denn im wesentlichen entsteht bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Chlorammonium nur das Tetrasalz

¹ RIMBACH, l. c.

² RIMBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 1298—1309.

$\text{Cl}_2\text{NH}_4\text{Cl}$, also die vergleichsweise unbeständige Verbindung. Dieselbe wiederholt sich bei dem Bromid und Jodid, auch hier stehen in überwiegender Weise die Verbindungen der labilen Reihe.

Bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Bromammonium hat TASSILLY zuerst Gemenge von inkonstanter Zusammensetzung, darauf 2 Doppelbromide, das eine in feinen Nadeln von der Formel $\text{Br}_2\text{NH}_4\text{Br}^{1/2}\text{H}_2\text{O}$, das zweite in großen prismatischen Krystallen von der Formel $\text{CdBr}_2\text{NH}_4\text{Br}$, erhalten. Es geht aus der Arbeit hervor, welche Krystalle zuerst auftreten, auch über die Mengenhältnisse ist nichts angegeben. Das Tetrasalz, welches in seiner Zusammensetzung dem Chlorid vollständig entspricht, wird als neue Verbindung erklärt.

Thatsächlich hat jedoch EDER in einer sehr inhaltreichen Arbeit über Cadmiumdoppelsalze, die wohl infolge der Wahl des Publikationsorgans, in welchem man rein chemische Arbeit nicht vermutet, in ihren Ergebnissen nicht in die Handbücher der organischen Chemie übergegangen ist, diese Verbindung nicht nur beschrieben und analysiert, sondern auch wichtige Beobachtungen über ihre Löslichkeit in Wasser und ihr Verhalten gegen Alkohol macht.

Interessant ist besonders die Thatsache, daß das Tetrabromid ebensowenig wie das Chlorid vollkommen unzersetzt aus Wasser auskrystallisiert werden kann, sondern teilweise unter Abspaltung von Ammoniumbromid und Bildung des Monosalzes zersetzt wird, welches andererseits wie das Monochlorid aus wässriger Lösung unzersetzt auskrystallisiert werden kann. Da Herr Prof. RIMBACH sich die genaue Erforschung dieser Verhältnisse vorbehalten hat, habe ich mich damit begnügt, die Reaktion zwischen Cadmiumhydroxyd und Bromammonium, die das Tetrasalz leicht in großer Menge liefert, in seinen Phasen genauer zu verfolgen.

Kocht man Ammoniumbromid in konzentrierter Lösung längere Zeit mit Cadmiumhydroxyd, bis auch bei weiterem Kochen nichts mehr unter Entwicklung von Ammoniak in Lösung geht, und filtert möglichst schnell die siedend heiße Lösung, so scheidet sich sofort ein krystallinischer Körper als weißes Pulver aus, welches unter dem Mikroskop als aus regulären Oktaedern bestehend, sich darstellt. Die Analyse ergab, daß hier das Additionsprodukt CdBr_2 .

¹ EDER, Photographische Mitteilungen, Jahrgang XIII, 1876. S. 41—47.
—69. Analytisch bearbeitet v. P. WHEELSKY.

2NH_3 vorlag, welches zuerst RAMMELSBERG,¹ später TASSILLY durch Lösen von Cadmiumbromid in warmem wässerigen Ammoniak erhalten haben. Das Auftreten dieses Additionsproduktes in reinem Zustande wurde bei jedem Absättigungsversuche beobachtet. Auf 30 g Ammoniumbromid erhält man 4—8 g Ammoniakadditionsprodukt.

Zur Cadmiumbestimmung kann man, wie beim Chlorid, einfach die Überführung in Cadmiumsulfat bewerkstelligen. Will man jedoch Cadmium und Brom in einer Portion bestimmen, so fällt man zweckmäÙig die wässerige Lösung — ohne Rücksicht auf das beim Kochen ausgeschiedene Hydroxyd zu nehmen — mit reinem Kaliumkarbonat in geringem Überschufs, kocht bis zur Vertreibung des Ammoniaks, filtriert das krystallinische Cadmiumkarbonat auf einem Goochtiiegel ab und führt durch Glühen in braunes Oxyd über. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an und fällt das Brom wie gewöhnlich als Bromsilber. Die Resultate, die nach diesem von BROWNING und JONES² modifizierten Verfahren erhalten werden, sind durchaus befriedigend. Die Methode ist sehr schnell ausführbar. Das Verfahren verdient keineswegs die Herabsetzung, welche MILLER und PAGE kürzlich ausgesprochen haben. Ihre schlechten Resultate erklären sich aus der Verwendung von Natriumkarbonat statt Kaliumkarbonat und der Anwendung von Papierfiltern anstatt der Asbestschicht der Goochtiiegel. Jedenfalls erhält man nach diesem Verfahren schneller gute Resultate als nach der Methode von MILLER und PAGE, die in neutraler Lösung mit Ammoniumphosphat fällen, 12 Stunden stehen lassen und als Cadmiumammoniumphosphat auf gewogenem Filter oder geglüht als Pyrophosphat wägen.

0.3257 g S ergab 0.1366 g CdO
 0.7676 g S „ 0.3674 g CdS
 1.0860 g S „ 1.3180 g AgBr
 1.498 g S verbr. 95.2 ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl.

$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ber.: Cd 36.60; Br 52.20; NH_3 11.13%
 Gef.: Cd 36.71. 37.22; Br 51.65; NH_3 10.86%.

Das von dem Ammoniakadditionsprodukt befreite Filtrat ergab beim Einengen auf dem Wasserbade zuerst Würfel von Ammonium-

¹ RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 56, 241.

² BROWNING und JONES, *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 109—111; MILLER und PAGE, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 233—241.

bromid, die einen geringen Cadmiumgehalt aufweisen (gefunden 1.80° und 3.69% Cd), und gelb gefärbt waren. Diese Beimengung der Cadmiumverbindung verursacht die Erscheinung der optischen Anisotropie, die bei reinem Ammoniumbromid nicht auftritt. Hierauf scheidet sich bei ruhigem Stehen über Schwefelsäure das Tetrasalz in grossen Mengen, oft in schön ausgebildeten grossen Krystallen aus. Eine kurze krystallographische Beschreibung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Assistenten am hiesigen mineralogischen Institut, Herrn DUDENHAUSEN.

Cadmiumammoniumbromid, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$.

Grofse, scheinbar rhomboëdrische Krystalle, monoklin. An Flächen treten auf die Basis oP , das Prisma ∞P , das Klinopinakrid $\infty P \infty$ und die Pyramide $+\frac{P}{2}$.

Die Analyse bestätigte die Angaben von EDER und TASSILLY.

0.5980 g S ergab 0.1178 g CdO,
 0.4866 g S „ 0.8328 g AgBr,
 1.136 g S verbr. 70 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl.

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$. Ber.: Cd 16.92; Br 72.20; NH_4 10.88%.
 Gef.: Cd 17.24; Br 72.95; NH_4 11,14%.

Die Mutterlauge enthält noch geringe Mengen des in feinen Nadeln krystallisierenden Monosalzes. Jedoch gelang es mir nicht, auch nur geringe Mengen desselben ganz frei von Tetrasalz zu erhalten. Eine Cadmiumbestimmung des Sulfats ergab bei 0.638 g S: 0.2040 g $\text{CdSO}_4 = 27.99\%$ Cd, während 29.63% theoretisch sich für das Salz $\text{CdBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnen.

Das Monosalz läfst sich dagegen leicht aus den Komponenten herstellen und unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren (EDER). Es entstehen demnach bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumbromid die folgenden Verbindungen: I. $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, durch Wasser unter Abscheidung von Cadmiumhydroxyd zersetzlich; II. NH_4Br in würfelförmigen Krystallen mit geringem Cadmiumgehalt; III. das Tetrasalz $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ in grossen Krystallen, durch Wasser zum Teil unter Abspaltung von Bromammonium und Monosalz zersetzbar, IV. das Monosalz $\text{CdBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in geringer Menge und auf die geschilderte Darstellungsart nicht völlig rein zu erhalten, unzersetzlich durch Wasser. Die Reihenfolge, in welcher

die drei letztgenannten Körper sich ausscheiden, entspricht genau ihrer Löslichkeit in Wasser; denn 1 Teil Bromammonium braucht bei 15° 1.29 Teile Wasser zur Lösung, während für das Tetrasalz 0.96 und das Monosalz 0.73 Teile erforderlich sind. (EDER, l. c.)

Auch hier bildet sich in ganz überwiegender Weise das Ammoniak der labileren Reihe der Doppelbromide des Cadmiums.¹

Bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Jodammoniumlösung hat TASSILLY nur die Bildung des Doppelsalzes $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ beobachtet. Auch hier gelang es mir, das Ammoniakadditionsprodukt $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ auf analoge Weise, wie beim Bromid beschrieben, zu gewinnen.

0.6424 g S ergab 0.2026 g CdO; 0.7460 g AgJ.

0.5986 g S „ 0.5410 g CdJ_2 .

0.8074 g S verbr. 40 ccm $\frac{1}{10}n$ HCl.

$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ber.: Cd 28.09; J 63.41; NH_3 8.50%.

Gef.: Cd 27.61; J 62.74; NH_3 8.65%.

Aus der Ammoniakbestimmung und der beim Erhitzen des Salzes erhaltenen Menge Jodcadmium 90.38% ergibt sich ein Rest von 0.97%, der von einer geringen Menge Wasser herrührt, die der Verbindung nach dem Trocknen auf Thon anhaftet. Auch RAMMELSBERG² hat einen Wassergehalt von 1.48% gefunden.

Das Filtrat vom Ammoniakadditionsprodukt ergab thatsächlich nur das auch von TASSILLY erhaltene leichtlösliche Cadmiumammoniumjodid. Jedoch stimmen meine Analysen besser auf die Formel: $\text{CdJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O}$, während TASSILLY $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ fand.

1.1292 g S ergab 0.2730 g CdO; 1.5040 g AgJ.

1.332 g S verbr. 27.8 ccm $\frac{1}{10}n$ HCl.

$\text{CdJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O}$; Ber.: Cd 21.33; J 72.19; NH_4 3.43%

Gef.: Cd 21.16; J 71.96; NH_4 3.77%

Auch hier bildet sich das Ammoniumsalz der labilen Reihe $\text{RJ} \cdot \text{CdJ}_2$, während die stabile Reihe der allgemeinen Formel: $2 \text{RJ} \cdot \text{CdJ}_2$, worin R ein einwertiges Alkalimetall bedeutet, entspricht.

Es hätte nahe gelegen, auch das Verhalten von Cadmiumhydroxyd gegen Ammoniumcyanid zu studieren, da das Cyanion den Halogenionen in vieler Beziehung sehr ähnlich ist. Jedoch hat vor

¹ Über die entsprechenden Kaliumdoppelsalze vergl. EDER, l. c.

² RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 18, 153.

kurzem LOEBE¹ in einer bisher nur als Dissertation erschienen Arbeit gezeigt, daß es nicht gelingt, Ammoniumcadmiumdoppelcyanide zu erhalten, sondern daß nur das Additionsprodukt $\text{CdCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, und, unter besonderen nicht näher bekannten Umständen, die beiden Verbindungen $2\text{CdCy}_2 \cdot 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CdCy}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, darstellbar sind.

Endlich hat v. HELMOLT gezeigt, daß bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumfluorid die Verbindung $\text{CdFl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Fl}$ entsteht.²

In der folgenden Tabelle sind die bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren, sowie der Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure entstehenden Verbindungen zusammengestellt.

- I. a) $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (verunreinigt durch $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$);
 b) $\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$; c) $4\text{NH}_4\text{ClCdCl}_2$; d) (NH_4Cl) .
- II. a) $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; b) NH_4Br ; c) $4\text{NH}_4\text{BrCdBr}_2$; d) $\text{NH}_4\text{BrCdBr}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (meist etwas verunreinigt durch c).
- III. a) $\text{CdJ}_2 \cdot \text{CNH}_3$; b) $\text{NH}_4\text{JCaJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- IV. $\text{CdFl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Fl}$.
- V. $\text{CdCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (bezw. wasserhaltige Additionsprodukte).
- VI. a) $\text{Cd}(\text{CNS})_2 \cdot \text{NH}_3$; b) $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{OHS})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die fett gedruckten Körper werden als Hauptprodukte bei den kiesbezüglichen Reaktionen erhalten. Es ergibt sich danach eine große Mannigfaltigkeit in den Typen, zu welchen diese Doppelverbindungen gehören. Verzichtet man nicht überhaupt darauf, alle diese Körper schematisch zusammenzufassen, so muß man zu dem Schluß kommen, daß dem Cadmium mindestens zwei Koordinationszahlen, 3 und 6, zukommen, wie es RIMBACH für die Chlorverbindungen ausgesprochen hat.

Ich beabsichtige demnächst, das Verhalten von Cadmiumhydroxyd gegen die sauren und neutralen Ammoniumsalze zweibasischer Säuren zu studieren.

¹ LOEBE, Beitrag zur Kenntnis der Zink- und Cadmiumgemische. Jena, 1902. Universitätsdruckerei G. NEUBAUER, S. 35—39.

² v. HELMOLT, *Z. anorg. Chem.* 3, 136—138.

Münster i. W., Chem. Institut d. Universität, 30. Oktober 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1902.

Die Jodometrie des Thalliums als Chromat.

Von
E. RUPP.

CROOKES¹ hat dargethan, daß durch Alkalidichromat aus alkalischen Thallosalzlösungen neutrales und beinahe unlösliches Thallochromat gefällt wird. Er machte hiervon Gebrauch zu einer ungefähren Trennung von Thallium und Cadmium.²

BROWNING und HUTCHINS begründeten sodann eine brauchbare gravimetrische Bestimmungsmethode des Thalliums auf die Fällung als Chromat,³ indem sie die ammon- oder kaliumkarbonatalkalische Thallosalzlösung in der Wärme mit einem Überschusse von Kaliumdichromat fällen, den Niederschlag von Thallochromat über Asbest sammeln, waschen und bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

Dieselben Autoren versuchten dann auch die Methode zu einer volumetrischen zu gestalten, indem sie von einer Dichromatlösung bekannten Gehaltes ausgehen, den nach der Fällung verbleibenden Überschufs hieran quantitativ vom Niederschlag trennen und mittels arseniger Säure⁴ bestimmen. Hierbei gelangen sie jedoch zu dem Ergebnis, daß „wegen des sehr hohen Molekulargewichtes des Thallooxyds im Vergleich zum Molekulargewicht der Chromsäure diese letztere Methode natürlich nicht sehr genau sein kann“ und die Resultate nur einigermassen mit der gravimetrischen Methode übereinstimmen.

Der wunde Punkt bei der Bestimmung des Thalliums als Chromat.

¹ *Chem. News* 8, 255.

² *Chem. News* 7, 145.

³ *Z. anorg. Chem.* 22, 380.

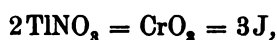
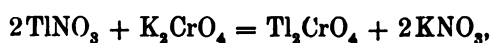
⁴ *Am. Journ. Soc.* 1, 35.

mat liegt in der merkbaren Wasserlöslichkeit des letzteren (0.03 Teile in 100 Teilen Wasser von 60°). Diese Schwierigkeit läßt sich mit der für Wismutchromatbestimmungen¹ von mir eingeschlagenen Versuchsanordnung verhältnismäßig leicht dadurch vermeiden, daß man das Chromatfällungsgemisch auf ein bekanntes Volum bringt und in einem aliquoten Filtratteile den CrO₃-Überschuß jodometrisch zurückmißt. Indem hierbei der Niederschlag mit reiner Waschlösung überhaupt nicht in Berührung gelangt, die Konzentrationsverhältnisse beliebig wählbar sind und die Löslichkeit des Chromatniederschlags im Fällungsgemische an und für sich schon eine herabgeminderte sein dürfte, so ließe sich annehmen, daß auf diesem Wege die Bestimmung des Thalliums als Chromat volumetrisch mindestens ebenso gute Resultate liefern muß, wie gravimetrisch.

Die experimentelle Prüfung hierauf habe ich im Verein mit Herrn stud. ZIMMER ausgeführt. Als Fällungsmaterial bedienten wir uns durchweg des gelben Kaliumchromats.

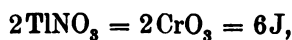
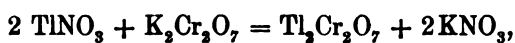
Die betreffenden Versuche wurden mit einer Lösung reinsten kristallisierten Thalliumnitrats angestellt, die 0.25637 g TlNO₃ in 10 ccm enthielt. Den Fällungsgemischen wurden verschiedenerlei Zusatzstoffe beigelegt, um den Reaktionsverlauf in neutraler, saurer und alkalischer Lösung kennen zu lernen, bzw. um festzustellen, unter welchen Bedingungen einheitliche Fällungen von Thallochromat oder Thallochromat erhalten werden könnten.

Die Prüfung mußte sich aus den Titrationswerten nach folgenden Ansätzen ergeben:



$$\frac{2\text{TlNO}_3}{30} = \frac{\text{J}}{10} = 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ Thiosulfat.}$$

$$0.01777 \text{ g TlNO}_3 = 0.01362 \text{ g Tl} = 1 \text{ ccm Thiosulfat.}$$



$$\frac{\text{TlNO}_3}{30} = \frac{\text{J}}{10} = 1000 \text{ ccm } n/10 \text{ Thiosulfat.}$$

$$0.008888 \text{ g TlNO}_3 = 0.006814 \text{ g Tl} = 1 \text{ ccm Thiosulfat.}$$

¹ Z. anorg. Chem. 32, 362.

Bei den in untenstehender Tabelle aufgeführten Analysen wurde so verfahren worden, daß die Thalliumsalzlösung in 10 ccm der jeweiligen Zusätzen versehenen Kaliumchromatlösung bekannt Jodwertes unter Umschwenken eingegossen wurde. Das Volumen des Gemisches wurde sodann auf 100 ccm ergänzt und das Ganze ca. $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen.

Zur nunmehrigen Filtration dienten zwei ineinander gelegte dichte Filter. Es lassen sich dadurch 25—50 ccm klares Filtrat gewinnen, die zur Rückbestimmung überschüssigen Alkalichromat dienen.

Aus der hierfür erforderlichen bzw. auf das Gesamtvolumen von 100 ccm umgerechneten Thiosulfatmenge und dem ursprünglich Titer der Chromatlösung ergab sich durch Differenz der auf Thallium entfallende Thiosulfatwert.

Nr.	Angewandte Tl-Lösg. in ccm	Zusatz	n/10 Thiosulfatverbr.		Gefund. Tl-Menge in %	Berechnete Thiosulfatverbrauche
			f. angew. Tl-Menge	pro 10 ccm Tl-Lösg.		
1	20	—	28.55	14.28	98.9	pro 10 ccm
2	20	—	28.82	14.41	99.88	Tl-Lösg
3	20	5 g Na-Acetat	28.60	14.3	99.12	14.43 ccm
4	10	„	14.42	14.42	99.05	f. Tl ₂ CrO
5	10	„	14.57	14.57	100.09	28.86 ccm
6	10	5 g Na-Acetat + 5 ccm Essigs.	22.2	22.2	76.96	f. Tl ₂ Cr ₂ O
7	20	„	43.92	21.96	76.09	—
8	20	„	40.48	20.24	70.13	—
9	20	„	44.8	22.4	77.61	—
10	20	„	41.68	20.84	72.21	—
11	20	„	38.8	19.4	67.22	—
12	20	„	38.8	19.4	67.22	—
13	20	5 ccm NH ₃ 10 %	28.8	14.4	99.81	—
14	20	„	28.8	14.4	99.81	—
15	10	10 ccm NH ₃ 30 %	14.42	14.42	99.95	—
16	10	1 g CaCO ₃	14.42	14.42	99.95	—
17	10	„	14.38	14.38	99.67	—
18	10	0.5 g K ₂ CO ₃	14.39	14.39	99.74	—
19	20	5 ccm H ₂ SO ₄ verd.	57.44	28.72	99.53	—
20	20	„	57.44	28.72	99.53	—

Die Versuche 1—5 zeigen, daß in neutraler Lösung sowohl ohne, als namentlich auch mit Zusatz von Natriumacetat befriedigende Resultate erzielt werden.

Versuche 6—12 waren angestellt worden, um zu ermitteln, ob in solchen Fällen, wo mineralsaure Thalliumsalzlösungen vorliegen, durch Natriumacetat eine Neutralisation herbeigeführt werden kann, bzw. ob die Bestimmungen in essigsaurer Lösung ebenso verlaufen, wie in neutraler.

Wie sich zeigt, ist dies nicht der Fall. Vielmehr bestehen die Niederschläge aus wechselnden Mengen von Thallochromat und Dichromat, entsprechend den in der Kaliumchromatlösung durch die Essigsäure erzeugten Kaliumdichromatmengen.

Versuche 13—18 zeigen, wie bei sauren Thalliumsalzlösungen in einfacher Weise durch neutralisierende Zusätze sehr genaue und konstante Resultate gewonnen werden können.

Am zweckdienlichsten hierfür war Calciumkarbonat, das sich infolge Einhüllungserscheinungen mit dem Thalliumchromat zu einem leicht und klar abfiltrierenden Niederschlag vereinigt, während die ammoniakalischen Gemische vielfach trübe filtrieren.

Aus Gründen der erleichterten Filtration wie der größeren Konstanz ist deshalb stets ein Zusatz von Calciumkarbonat — auch in neutraler Lösung — empfehlenswert.

Die Versuche 19 und 20 der Tabelle zeigen, daß aus genügend mineralsaurer Lösung Thalliumdichromat in einheitlicher Form gewonnen wird, und daß dieses hinreichend wasserunlöslich ist, um unter den angeführten Bedingungen gleichfalls analytisch verwertbar zu sein.

Die praktische Durchführung der Analyse gestaltet sich in kurzer Zusammenstellung wie folgt: 10 event. auch 20 ccm einer 5%igen Kaliumchromatlösung genauestens ermittelten CrO_3 -Wertes werden in einem 50 oder 100 ccm-Kolben mit etwa der gleichen Menge Wasser und 1—2 g gefällttem Calciumkarbonat versetzt. Sodann wird unter Umschwenken ein bekanntes, nicht unter 0.1 g Tl enthaltendes Volum der neutralen oder mit Soda annähernd neutralisierten Thalliumsalzlösung hinzugefügt. Nachdem mit Wasser auf die Marke aufgefüllt und wiederholt tüchtig durchgeschüttelt worden, läßt man ca. 30 Minuten absitzen, gießt durch ein Doppelfilter ab und bestimmt in 20—50 ccm des Filtrates den CrO_3 -Überschuß zurück. Hierbei wie bei der Chromattiter-Bestimmung verfährt man derart, daß in einem Stöpselglase mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt, und mit 10—15 ccm 25%iger Salzsäure angesäuert wird. Nachdem man ca. 1 g Jodkalium hinzugefügt, läßt man 5 Minuten stehen und

titriert dann das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung mittels $n/10$ -Thiosulfat.

Die Differenz zwischen ursprünglichem und schließlich verbleibendem Thiosulfatwerte der angewandten Chromatmenge ist mit der Maßnahme auf Thallium umzurechnen, daß 1 ccm $n/10$ -Thiosulfat = 0.01362 g Tl entspricht.

Über weitere Metalltitrationen mittels Chromsäure wird später berichtet werden.

Chem. Universitätslaboratorium (Phil. Abtlg.), Freiburg i. B.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1902.

Die Bildung des Chlorkalks.

Von

F. WINTLER.

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Wenn elektrolytisches Chlorgas zur Chlorkalkdarstellung Verwendung finden soll, so zeigt es sich, daß seine Eigenschaften zu diesem Zwecke nur wenig günstige sind. Wird Kalkhydrat ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln mit elektrolytischem Chlor behandelt, zu dessen Darstellung in der Technik allgemein Kohlenelektroden dienen, so zeigt es sich, daß man in den allermeisten Fällen nur eine unansehnliche graue und schmierige Masse erhält, welche nur einen geringen Gehalt an aktivem Chlor in Form von Epochlorit enthält.

Suchen wir nach den Ursachen dieses Verhaltens, so können wir sie auf den mehr oder weniger hohen Gehalt des elektrolytischen Chlorgases an Kohlendioxyd zurückführen. Diese Kohlensäure stammt von den als Anoden verwendeten Kohlenelektroden, welche durch naszierendes Chlor, bzw. durch naszierenden Sauerstoff während der Elektrolyse angegriffen werden und dem entweichenden Chlor ihr Oxydationsprodukt in Form von Kohlensäure beimengen. Dieser Kohlen säuregehalt kann recht beträchtliche Werte erreichen, die unter Umständen bis zu einem Viertel des Gesamtvolumens ansteigen können. Der Gehalt an Kohlendioxyd wird um so größer, je schlechter gebrannt die Kohlenelektroden sind, je höher der Gehalt an Ätzalkali im Kathodenraum getrieben wird, und je höher die in dem Bädern herrschende Temperatur ist.

Dem Elektrochemiker wird nun die Aufgabe gestellt, mit stark kohlen säurehaltigem elektrolytischem Chlorgase einen hochprozentigen Chlorkalk herzustellen, und so muß er nach Bedingungen suchen, um entweder sein Chlor ohne eine Beimengung von Kohlen-

dioxyd herzustellen, oder dann, die Kohlensäure, wenn sie einmal ins Chlor gelangt ist, vor dem Überleiten über das zu chlorierende Kalkhydrat, zu entfernen. Es bleibt noch eine dritte Möglichkeit, nämlich diejenige, Bedingungen zu finden, unter welchen das Kohlendioxyd bei der Chlorierung ohne schädlichen Einfluß ist. Zeigt Kohlendioxyd solche Eigenschaften, so wird es in der Technik unter Umständen am billigsten sein, diese nutzbringend anzuwenden.

Auch bei den alten Chlordarstellungsverfahren hat sich, teils gelegentlich, teils aber als regelmässiger Bestandteil Kohlendioxyd in dem dargestellten Chlor gefunden. Die Menge derselben erreicht aber nicht derartige Werte, wie sie beim elektrolytischen Chlor vorkommen. Immerhin hat die obige Thatsache schon zu einer Reihe früher ausgeführter Versuche über den Einfluß der Kohlensäure bei der Chlorierung von Kalkhydrat geführt. Unter diesen sind besonders zu erwähnen diejenigen von HURTER: „Beitrag zur Technologie des Chlorkalks“¹ und weitere von LUNGE und SCHÄPPI betitelt „Beiträge zur Bildung und Konstitution des Bleichkalkes“.² HURTER giebt an, daß bei einem Kohlensäuregehalt von 38.5 Vol. auf 10000 Gesamtvolumen die Gase schon so schlecht werden, daß Chlorkalk nicht über 32% aktives Hypochloritchlor zu bringen sei. Er beschreibt die Ursachen des Kohlensäuregehaltes bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein; dann bei dem Weldonprozeß und auch beim Deaconprozeß. Ich entnehme dieser Arbeit folgendes:

Bei der ältesten Methode der Chlordarstellung aus Braunstein mit Salzsäure ist die einzige Quelle für Kohlensäure der Braunstein selbst, wenn wir von einem Gehalt an solcher bei dem zu chlorierenden Kalkhydrat absehen. Hier kann man also durch Auswahl des Rohmaterials einen Kohlensäuregehalt vermeiden. Auch ist der Kohlensäuregehalt in den gewöhnlichen Braunsteinen meistens unbedeutend.

Das neuere Weldonverfahren bietet drei Quellen für Kohlensäure. Die erste ist gegeben in dem Kohlensäuregehalte der Luft, welche zum Blasen dient. Zur Oxydation von 1000 kg Manganoxydul sind ungefähr 16000 cbm Luft nötig. Diese 16000 cbm enthalten etwa 6.4 cbm Kohlensäure, was einem Gewicht von etwa 12 kg entspricht. Diese letztere wird von der alkalischen Calciumchloridlösung und dem Kalkhydrat absorbiert und der so entstandene kohlen-saure Kalk kommt mit dem regenerierten Braunstein in die Chlorent-

¹ *Dingler's Polyt. Journ.* 228, 417; 224, 71.

² *Dissertation*, Zürich 1882.

wicklungsapparate, wo die Kohlensäure dann durch die Salzsäure ausgetrieben wird und sich dem Chlor beimengt. Eine zweite Kohlensäurequelle ist der zur Ausführung des Verfahrens nötige Kalk. Auf diese Weise gelangen in 1000 kg des regenerierten Braunsteins etwa 5 kg Kohlensäure. Die dritte Quelle kann die mit kohlensaurem Kalk neutralisierte Manganchlorürlösung sein. Diese Lösung ist zwar gewöhnlich so heiß, daß die darin absorbierte Quantität Kohlensäure nur sehr klein wird. Nichtsdestoweniger ist gerade diese Quelle die gefährlichste in Fällen, wo man nicht Gefäße genug hat, um die Lösung vor dem weiteren Gebrauch sich vollkommen klären zu lassen. Es kommt dann manchmal vor, daß in der Lösung suspendierter Kalk in das Oxydationsgefäß gelangt. Der Betrag einer solchen Verunreinigung läßt sich nicht so leicht schätzen. Im übrigen sind die sämtlichen Quellen nicht so gefährlich wie beim elektrolytischen Chlorgase. Auf 35.5 Gewichtsteile Chlor, welche entwickelt werden, fallen nur etwa 0.8 Gewichtsteile Kohlensäure. Da das zur Absorption benutzte Kalkhydrat gewöhnlich 1% Kohlensäure enthält, so kommt man in gutem WELDON-Chlorkalk auf etwa 1.5% Kohlensäuregehalt. Diese Thatsache hindert aber nicht, daß der Kalk bis zu 40% Chlor absorbieren kann, ohne daß besondere Schwierigkeiten zu überwinden wären.

Ähnlich in Bezug auf die Geringfügigkeit des Kohlensäuregehaltes liegen die Verhältnisse beim Deaconprozeß. Dieser liefert mit Luft verdünntes Chlorgas. Wie beim Weldonprozeß, so bedarf man auch hier eine gewisse Menge atmosphärischer Luft, um das Chlor zu erzeugen. Auf 1000 kg Chlorkalk kommen ungefähr 2500 cbm Luft; also nur $\frac{1}{3}$ von der beim Weldonverfahren verbrauchten Menge. Es leuchtet deshalb ein, daß die in der Luft enthaltene Kohlensäure hier noch von unbedeutenderem Einfluß sein muß, als dort. Wollte man dies aber ohne weiteres als allein maßgebend annehmen, so könnte man sich unter Umständen täuschen. So lange DEACON'S Apparate viel Chlor liefern, spürt man diese Quantität Kohlensäure kaum. Wenn aber die Thätigkeit des Zersetzungsapparates abnimmt, macht sich die in der Luft enthaltene Kohlensäure fühlbar, indem sie die Tendenz hat, den beim Eintrittsrohr für Chlor am nächsten liegenden Kalk so kohlensäurehaltig zu machen, daß man Schwierigkeit hat, denselben auf 35° Chlorgehalt zu bringen. Während des größeren Teiles der Arbeitsperiode ist jedoch die in der Luft enthaltene Kohlensäure als unschädlich zu betrachten. Nun haben aber die Gase in DEACON'S Apparaten einen langen Weg zurückzulegen

war.“ „Schon dadurch, daß wir (GAY LUSSAC und sein Freund THÉNARD) gegen die angenommenen Meinungen anstießen, geschah ein bedeutender Schritt zur Kenntnis der wahren Natur der oxygenierten Salzsäure, denn es war hier in der That einer der Fälle, von denen behauptet wird, daß es viel leichter sei, eine neue Wahrheit zu finden, als einen alten Irrtum zu erkennen, und wir fordern zurück als unser Eigentum die Entdeckung, daß sich die oxygenierte Salzsäure für chemisch einfach nehmen läßt. Herr DAVY hat diesen Schluss, den wir aus unseren Versuchen gezogen hatten, angenommen.“ GAY LUSSAC erzählt weiter, daß es noch vorerst die Herren DULONG und AMPÈRE waren, welche seine Ansicht annahmen, daß es das allerdings DAVY gewesen sei, welcher „zwar den Grad der Gewissheit, daß Chlor ein Element sei, um nichts erhöht“, aber mit seinem großen Talent und seiner Autorität viel zur Verbreitung der neuen Ansicht beigetragen habe. DAVY antwortet im selben Jahrgang, daß weder GAY LUSSAC noch ihm selbst die Priorität gebühre, sondern daß SCHEELE diesen Gedanken zuerst gehabt habe. (Eine diesbezügliche Schrift konnte allerdings der Verfasser nicht auffinden, trotzdem ihm die Litteratur bis in jene Zeit zur Verfügung stand.)

In einem Briefe an den Herausgeber von GILBERT'S ANNALS protestiert zuerst BERZELIUS gegen die neue Auffassung, bedauert aber auch gleichzeitig,¹ daß sich GAY LUSSAC'S Ansicht nicht durch den Versuch widerlegen lasse. Er bleibt der Meinung, daß das Chlor und die Salzsäure als Verbindungen eines unbekanntes Radikals, Murium oder Muriatum genannt, mit Sauerstoff seien, nämlich das Chlor die höhere MuO_3 , $HO (O=8)$; die Salzsäure MuO_2 , HO für die andere Oxydationsstufe. Ebenso protestierte MURRAY, welcher in einer ganzen Reihe von Streitschriften die alte Ansicht beibehielt. Sir HUMPHREY DAVY und sein Bruder JOHN DAVY verteidigten indes in sachlicher Weise mit einer Menge von Versuchsergebnissen welche sich hauptsächlich darum drehten, ob beim Zusammenbringen von trockenem Chlorgas mit trockenem Ammoniak Wasser entsteht. Die Ansicht, daß Chlor ein Element sei. Schliesslich bekehrte sich auch BERZELIUS 1821 zu dieser Meinung und damit war der Widerspruch gegen die Bezeichnung des Chlors als Element beseitigt. Seither hat man allgemein angenommen, daß das Element Chlor als solches Reaktionen einzugehen vermöge.

¹ *Gilbert's Ann.* 1811, 227.

² *Nickolson's Journ.* Febr. 1811; ebendas. Mai 1812; Ref. *Gilbert's Ann.* 1818, 117.

b) Chlor und Wasser.

Einer der Punkte, welcher BERZELIUS bestimmte, zäh an der alten Ansicht, daß Chlor ein Oxydationsprodukt eines unbekanntes Radikals sei, festzuhalten, war die Thatsache, daß das Chlor die Eigenschaft von Oxyden besitzt, sich mit Wasser zu einem Körper zu verbinden, welcher bei tiefer Temperatur auskrystallisieren kann.¹ Die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Chlor war nämlich kurz nach der Entdeckung festgestellt worden. Ein eingehender Bericht über Chlorhydrat findet sich meines Wissens allerdings erst in GILBERT'S Annalen 1823, in welchem DÖBEREINER S. 335 mitteilt, daß Sir HUMPHRY DAVY im Jahre 1810 nachgewiesen habe, daß das Chlor bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei $3\frac{1}{2}^{\circ}$, R. ein Hydrat bilde und nicht als freies Element enthalten sei. FARADAY operierte im Winter 1822 mit Chlorhydrat. Er stellte fest, daß dasselbe aus 27.7 Teilen Chlor und 72.3 Teilen Wasser bestehe. Schmolz er dasselbe in ein Glasrohr ein und brachte das letztere in Wasser, so trat bei 12° R. noch keine Veränderung ein, erwärmte er aber auf 30° R., so bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine blafs-gelbe, wasserähnliche und eine grünlich-gelbe dunklere. Wurde das Rohr wieder auf 17° R. abgekühlt, so trat wieder eine Vereinigung zu Krystallen ein. Beim Zerbrechen der Röhre trat Explosion ein, weil das entweichende Chlorgas unter Druck stand. FARADAY überzeugte sich, daß die grünlich-gelbe dunklere Schicht aus flüssigem Chlor bestand.

Über die Konstitution des Chlorwassers waren die Ansichten anfangs getrennt. Immer mehr brach sich aber die Meinung Bahn, daß in demselben Salzsäure und unterchlorige Säure in Gegenwart von überschüssigem Chlor vorhanden sei. C. GÖPNER schreibt 1875:² In Lehrbüchern findet sich die Angabe daß das Chlorhydrat $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ auch als $\text{HOCl} + \text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden könne. Gründe dafür sind aber nicht angegeben. Nur HILLET führe in seinem Lehrbuche an, daß durch Einleiten von Salzsäuregas in eine auf Null Grad gekühlte Lösung von unterchloriger Säure sich das Hydrat $\text{HOCl} + \text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ bilde. Viel leichter entstehe dieselbe Verbindung beim Stehenlassen von gesättigter Chlorklösung. GÖPNER führt auch den Nachweis, daß im Chlorwasser wirklich

¹ Gilbert's Ann. 1815, 356.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 287.

unterchlorige Säure vorhanden ist, indem er die WOLTER'sche Reaktion benutzt: Enthielte nämlich Chlorwasser nur Chlor und keine unterchlorige Säure, so dürfte beim Schütteln von Chlorwasser mit Quecksilber nur Hg_2Cl_2 = Kalomel sich bilden, während, wenn es aus Salzsäure und unterchloriger Säure bestände, Quecksilberoxychlorid oder vielmehr das Zersetzungsprodukt desselben mit Wasser, nämlich Quecksilberchlorid entstehen müßte. Er fand, daß sich thatsächlich Quecksilberchlorid bildet, welches durch Zinnchlorür oder andere Reagenzien nachgewiesen werden kann. Quantitativ läßt sich allerdings der Versuch nicht ausführen, da ein Teil des schon gebildeten Chlorids durch das überschüssige Quecksilber wieder zerstört und in Chlorür übergeführt wird. Schon vor GÖPNER hatte MILLON im Jahre 1849 nachgewiesen, daß eine geringe Menge von unterchloriger Säure bei mittlerer Temperatur neben Salzsäure existieren kann.

C. SCHIFF¹ teilt auf GÖPNER's Publikation mit, daß schon in älteren Ausgaben des Lehrbuches von GMELIN Angaben enthalten seien, welche aussagen, daß sich im Chlorwasser unterchloriger Säure und Salzsäure befinden. Nicht sehr lange nach der Entdeckung der unterchlorigen Säure durch BALARD im Jahre 1833 sei von SCHÖNBEIN die Annahme gemacht worden, das Chlorhydrat enthalte eine Säure des Chlors und SCHÖNBEIN soll gemeint haben, diese Thatsache spreche für die alte Auffassung der Muriumtheorie. Man könne dann das Chlorhydrat als ein Säurehydrat MuO_3HO ($\text{O} = 8$) betrachten und es würde dadurch die Ausnahmestellung eines Elementes durch eine dem Chemiker geläufige Betrachtung ersetzt. (Die Arbeit von SCHÖNBEIN konnte leider der Verfasser nicht auffinden.)

Wasser löst nach C. SCHIFF 100 Volumen unterchlorige Säure, entsprechend etwa 30%, und diese zersetzt sich in dieser Konzentration rasch am Licht. Nahe ebenso viel unterchlorige Säure — etwa 25% — wären in dem als $\text{HOCl} + \text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ betrachteten Chlorhydrat vorhanden und dennoch läßt sich das Chlorhydrat lange Zeit aufbewahren. Man müßte nach SCHIFF hier geradezu annehmen, daß Salzsäure, welche bei 20° auf konzentrierte unterchlorige Säure rasch zersetzend wirkt, bei niedriger Temperatur gerade zur Haltbarmachung derselben beitrage, und eine solche Annahme erscheint nach ihm nicht statthaft. Die Bildung des Hydrats könne an und für sich nicht als Beweis für eine etwaige Umsetzung von $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ angesprochen werden. Es könne aber zu Gunsten

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 419.

der Ansicht ausgeführt werden, daß das Chlor im Hydrat nicht mehr ganz unverändert enthalten sei. Das trockene Chlorhydrat besitzt bei seinem hohen Chlorgehalt (25 %) viel schwächeren Chlorgeruch als das nur 0.7 % enthaltende Chlorwasser. Dies könne aber auch eine geringere Tension des im Hydrate enthaltenen Chlors bedingen. Das Chlorhydrat ist auch nur schwach gelb gefärbt und müßte eigentlich intensiver sein. Weitere Angaben finden sich über Chlorwasser¹ von ALFR. POPPER, welcher die Zersetzung desselben im Lichte nach folgender Gleichung annimmt:

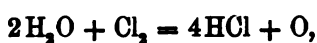


Ferner studieren E. KLIMENKO und G. PEKATOROS² den Einfluß, welchen Chlorwasserstoff und Metallchloride auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers ausüben. Chlorwasser wurde in zugeschmolzenen Röhren unter Zusatz von KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂ dem Sonnenlicht ausgesetzt. Derselben Wirkung wurden gleichzeitig mehrere Röhren mit reinem Chlorwasser unterworfen. Das Resultat war, daß die Gegenwart von Chlorwasserstoff und Chloriden die Zersetzung verzögerte. Außerdem fanden sie, daß die Menge des Chlors, welche übrig bleibt, unabhängig ist von der Einwirkungsdauer des Lichtes.

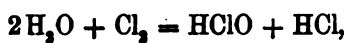
G. GORE³ will gefunden haben, daß sich Chlorwasser am Licht in Salzsäure, unterchlorige Säure, Chlorsäure und schließlich bei lang andauernder Belichtung in Wasserstoffsuperoxyd umwandle, welches in einer verdünnten Salzsäurelösung beständig sei.

Erwähnt mögen noch sein die Gleichungen von A. PEDLER für die Zersetzung von Chlorwasser in Röhren am Licht.⁴

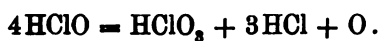
An der Sonne soll sich bilden:



bei zerstreutem Licht:



bei lange dauernder Belichtung:



¹ *Poggend. Ann.* 231, 137—143.

² *Journ. russ. phys.-chem. Ges.*; Ref. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22.

³ *Proceed. Royal Soc.* 46, 362; Ref. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 5.

⁴ *Chem. Soc.* 1890, 618—625; Ref. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 730.

Auch Chlorsäure setzt sich am Licht langsam in Überchlorsäure um, doch erfolgt der Vorgang der Chlorwasserstoffbildung, welche nebenher verläuft, so langsam, daß er kaum in Betracht kommt.

Von hervorragender Bedeutung ist nun noch eine Arbeit von A. A. JAKOWKIN „Über die Hydrolyse des Chlors“.¹ Er ist der Meinung, daß man von rein chemischen Methoden ausgehend kaum im stande ist, zu entscheiden, ob das Chlor in wässriger Lösung als solches vorhanden oder in Salzsäure und unterchlorige Säure dissoziiert wird. Er findet, daß am meisten beweisend für die Hydrolyse des Chlors die physiko-chemischen Methoden sind. ROSCOE hat im Jahre 1855 beobachtet, daß die Absorption von Chlor in Wasser von dem Gesetze von HENRY abweicht, daß nämlich bei der Verdünnung des Chlors in seiner gasförmigen Phase durch irgend ein indifferentes Gas sein Absorptionskoeffizient sich vergrößert. Die Versuche von JAKOWKIN über die Verteilung des Chlors zwischen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid bestätigten vollkommen diese Beobachtung von ROSCOE. Nachdem er sich vorläufig überzeugt hatte, daß Chlor in CCl_4 in weiten Grenzen der Konzentration ein normales unveränderliches Molekulargewicht hat, beobachtete er, daß in dem Maße als die Konzentration des Chlors sich verringert, das Wasser immer weniger Chlor an Tetrachlorkohlenstoff abgibt, so daß aus sehr schwachen Chlorlösungen Kohlenstofftetrachlorid beinahe kein Chlor entzieht. Genau dieselben Erscheinungen müssen auch im Falle der Hydrolyse in Salzsäure und unterchlorige Säure stattfinden, denn Chlorwasserstoff kann aus schwachen Lösungen weder in die gasförmige Phase noch in CCl_4 übergehen, und unterchlorige Säure ist sehr wenig flüchtig und in CCl_4 ebenfalls sehr wenig löslich.

Die Flüchtigkeit der unterchlorigen Säure benutzte JAKOWKIN um sie von der in verdünnten Lösungen kaum flüchtigen Salzsäure zu trennen. Quantitative Versuche zeigten ihm, daß die Hydrolyse des Chlors in HCl und HOCl mit steigender Temperatur größer wird, bis gegen 90° ein Maximum erreicht und dann scheinbar schwächer wird. Die Versuche stellte er folgendermaßen an: Eine Flasche aus schwarzem, vollkommen undurchsichtigem Glase, welche reines Wasser enthielt, wurde in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur bei $90\text{--}95^\circ$ gehalten wurde und ein Strom Chlor un-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 613.

² *Lieb. Ann.* 95, 857.

Luft gleichzeitig eingeleitet. Der Strom beider Gase wurde derart reguliert, daß 1 Volum Chlor annähernd 2—3 Volumen Luft entsprachen. Infolgedessen wurde die Konzentration der Chlorklösung stark vermindert, was seinerseits die Hydrolyse des Chlors verstärkte und die Trennung von unterchloriger Säure erleichterte.

Aus der genannten Flasche ging das Gas in eine zweite ebenfalls schwarze Flasche, welche auf 5—8° abgekühlt war. Bei einer solchen Anordnung rechnete JAKOWKIN darauf, daß in der ersten sich die Salzsäure anreichern sollte, während die unterchlorige Säure in die zweite hinüberdestillieren sollte. Es war dies auch tatsächlich der Fall.

Auch die Thatsache, daß Chlorwasser elektrolytisch leitet, spricht für die Hydrolyse des Chlors, indem die stark dissoziierte Salzsäure es ist, welche den Stromtransport übernimmt, während gleichzeitig HOCl anwesend sein muß.

c) Chlor und Kalk.

Gleich nach der Entdeckung des Chlors wurden dessen Eigenschaften systematisch, hauptsächlich von BERTHOLLET, untersucht, indem dessen Reaktionen mit den verschiedensten Körpern festgestellt wurden. So finden sich auch schon vor 1780 Angaben über die Einwirkung desselben auf Alkalien, und wird die Thatsache erwähnt, daß die Produkte auf Pflanzenfarbstoffe bleichende Wirkungen ausüben. Im Jahre 1798 verwendete TENNANT zum ersten Male zur Absorption Kalkmilch und ein Jahr darauf trockenes Kalkhydrat. Das so erzeugte Bleichmittel wurde bald in den Großbetrieb eingeführt und kam hauptsächlich in den schottischen Bleichereien in Verwendung.

DALTON hat am 2. Oktober 1812 in der Gesellschaft der Wissenschaften zu Manchester¹ einen Vortrag gehalten über die Verwendung des sogenannten oxygeniert salzsauren Kalks. „Der sogenannte oxygeniert salzsaure Kalk“ (oxymuriate of lime), sagt Herr DALTON, „ist für die Manufakturen in Schottland von vieler Wichtigkeit, da man ihn zum Bleichen der Baumwollen- und der Linnenwaren in großer Menge braucht“. „Auch dürfte er dem praktischen Chemiker von Nutzen sein, wären die Eigenschaften desselben besser bekannt.“ „Vor kurzem habe ich die Zusammensetzung und die Eigenschaften desselben untersucht.“ Über die Eigenschaften desselben sagt er: „Er wird in zwei verschiedenen Gestalten dargestellt, als ein tropf-

¹ *Gilbert's Ann.* 1815, 861.

bar-flüssiger und als ein fester Körper.“ „In der ersten Gestalt erhält man ihn, wenn man einen Strom von oxygeniert-salzsaurem Gas durch Kalkmilch, die in beständiger Bewegung erhalten wird, treibt; die „Säure“ verbindet sich mit dem Kalke und die Verbindung löst sich im Wasser auf.“ „Um die zweite zu erhalten, läßt man das Gas in ein Gefäß zu trockenem Kalkhydrate, welches geschüttelt wird, treten, bis es damit gesättigt ist; so erhält man ein weiches weißes Pulver von wenig Geschmack, wovon ein Teil sich in Wasser auflöst und eine Auflösung giebt, die ganz dieselbe ist, als die auf dem vorigen Weg erhaltene, aus der sich aber das trockene Präparat durch Abdampfen oder Krystallisieren nicht wieder erhalten läßt, indem beim Abdampfen ein Teil der „Säure“ (des Chlors) entweicht und der andere größtenteils in salzsauren Kalk verwandelt ist.“ — „immer findet sich dabei“ (im Chlorkalk) „ein Anteil salzsauren Kalks, und dieser Anteil nimmt mit der Zeit zu auf Kosten des oxygeniert salzsauren Kalks“. DALTON schließt, daß nach dem Art, wie das trockene Präparat verfertigt wird, dieses eine vollständige Sättigung des Kalks mit „Säure“ (gemeint ist Chlor) sein müsse und daß man annehmen dürfe, daß aller Kalk an Chlor gebunden sei, bis auf den Teil, der als salzsaurer Kalk vorhanden sei, und daß diese Verbindung aber in Berührung mit Wasser nicht bestehen könne (interessant ist die Beobachtung im Vergleich mit der im theoretischen Teil zu behandelnden Hydrolyse), sondern die Hälfte ihres Kalks absetze und daher für basisch oxygeniert-salzsauren Kalk (nach heutiger Formel also $\text{Ca} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{matrix}$) genommen werden müsse. GILBERT bemerkt dazu,¹ daß, wenn ein Strom Chlorgas durch das trockene Kalkhydratpulver gehe, jedenfalls andere Verhältnisse vorliegen, als wenn das Chlor durch eine Kalkmilch streiche, wobei sich nach den Untersuchungen von GAY LUSSAC chlorsaure Kalk bilde. GILBERT meint, da das Wasser im trockenen Kalkhydrat durch seine Verwandtschaft zum Kalk stark gebunden sei, so wäre es wohl möglich, entweder daß die „Chlorine“ (Chlor) sich mit weniger Sauerstoff als im vorigen Falle (bei Kalkmilch) verbinde und daß „chlorinigsaurer Kalk“ (Hypochlorit) entstünde zugleich mit „chlorine-wasserstoffsaurer Kalk“ oder daß sich basische Verbindungen bildeten.

Sonderbarerweise spricht hier GILBERT eine Ansicht aus,

¹ Gilbert's Ann. 1815, 365.

welche um so größeres Interesse hat, als sie den heutigen Anschauungen ziemlich nahe kommt, um dann aber in demselben Aufsatz DALTON wieder Vorwürfe zu machen, daß er glaube, Chlor sei direkt an Kalk gebunden. Seite 367 schreibt er:

„DALTON glaubt, die oxygenierte Salzsäure (Chlor) sei in diesen beiden Präparaten (flüssiger und fester Chlorkalk) unmittelbar mit dem Kalke verbunden, ohne sich in Salzsäure und überoxygenierte Salzsäure (Chlorsäure) verwandelt zu haben, und lasse sich auf einem ähnlichen Wege mit den meisten Basen unmittelbar vereinigen zu wahren oxygeniert-salzsäuren Salzen, die wenigstens in flüssiger Gestalt wirklich vorhanden seien. Dieses ist indes eine unstatthafte Meinung. Solche Verbindungen wären Verbindungen von Chlorine mit Metalloxyden, die Chlorine treibt aber den Sauerstoff aus seinen Verbindungen aus und verbindet sich mit den Basen nur, wenn sie selbst durch Sauerstoff oder Wasserstoff in eine Säure verwandelt ist.“

Man sieht, daß die gleichzeitige Sauerstoffentwicklung bei der Bildung von Chloraten GILBERT verwirrt hat. Er spricht aber auch davon, daß es nicht das Chlor ist, welches einwirkt, sondern daß das Wasser eine Rolle bei den Reaktionen spielt.

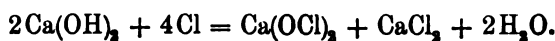
Interessant ist in dieser Beziehung noch ein anderer Ausspruch von GILBERT. Er schreibt:¹ „— — — und daß völlig trockene Chlorine auf die Pflanzenfasern“ nicht reagiert, sich auch nicht, nach Art der Säuren, mit Metalloxyden und Salzbasen und nur mit solchen verbindet; sondern sich nach Art des Schwefels und des Phosphors unmittelbar vereinigt — alles das, darf ich annehmen, ist meinen Lesern aus den Verhandlungen der Herren DAVY und GAY LUSSAC über dieses höchst merkwürdige Wesen hinlänglich bekannt.“

Es ist hier Falsches und Richtiges wunderbar vermengt. GILBERT macht darauf aufmerksam, daß trockenes Chlor mit Metalloxyden nicht reagieren kann, ein Punkt, der in dieser Abhandlung nochmals experimentell bewiesen werden muß, weil in der Zwischenzeit andere Ansichten entstanden und heute geläufig sind, dann aber glaubt er, daß Säuren mit Metalloxyden reagieren könnten. Richtig ist das nur in dem Falle, wo auch hier Wasser zugegen ist. Schließt er bei Chlor das Wasser aus, so müßte er es konsequenterweise auch bei Säuren thun und dann kämen wir zum Schluß — was auch das Resultat des experimentellen Theiles dieser Abhand-

¹ *Gilbert's Ann.* 1815, 316.

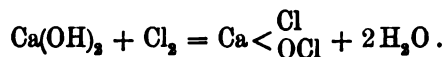
lung ist —, daß Chlor ohne Wasser nicht reagieren kann, daß es aber durch Hydrolyse mit Wasser zwei Säuren bildet, welche in Gegenwart von überschüssiger Base — in unserem Falle Kalkhydrat — sich zu den Salzen absättigen.

Im Jahre 1835 entdeckte BALARD die freie unterchlorige Säure und studierte dann auch die Zusammensetzung des Chlorkalks. Er kam zu der Überzeugung, daß der Chlorkalk eine Verbindung oder eine Mischung in äquivalenten Verhältnissen von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium sei, also $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2$, gemischt mit einem Überschusse von Kalkhydrat. Durch eine Untersuchung von GAY LUSSAC vom Jahre 1842¹ wurde die Formel von BALARD durch neue Gründe bestätigt und längere Zeit nahm man fast allgemein an, daß nicht nur die Lösungen des Chlorkalks, sondern auch der feste Chlorkalk ein solches Gemenge vorstelle. Für die Bildung des Chlorkalks hatte man dann die einfache Gleichung:



Diese Ansicht wurde jedoch durch zwei Umstände erschüttert, welche man auf die Länge nicht übersehen konnte, nämlich erstens, daß sich freies Chlorcalcium in dem Chlorkalk nicht entfernt in so großen Mengen durch Zerfiesslichkeit u. s. w. nachweisen ließ, als es jene Formel fordert, und zweitens, daß fester Chlorkalk ohne eine gewisse Menge freien Kalkhydrats nicht zu erhalten war. Daraus ging nun eine Reihe von anderen Formeln hervor.

ODLING vertrat 1861² zuerst die Ansicht, daß die Bildung des Chlorkalks durch folgende Gleichung ausgedrückt werde:



Nach dieser Auffassung wäre der Chlorkalk, statt eines Gemisches, ein krystallwasserhaltiges Chlorcalcium, in welchem das eine Chloratom durch den elektronegativen Bestandteil der unterchlorigen Säure ersetzt ist — also ein gemischtes Salz.

Dagegen findet die alkalische Reaktion des Chlorkalks darin keine Berücksichtigung.

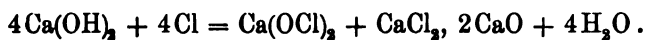
FRESENIUS stellte dann³ auf Grund von Versuchen von ROSE

¹ *Ann. chim. Phys.* [3] 5, 273.

² *Manual of Chemistry.*

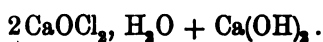
³ *Ann. chem. Pharm.* 118, 317.

die Behauptung auf, daß 4 Moleküle Kalkhydrat nur 4 Atome Chlor aufnehmen und der Prozeß nach folgender Gleichung vor sich gehe:



Nach dieser Gleichung ist aber die Thatsache nicht erklärt, daß sich ein Chlorkalk von über 32% aktivem Hypochloritchlor darstellen läßt.

Nach KOLB¹ enthält der chlorreichste trockene Chlorkalk 38.72% bleibendes Chlor und entspricht dieser Chlorgehalt der Formel:



Nach seiner Annahme wird der trockene Chlorkalk durch Wasser in natürliches Kalkhydrat und einen löslichen Teil zerlegt, welcher letzterer CaOCl_2 oder ein mehrfaches davon enthält. Die Formel von KOLB trägt wiederum weder dem Umstande Rechnung, daß im Handel meist nur ein 36prozentiger Chlorkalk anzutreffen ist, ebenso wenig wie der wiederholten Konstatierung, daß auch ein höher wie 38.7% iger Chlorkalk erhalten werden kann.

Auch DAVIS² gelang es bei allen seinen Versuchen nicht, Chlorkalk ohne größere Mengen Kalkhydrat herzustellen.

GÖPNER³ giebt dem Chlorkalk die einfache Formel CaOCl_2 und führt das Vorhandensein von Kalkhydrat in demselben darauf zurück, daß das durch Nebenreaktionen entstehende Chlorcalcium in Form von Krusten einen Teil des Kalkhydrats vor der Einwirkung des Chlors bewahre. Dieser Annahme traten RICHTER und JUNKER⁴ entgegen, da die im Chlorkalk vorhandene Menge des Chlorcalciums viel zu klein sei, um eine solche mechanische, schützende Wirkung auszuüben. Nach ihrer Ansicht steht das Vorhandensein von Kalkhydrat vielmehr mit der von TSCHINGJANGJANZ und FRICKE und REIMER⁵ bestätigten, ursprünglich von GRAHAM gemachten Beobachtung im Zusammenhang, wonach ganz trockenes Kalkhydrat kein Chlor aufnehme.

¹ *Wagner's Jahresb.* 1868, 207.

² *Chem. News* 27, 225.

³ *Dingl. Polyt. Journ.* 1873, 204.

⁴ *Dingl. Polyt. Journ.* 1874, 31.

⁵ *Dingl. Polyt. Journ.* 1869, 297.

WOLTERS¹ verwirft die Formel von GÖPNER und nimmt an, daß die entstehende Verbindung CaOCl_2 einen Teil des Kalkhydrats mechanisch umhülle und so der weiteren Chlorierung entziehe.

KOPFER² und auch STAHLSCHEIDT³ finden, daß ein mit Ätzkalk gemischtes Kalkhydrat chlorierbar sei.

Nach STAHLSCHEIDT bildet sich der Chlorkalk nach der Formel:



welche 39.01% aktives Chlor verlangt.

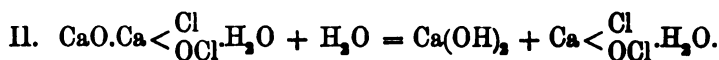
LUNGE nimmt ODLING's Formel als die wahrscheinlich richtige an. Seine Arbeiten, mit einer Anzahl seiner Schüler, namentlich SCHÄPPI, LANDOLT, NÄF, sind so bekannt, daß sie hier nur erwähnt zu werden brauchen. Sie bilden den Hauptstock der neueren Litteratur über Chlorkalk. Sein Handbuch der Sodaindustrie hat dem Verfasser reiches Material zu dieser Arbeit geliefert.

Noch zu erwähnen ist eine ganz neue Arbeit von DIRZ⁴, welcher sich den Chlorkalk nach folgenden aufeinander sich abspielenden Reaktionen gebildet denkt.

Bei niederer Temperatur:

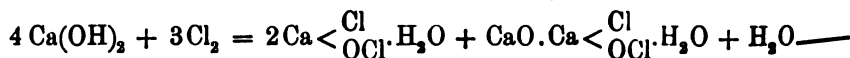


worauf bei Eintritt höherer Temperatur eine Dissoziation eintreten soll im Sinne:



Das hierbei entstehende Kalkhydrat soll dann eine neue Menge Chlor aufnehmen gemäß der Gleichung I.

Nach DIRZ ist der nächste Vorgang unter Bildung eines anderen Chlorkalkes:



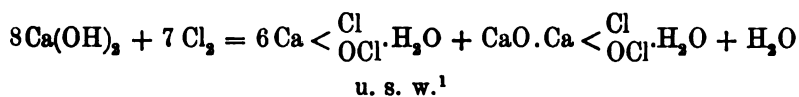
¹ Journ. prakt. Chem. 1874, 128.

² Ann. Chem. Pharm. 177, 246.

³ Dingl. Polyt. Journ. 1876, 243. 335.

⁴ Zeitschr. angew. Chem. 1901.

Enthält das verwendete Kalkhydrat einen genügenden Überschufs von Wasser über die zur Bildung des Monohydrats nötige Menge, so entsteht durch wieder eintretende Dissoziation der intermediären Verbindung und weiterer Aufnahme von Chlor:



Aus dieser historischen Zusammenstellung erhellt, dafs in Bezug auf das Wesen des Chlorkalks durchaus noch keine einheitliche Meinung vorhanden ist.

Auch in Bezug auf die Bedingungen, unter welchen sich Chlorkalk bildet, sind die Ansichten geteilt. Während die einen behaupten, dafs Wasser bei der Chlorierung keine wesentliche Rolle spielt, indem sich selbst ein ungelöschter und ihrer Meinung nach wasserfreier Kalk chlorieren lasse, so behaupten wieder andere, dafs nur teilweise gelöschter Kalk und sogar reines Kalkhydrat, welches kein überschüssiges Wasser enthalte, nicht chlorierbar sei und dafs das Wasser bei der Chlorierung eine wesentliche Rolle spielte.

Auch in Bezug auf die Alkalität, welche sich stets in einem Handelschlorkalk nachweisen läfst, sind die Gelehrten nicht einig. Während es Autoren giebt, welche glauben, dafs Kalkhydrat oder basisches Calciumchlorid oder basisches Calciumoxychlorid in eine Chlorkalkformel einzubeziehen sei, giebt es wieder andere, welche der Meinung sind, dafs die gebildete bleichende Verbindung das noch vorhandene Kalkhydrat umhülle und vor Chlorierung schütze — also dafs dieses Kalkhydrat dem Chlorkalk nur mechanisch beigemischt sei.

Als sicheres Resultat der reichhaltigen Litteratur über dieses Gebiet können aber doch folgende drei von LUNGE festgestellten Hauptpunkte betrachtet werden:

1. Das Kalkhydrat mufs möglichst hochprozentig, das heisst frei von anderen mineralischen Bestandteilen und auch frei von Karbonat sein.
2. Ein gröfserer Überschufs von Wasser ist zu vermeiden; er soll nicht über 5% betragen.

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 180.
Z. anorg. Chem. Bd. 83.

3. Die Chlorierungstemperatur soll nicht zu tief, aber auch nicht über 40° liegen und wird am besten ungefähr auf 20° gehalten. LUNGE's Handbuch der Sodaindustrie giebt über eine Reihe von Einzelheiten dankenswerte Auskunft.

Experimenteller Teil.

Die bisherigen Untersuchungen sind von der Annahme ausgegangen, daß es das gasförmige Chlor ist, welches mit dem Kalk in Reaktion tritt. Unter dieser Voraussetzung glaubt auch LUNGE, daß die Konstitution von festem und von flüssigem Chlorkalk eine verschiedene sei. Es ist dies auch thatsächlich, wie später gezeigt wird, der Fall, aber nur insofern, als bei verschiedenem Wassergehalt auch verschiedene hydrolytische Spaltprodukte entstehen. Dem gleichen Grunde ist es auch zuzuschreiben, daß verschiedene Autoren der Meinung sind, daß ein unvollständig gelöschter Kalk chlorierbar sei, während, wie schon erwähnt, andere behaupten, daß sich wasserfreies Kalkhydrat oder Ätzkalk nicht chlorieren lassen.

Da dieser Punkt sehr wichtig schien und ich die Bemerkung machen konnte, daß elektrolytisches Chlorgas, welches Kohlensäure enthielt, um so besseren Chlorkalk gab, je wasserfreier das Gas selbst und auch das Kalkhydrat war, so stellte ich hierüber genaue Versuche an.

Handelskalk schien mir zu einwandfreien Versuchen zu unrein. Ich stellte mir daher einen reinen Ätzkalk durch Brennen von Marmor her. Im Laboratoriumsmaßstab gelingt es nicht leicht, ohne weiteres ein brauchbares Produkt zu erhalten, indem der Ätzkalk stark karbonathaltig ausfällt und sich außerdem nur schwer zu einem feinen Kalkhydratmehl ablöschen läßt. Dasselbe fällt stets körnig aus und enthält auch totgebrannte Stücke. Es ist notwendig, den etwa 24 Stunden auf helle Rotglut erhitzten Marmor beinahe noch glühend ins Wasser zu werfen und das so erhaltene körnige Hydrat nochmals heller Rotglut auszusetzen. So behandelt, ergibt sich ein kohlenstofffreier Ätzkalk, welcher sich sehr leicht löst und auch frei von totgebrannten Stücken ist. Das Hydratwasser des erstmalig gelöschten Kalkes scheint beim nochmaligen Glühen eine sprengende Wirkung auszuüben.

Wurde dieser reine Ätzkalk nun unvollständig gelösch, wie es SCHÄPPI gethan hat, und hierauf mit reinem trockenem Chlor behandelt,

so bildete sich unter starker Wärmeentwicklung Chlorkalk. Der Gehalt an aktivem Chlor stieg mit steigendem Gehalte des Ätzkalkes an Kalkhydrat. Meine Resultate sind ähnlich denjenigen, welche SCHÄPPI in LUNGE's Laboratorium erhielt.

Es ergab sich beispielsweise:

Wassergehalt	aktives Chlor
7.4 %	8.2 %
9.3	13.4
12.1	17.2

Diese vorerst erhaltenen Resultate berechtigen aber noch nicht zu einem definitiven Schlusse. Es war die Möglichkeit vorhanden, **dafs** in unvollständig gelöschtem Kalke doch noch freies Wasser, **welches** noch nicht zur Einwirkung gekommen war, vorhanden sein **könnte**. Würde die Möglichkeit zur Gewifsheit, so könnten auch die **Widersprüche** früherer Arbeiten ihre Erklärung finden.

Um zu dieser Gewifsheit zu gelangen, wurde nun Ätzkalk mit **so viel** Wasser abgelöscht, **dafs** ein dicker Brei entstand. Die Masse **wurde** dann in einer Flasche mit engem Abzugsrohr mehrere **Stunden** im Trockenschrank auf 120° erhitzt, um sämtliches überschüssige **Wasser** zu entfernen und um dadurch ein völlig trockenes Kalkhydrat zu erhalten. Dieses letztere giebt sein chemisch gebundenes **Wasser** bei dieser Temperatur noch nicht ab.

Wurde dieses vollkommen trockene Kalkhydrat unter den **nötigen** Kautelen (nochmaliges Trocknen bei 120° nach dem Einfüllen, in eine Glasröhre gefüllt und mit durch Schwefelsäure **nochmals** getrocknetem Bombenchlor) behandelt, so trat absolut **keine** Chlorierung ein, wie lange auch das Chlor damit in **Berührung** blieb. Ein Thermometer, welches die Temperaturänderung **anzeigen** sollte, blieb konstant, und nach dem Vertreiben des **überstehenden** Chlors durch völlig trockene Luft war weder Chlorid, **noch** Hypochlorit, noch Chlorathchlor in dem so behandelten Kalkhydrat nachzuweisen. Die Chlorierung begann aber sofort, als ein **Tropfen** Wasser dem Kalkhydrat zugesetzt wurde. Tritt die **Chlorierung** einmal ein, so wird durch die Reaktion selbst weiteres **Wasser**, welches sich in Form von Tröpfchen an die Wandungen **setzt**, freigemacht und die Reaktion verläuft sehr rasch unter **Temperatursteigerung** bis zu 100°. Das abdestillierte **Wasser** wird bei **Beendigung** der Chlorierung und während der nunmehrigen **Abkühlung** vollständig unter Bildung von Hydratwasser resorbiert. Bei

dieser Chlorierung, wobei Temperaturerhöhung bis zu 100° eintritt, ergibt sich ein Chlorkalk mit einem Gehalt von 17—23% aktivem Chlor, nie aber mehr.

Es ist demnach der Beweis erbracht, daß völlig trockenes Chlor auf völlig trockenes Kalkhydrat nicht einzuwirken vermag. Das Resultat entspricht den Ansichten von TSCHINGJANGJANZ, GRAHAM, FRICKE und REIMER, welche dieses Resultat behaupten, den Versuch aber nicht in dieser Weise ausgeführt haben. Im Gegensatz zu ihren Ansichten, daß unvollständig gelöschter Kalk nicht chlorierbar sei, stehen aber meine Versuchsergebnisse, da der unvollständig gelöschte Kalk, wie gezeigt, Wasser enthalten kann und dann auch chlorierungsfähig ist. Tritt die Reaktion durch das freie Wasser aber einmal ein, so bildet sich über dem Kalk eine Atmosphäre von Wasserdampf, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt.

Die in LUNGE'S Laboratorium ausgeführte Arbeit von SCHÄPPI giebt an, daß ein Ätzkalk mit 6.5% Wassergehalt schon einen Chlorkalk von 9.06% aktivem Chlor gebe. Das Resultat, welches wie früher erwähnt, ungefähr auch meinen Versuchsergebnissen entspricht, ist also durch die Gegenwart von freiem Wasser erklärt. Da Chlor schwer zu trocknen ist, so wäre es außerdem noch möglich, daß das von SCHÄPPI verwendete Gas nicht vollkommen von jeder Feuchtigkeit befreit war, während ich das heute bequem erhältliche wasserfreie Bombenchlor verwenden konnte.

Resultat: Chlorgas wirkt nicht direkt auf Kalkhydrat ein, sondern bildet mit Wasser erst ein Intermediärprodukt. Das Wasser spielt beim Chlorierungsprozesse eine wichtige, gewissermaßen katalytische Rolle.

Dem theoretischen Teil vorgreifend, ergibt sich durch dieses Resultat die Notwendigkeit einer neuen Auffassung über den Prozeß der Chlorkalkbildung. Es ist nicht das gasförmige Chlor, sondern es sind seine hydrolytischen Spaltprodukte, unterchlorige Säure und Salzsäure, welche auf Kalkhydrat einwirken, beziehungsweise Hydroxylionen zurückdrängen und neutrales, nicht dissoziiertes Wasser bilden.

Die Salzsäure, welche zuerst reagieren wird, kann in Gegenwart von gelöstem Kalkhydrat nur Calciumchlorid und Calciumoxychlorid bilden, wie erwähnt unter Wasserbildung. In dem Maße wie sie sich absättigt, muß nach dem Massenwirkungsgesetz in Gegenwart von

¹ Dissertation, Zürich 1882.

überschüssigem Chlor stets wieder neue Salzsäure entstehen und gleichzeitig, da auch unterchlorige Säure mit Hydroxylen reagiert, bildet sich auch immer wieder neue unterchlorige Säure. Wir haben also summarisch, nach dem Endeffekt gesprochen, d. h. mit Angabe der Menge vorhandener Hydroxyle in Gegenwart von Calciumionen, Reaktionen der unterchlorigen Säuren teils mit dem ursprünglichen Kalkhydrat, teils mit den Einwirkungsprodukten der Salzsäure auf Kalkhydrat, also mit Calciumoxychlorid und Calciumchlorid.

Das Produkt, das wir Chlorkalk nennen, kann also bestehen aus den Verbindungen:

I. $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ neben $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und im Absättigen begriffener freier HOCl und HCl neben einem Überschuss an Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat;

II. oder: $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ neben $\text{Ca} < \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ und freier, im Absättigen begriffener HOCl und HCl neben Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat; (event.)

III. aus Umwandlungsprodukten dieser.

Der unter Gleichung I angeführte Prozess wird bei Beginn der Chlorierung eintreten, solange ein großer Kalküberschuss in der Kammer ist. Prozess II tritt ein bei zu rascher Chlorierung oder auch im späteren Chlorierungsverlauf.

Da die unterchlorige Säure selbst, wie auch ihre Salze sich leicht in Chloridchlor und Sauerstoff oder auch in Chloridchlor und Chloratchlor umwandeln lassen, so werden, unter Umständen weitere sekundäre Reaktionen, welche dieser Umwandlung günstig sind, vor sich gehen. Es wird Bedingungen geben, welche eine Zersetzung des Chlorkalks unter Sauerstoffentwicklung begünstigen, und wieder andere, unter denen eine Chloratbildung eintritt.

Vorerst mögen, bevor auf den experimentellen Nachweis dieser Veränderungen eingegangen wird, noch die Einwirkungen der unterchlorigen Säure bei der Bildung von Hypochloriten kurz besprochen werden, um dann das Experiment anzustellen, ob sich Calciumoxychlorid im Chlorkalk findet. Es muß natürlich, wenn die neue Auffassung der Chlorkalkbildung richtig ist, wenigstens intermediär, solches durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Kalkhydrat sich bilden.

Nachweis der Gegenwart von Calciumoxychlorid im Chlorkalk.

Calciumoxychlorid bildet sich nicht nur intermediär, sondern findet sich auch im guten, fertigen Chlorkalk.

Wird nämlich Chlorkalk in Wasser gelöst, so bildet sich stets bei größerer Verdünnung ein voluminöser flockiger Niederschlag, der aussieht, als ob er eben erst aus einer Verbindung ausgeschieden worden wäre. SCHÄPPI hat in LUNGE's Laboratorium diesen Rückstand untersucht und konstatiert, daß derselbe größtenteils aus Kalkhydrat besteht. Eine Analyse ergab beispielsweise:

$$\begin{aligned} \text{CaO} &= 63.42\% \\ \text{Wasser als Hydrat} &= 14.4\% \end{aligned}$$

Nachforschungen über die Herkunft dieses Kalkhydrats hat jedoch SCHÄPPI nicht angestellt, sondern begnügte sich mit dieser Konstatierung.

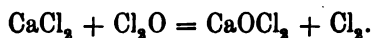
Betrachten wir nun die Eigenschaften von basischem Calciumchlorid. Dasselbe bildet lange, federähnliche, weiße Krystalle, welche sich mit Wasser infolge von Hydrolyse zersetzen, indem sich neutrales Calciumchlorid und Kalkhydrat bildet. Je größer die Verdünnung, um so vollständiger ist die Zersetzung. Es findet bei dieser Zersetzung ein starkes Aufquellen statt und das ausgeschiedene Kalkhydrat sieht ebenso aus, wie dasjenige, welches sich in einer verdünnten Chlorkalklösung findet. In konzentrierter Chlorcalciumlösung läßt sich dasselbe unzersetzt umkrystallisieren.

KINGZETT hat nun vor über 20 Jahren — in der Annahme, daß Chlorkalk ein einheitlicher Körper sei — Versuche angestellt, um Chlorkalk als krystallisierte Verbindung zu erhalten. Er ließ eine filtrierte Chlorkalklösung in einer Kältemischung gefrieren und die entstandene feste Masse auftauen, wodurch er federähnliche, fast 25 mm lange Krystalle erhielt, welche nichts anderes als Calciumoxychlorid gewesen sein können, vielleicht mit etwas $\text{Ca} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{matrix}$ gemengt, da die Masse immer noch bleichende Eigenschaften zeigte.

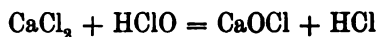
Ich habe diesen Versuch wiederholt und zwar mit Chlorkalk von verschiedener Provenienz, ebenso mit selbst hergestelltem. Aus völlig konzentrierter Chlorkalklösung lassen sich in der That beim Abkühlen in einer Kältemischung leicht federähnliche Krystalle erhalten, welche beim Auswaschen mit Chlorcalciumlösung um so weniger

Hypochloritchlor enthalten, je länger das Nachwaschen gedauert hat, und bei Anwendung von ursprünglich nur etwa 33%igem trockenem Chlorkalk kaum mehr auf Hypochlorit reagieren. Beim Verdünnen mit Wasser aber bildet sich aus diesen Krystallen voluminöses Kalkhydrat, während Chlorcalcium in Lösung geht. Diese Konstatierung ist wichtig, weil sie beweist, daß Salzsäure auf Kalkhydrat eingewirkt hatte, event. auch unterchlorige Säure auf Kalkhydrat unter Bildung von basischem Calciumhypochlorit. Sodann beweist sie, daß eine einheitliche Formel dem Chlorkalk nicht gegeben werden kann und daß die Umhüllungstheorie allein auch nicht die alkalische Reaktion des Chlorkalk erklärt. Dagegen bestätigt sie die neue Auffassung, denn wenn Calciumoxychlorid oder basisches Calciumhypochlorit $\text{Ca} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{matrix}$ sich im Endprodukt — dem fertigen Chlorkalk — nachweisen läßt, so muß solches auch als Intermediärprodukt vorhanden sein. Unterchlorige Säure wirkt also im Laufe des Chlorierungsprozesses auch auf Calciumoxychlorid ein, ebenso wie dies Salzsäure thut. Der Nachweis, daß sich beim Überleiten von unterchloriger Säure über Calciumoxychlorid ein Bleichkalk bildet, ist übrigens schon von BRAUT erbracht worden, welcher auf diese Weise ein Produkt von 3% aktivem Hypochloritchlor erhielt.

Es wäre nun noch eine eventuelle Einwirkung von unterchloriger Säure auf neutrales Calciumchlorid zu erwähnen. LUNGE und NÄF fanden, daß reines Chlorcalcium beim Überleiten von unterchloriger Säure eine große Menge davon aufnimmt, und daß sich auf diese Weise ein Chlorkalk bildet, der kein überschüssiges Kalkhydrat, bzw. Calciumoxychlorid, wie der gewöhnliche Chlorkalk enthält, dagegen, wie selbstverständlich, viel überschüssiges Chlorcalcium. Sie weisen damit nach, daß Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in erheblichem Maße zersetzt wird nach folgendem, von ihnen angegebenem Schema:



Die Analyse der Gase zeigte ganz deutlich, wie das Cl_2O des tretenden Gases beim Austritte größtenteils in freies Chlor verandelt war. Zur Erklärung der Chlorbildung wird von ihnen angenommen, daß ein Atom Chlor aus CaCl_2 durch unterchlorige Säure als Salzsäure verdrängt wird:



und daß die verdrängte Salzsäure mit überschüssigem Chlormonoxyd freis Chlor bildet.

Nach v. TRESSENHOLT¹ könnte die obige, von LUNGE aufgefundene Reaktion einfacher erklärt werden durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Calciumchlorid unter Bildung von Ätzkalk, der mit dem frei werdenden Chlor sich zu Chlorkalk verbindet, zum Teil auch wahrscheinlich mit unterchloriger Säure Calciumhypochlorit bildet. Letztere Ansicht dürfte unzutreffend sein. Nach den Analysen von LUNGE enthielt aber das erhaltene Produkt keine merklichen Mengen von freiem Ätzkalk. Es muß deshalb, wie weiter unten sich zeigen wird, auf alle Fälle auch Chloratbildung eingetreten sein.

Wenden wir uns nun zu den Bedingungen, welche die Zersetzung von Chlorkalk, also allgemein von Hypochloriten herbeiführen.

Zersetzung von Chlorkalk

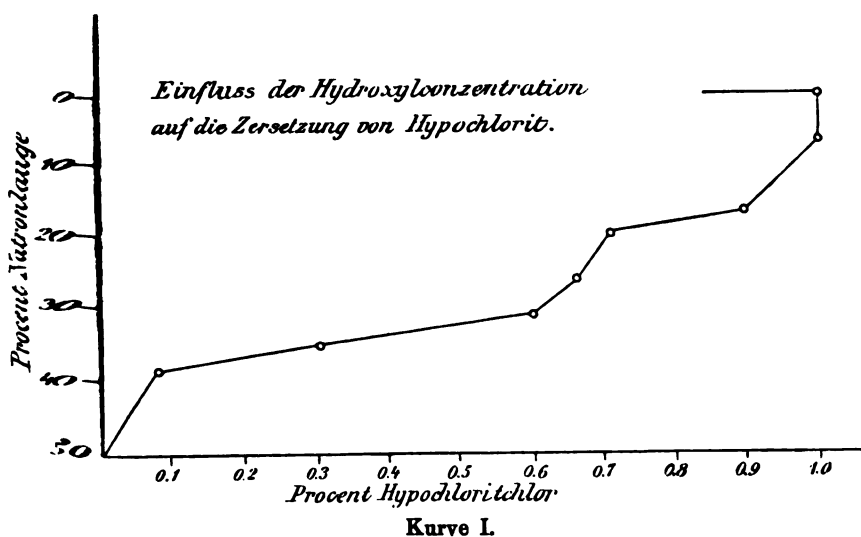
a) unter Sauerstoffentwicklung.

Eine Art der Zersetzung des Chlorkalks besteht in dem Übergang von Hypochlorit in Chlorid unter Sauerstoffentwicklung. Die Zersetzung tritt in stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur, also bei großer Hydroxylkonzentration ein. Die Bedingungen hierzu sind in Chlorkalkkammern beim Beginn des Überhitzens von reinem Chlor über frisches und stark angefeuchtetes Kalkhydrat gegeben. Es bildet sich eine verhältnismäßig konzentrierte Kalkhydratlösung, welche unter starker Wärmeentwicklung — da ja Bildung von Wasser eintritt — mit Salzsäure und unterchloriger Säure reagiert. Eine allzu übermäßige Hydroxylkonzentration ist allerdings nicht möglich, weil Kalkhydrat in Wasser schwer löslich ist. Mit dieser Eigenschaft erklärt sich auch die Tatsache, daß Kalkhydrat unter allen Basen sich am besten zur Bildung von Hypochloriten eignet. Immerhin tritt beim Überleiten von konzentrierten, reinem Chlor über frisches Kalkhydrat doch schon Sauerstoffentwicklung ein. Ich habe bei Kammer im Großbetrieb diese Tatsache direkt nachgewiesen, indem ich beim Austrittsrohr einen glimmenden Span zum Entzünden bringen konnte. Durch geringeren Wassergehalt des Kalkhydrats, durch

¹ Journ. prakt. Chem. 1901.

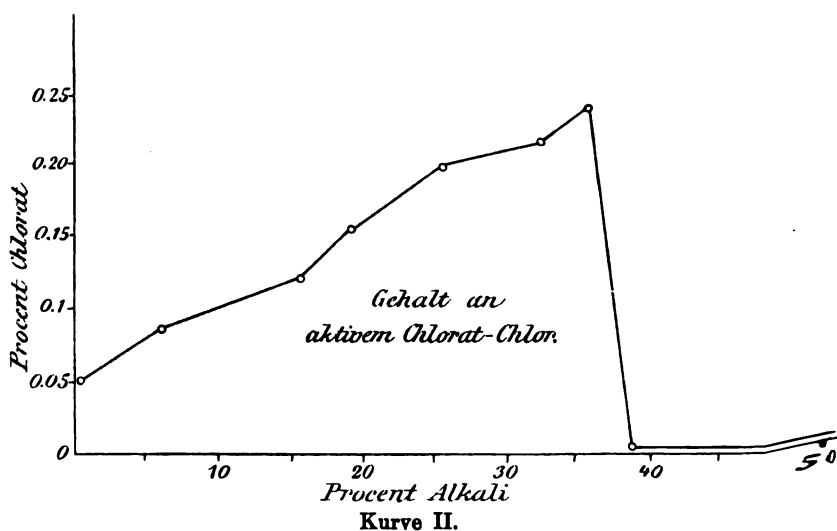
Verdünnen des Chlors mit Luft, welche beide Faktoren mit der durch Abführung der Wärme erreichten Kühlung die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, sowie außerdem durch Kühlung der Außenwände der Chlorierungskammern wird der Sauerstoffentwicklungsprozess zurückgedrängt. Die Thatsache ist in der Technik geläufig, so dass nie ein konzentriertes Chlor zur Verwendung kommt. Außerdem ist bekannt, wie sich auch in LUNGE'S Sodaindustrie angegeben findet, dass im Winter stets ein höherer prozentiger Chlorkalk zu erzielen ist wie im Sommer.

In welcher Weise starke Alkalität und hohe Temperatur die Hypochloritzersetzung unter Sauerstoffentwicklung veranlassen, zeigen anschaulich die beiden unten folgenden Kurven.



Die diesen Kurven zu Grunde liegenden Daten sind folgende: Zu je 50 ccm einer Natronlauge, deren Gehalt in Kurve I als Ordinate, in Kurve II als Abszisse aufgetragen ist, wurde so viel Chlorkalk gegeben, dass in verschiedenen, zur Untersuchung kommenden Lösungen 1% aktives Hypochloritchlor vorhanden war. Es wurden darauf alle Lösungen während einer halben Stunde unter gleichförmigen Bedingungen auf 100° erhitzt und dann der nach dieser Zeit verbliebene Rest an Hypochloritchlor mit arseniger Säure bestimmt. Man sieht deutlich die steigende Zersetzung mit steigender HydroxyloKonzentration. Hier ist es wohl am Platze, darauf hinzu-

weisen, was auch schon LUNGE und LANDOLT gethan haben, **dafs** Lehrbücherangaben, wonach Chlorate durch Einleiten von Chlor in konzentrierte, heifse Alkalilaugen erhalten werden sollen, nicht **zu-**treffend sind; denn der Zerfall der Hypochlorite findet mit steigen-



dem Alkali — von einer gewissen Minimalgrenze an — in Sauerstoff und Chloridchlor statt. Bei 50% Alkalilösung ist die Sauerstoffentwicklung sogar der allein vor sich gehende Prozess.

Die den Kurven zu Grunde liegenden zahlenmäßigen Beziehungen sind folgende:

Gehalt NaOH	Hypochloritchlor	Chloratchlor	Summe
50.47 %	—	—	—
38.10	0.077 %	—	0.077 %
35.87	0.294	0.236 %	0.053
32.54	0.60	0.21	0.80
26.4	0.71	0.19	0.90
18.94	0.72	0.16	0.88
16.85	0.90	0.13	1.0
6.97	1.04	0.07	1.11
2.61	1.03	0.05	1.08
1.77	1.04	0.05	1.09
1.18	1.02	0.06	1.08

Statt, **dafs** nach dem Kochen, ebenfalls wie ursprünglich 1% aktives Hypochloritchlor und also bei 100% iger Umwandlung in

rat, auch 1% aktives Chloratchlor plus den ursprünglich vorhandenen 0.05—0.06% vorhanden wäre, zeigt es sich, daß der te Teil verloren gegangen ist, und zwar in Form von Sauerstoff, und eine Konzentration von über 35% Natronlauge vorhanden ist. Die Wirkung der Hydroxyle ist ungleich und zwar hängt die ihrer Wirkung ganz von der Konzentration ab; bis zu etwa , Natronlaugegehalt wirken die Hydroxyle konservierend auf Hypochloritchlor dann tritt bis zu etwa 35% eine Phase der atbildung ein, um dann der Sauerstoffentwicklung Platz zu ren.

Ebenso wie ein zuviel an Hydroxylionen der Hypochloritbildung tröglich ist, so steht es auch mit einem zuwenig. Wirkt Chlorer auf Körper ein, welche im Stande sind, den Gleichgewichtsund, der zwischen Salzsäure und unterchloriger Säure besteht, uch zu stören, daß Wasserstoffionen durch Absättigen der säure entfernt werden, so bildet sich vorerst in dem Mafse, die Absättigung vor sich geht, freie unterchlorige Säure. Diese ber sehr unbeständig und wandelt sich leicht in Chlorsäure um. Zu der früher, im historischen Teil erwähnten, experimentell gewiesenen Thatsache, daß unterchlorige Säure im Chlorwasser alten ist, möchte ich vorerst noch einen solchen Versuch eren, der von mir ausgeführt wurde.

Giebt man zu Chlorwasser neutrales Silbernitrat und filtriert abgeschiedenen Chlorsilber, so erhält man eine klare Lösung, be beim Kochen sich trübt unter nochmaliger Ausscheidung Silberchlorid. Es muß also Chlor in nicht ionisierter Form vollen gewesen sein und zwar ist dies in Form von Hypochlorit-. Beim Erwärmen tritt, ohne daß im Gehalt der Wasserstoff-1 irgend etwas verändert worden wäre, da die Salzsäure durch Äquivalent an Salpetersäure ersetzt ist, Zerfall der unterigen Säure ein; sie spaltet sich in Salzsäure und Chlorsäure. sich wirklich Chlorsäure bildet, zeigt sich beim Eindampfen Glühen bei Silbernitratüberschuß nach Absättigung mit Alkali, si sich nochmals Chlorsilber bildet.

Der Fall der Gleichgewichtsstörung tritt ein, wenn Chlor mit item Calciumkarbonat in Berührung kommt. Schon HUBER hierüber, daß sich viel unterchlorige Säure bilde, welche sich rasch in Chlorsäure umwandle. Zahlenmäßige Belegresultate allerdings nicht vorhanden. Deshalb war es angezeigt, eigene uche über dieses Verhalten anzustellen. Vorerst zeigte es sich,

dafs völlig trockenes Chlor auf völlig trockenes Calciumkarbonat nicht einwirkt — eine Bestätigung des früher Gesagten, dafs es die Bestandteile des Chlorwassers sind, welche reagieren. Aus den angestellten Versuchen seien zwei herausgegriffen:

Beim Durchleiten von Chlor bei Zimmertemperatur durch eine Calciumkarbonatsuspension in Wasser bildeten sich in 15 Stunden 5.8% Calciumchlorat neben 11.3% Calciumchlorid; beim Durchleiten bei Siedehitze in derselben Zeit 8.5% Calciumchlorat neben 23.6% Calciumchlorid.

Die der unterchlorigen Säure im Chlorwasser das Gleichgewicht haltende Salzsäure kann primär allein mit dem Karbonat reagieren, da unterchlorige Säure dies nicht im stande ist; das Chlorat bildet sich also aus der übrig bleibenden unterchlorigen Säure durch einen der Hydrolyse ähnlichen Vorgang, der in folgender Weise wohl zu denken ist.



Die gebildeten Spaltprodukte wirken dann erst wieder auf Calciumkarbonat ein. Am Schlufs der Versuche waren stets nur verschwindende Mengen Hypochloritchlor nach dem Abblasen des überschüssigen Chlors anwesend. Der gröfsere Calciumchloridgehalt im Vergleich zum Chloratgehalt, beim Arbeiten in der Wärme, rührt möglicherweise von einer mit der Temperatur steigenden Tendenz zur Sauerstoffabspaltung her, kann aber auch seine Erklärung darin finden — und dies ist sehr wahrscheinlich —, dafs ein Teil der unterchlorigen Säure vor der Umlagerung in Chlorsäure einfach abdestilliert. Der experimentelle Nachweis fehlt noch, doch hat JAKOWSKIN auch Salzsäure und unterchlorige Säure auf diese Weise aus Chlorwasser von einander getrennt.

Auch freie, reine, unterchlorige Säure wandelt sich in Gegenwart von Karbonaten sehr rasch in Chlorsäure um, ohne dafs ein Überschufs von Chlor notwendig wäre, sondern nur die Störung des Gleichgewichtszustandes durch Wegnahme der Salzsäure, beziehungsweise der Wasserstoffionen. Es zeigte sich beim Stehen von unterchloriger Säure in zwei Proben unter sonst gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur — aber das eine Mal rein, das andere Mal in Gegenwart von Calciumkarbonat.

Zeit	HOCl rein	HOCl + CaCO ₃
Stunden 2	10.62 ccm As ₂ O ₃ 1/10 N.	10.22 ccm As ₂ O ₃ 1/10 N.
48	10.62	6.92
96	10.51	5.74
144	10.50	4.75
192	10.37	3.84

Damit die im Chlorkalk enthaltenen Hypochlorite durch Hydro-
mit der fast stets darin enthaltenen Feuchtigkeit nicht zerfallen
dem Schema:



in Ätzalkali und freie unterchlorige Säure, welche sich dann in
säure umwandelt, welche letztere sich durch Einwirkung auf
chlorit wieder absättigt — wieder dadurch unterchlorige Säure
nacht etc. — bis alles Hypochlorit in Chlorat umgewandelt
- ist es nötig, daß stets freies Alkali im Chlorkalk vorhanden
Ist dies nicht der Fall, so tritt Zersetzung desselben ein. Ob
freier Ätzkalk oder Calciumoxychlorid zugegen ist, bleibt sich
1, da es sich nur um die Gegenwart von Hydroxylen handelt
die Bezeichnung basisches Chlorid und Kalkhydrat ja nur die
Verhältnisse ausdrücken, zu welchen Hydroxyle und Calcium-
stehen. Daß Calciumoxychlorid zugegen ist, wurde ja experi-
ell nachgewiesen.

Mit diesen Betrachtungen ist die Wirkung von überschüssigem
auf schon fertig gebildeten Chlorkalks leicht erklärt. Auf die
ungen von überschüssigem Cl wird in der Technik Rücksicht
men.

So schreibt LUNGE (Sodaindustrie 408): „Es ist nämlich sicher,
wenn der chlorometrische Gehalt des Chlorkalks sein Minimum
hat, er durch überschüssig zuströmendes Chlor wieder redu-
wird.“ „SCHEURER-KESTNER hat durch eine Versuchsreihe
atiert, daß die obersten Schichten des Chlorkalks in der Kammer,
e ja mit dem Gase in unmittelbarer Berührung sind und die
reichsten sein müßten, stets weniger wirksames Chlor zeigen
ie darunter liegende Schicht.“ „Mir begegnete es einmal, daß
3% iger Chlorkalk, welcher durch einen Überschuss von Chlor
5% gebracht werden sollte, auf 27% wirksames Chlor herab-
“

Damit sind die Versuchsbedingungen für die Darstellung von
kalk festgestellt. Es bleibt noch zu erwähnen, daß der Chlo-

rierungsprozefs unterbrochen werden mufs, wenn ein Minimalgehalt an Hydroxylen — ausgedrückt als Ätzkalk — von etwa 6—8 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorhanden ist, wenn nicht die bekannten schmierigen und stark chlorathaltigen Produkte entstehen sollen. Je gröfser der Gehalt an freiem Wasser im fertigen Chlorkalk, um so gröfser ist auch die Gefahr der Zersetzung durch Hydrolyse.

Ich habe auch versucht, wie weit in Natronlauge die Hydroxylen aufgebraucht werden dürfen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Die Temperatur, die Geschwindigkeit des Einleitens und die Intensität der Rührung sind natürlich Faktoren, welche berücksichtigt sein müssen, und welche eine Menge von Versuchen erfordern. Wurde eine 10 % Chlorkaliumlösung mit 5 % Ätzkali gemischt und 125 Blasen reines Chlor pro Minute ohne künstliche Rührung eingeleitet und bei Zimmertemperatur gearbeitet, so konnte als Maximalgehalt 0.81 % aktives Hypochloritchlor erhalten werden. Es blieb also noch über 4 % freie Natronlauge übrig. Beim weiteren Chloreinleiten sank der Gehalt, weil Chloratbildung eintrat.

Es fehlen nun allerdings noch experimentelle Daten über die Reaktionsgeschwindigkeiten unter den verschiedensten Bedingungen. Die Prüfung wird aber sehr kompliziert, soll aber in einer späteren Arbeit versucht werden.

Soll nun zur Chlorkalkdarstellung elektrolytisch erzeugt es, kohlen säurehaltiges Gas verwendet werden, so ist zu berücksichtigen, dafs Kohlensäure aus Hypochloriten die unterchlorige Säure auszutreiben vermag; und zwar deshalb, weil der Gleichgewichtszustand von unterchloriger Säure und Kohlensäure (H_2CO_3) in wässrigen Lösungen dadurch gestört wird, dafs die Kohlensäure bzw. das CO_3 -Ion durch Calciumionen zurückgedrängt und als kohlen saurer Kalk ausgefällt wird. Ausserdem drängt Kohlensäure Hydroxylen zurück und sättigt Kalkhydrat ab.

Wichtig ist die Thatsache, dafs wirkliche wässrige Kohlensäure hierzu nötig ist und dafs das Anhydrid unschädlich ist. Durch völliges Trocknen des elektrolytischen Chlorgases vor dem Überleiten erhalten wir also ein Gemisch von Chlor und Dioxyd, welche beide auf völlig trockenes Kalkhydrat nicht einzuwirken vermögen.

PARNELL, HURTER und LUNGE haben das Verhalten von Kohlensäure gegenüber Kalkhydrat und Chlorkalk eingehend studiert. Es hat sich nach HURTER's Versuchen gezeigt, dafs reine Kohlensäure nicht so rasch absorbiert wird, wie reines Chlor, dafs aber der

Feuchtigkeitsgehalt eine große Rolle spielt, wenn Gemische von Chlor und Kohlensäure über Kalk zur Absorption geleitet werden.

LUNGE und SCHÄPPI konstatierten, daß Kohlendioxyd wenig oder gar nicht auf trockenen Chlorkalk einwirken, während Kohlensäure, also feuchtes Kohlendioxyd bei 70° den größten Teil des Chlors auszutreiben vermag.

Ich habe diese Versuche wiederholt. Chlorkalk wurde eine Woche über Schwefelsäure getrocknet und noch nach dieser Zeit etwas nach freiem Chlor. Während 4 Tagen wurde nun völlig trockenes Kohlendioxyd über den in einer Röhre befindlichen Chlorkalk geleitet.

Die Zusammensetzung war

vor dem Durchleiten:	nach dem Durchleiten:
aktives Chlor 34.79 %	34.4 %
Chloratchlor 1.29	1.29
H ₂ O 8.47	—
CaCO ₃ 17.6	—
Ca(OH) ₂ 6.46	0.61
CaCl ₂ 13.33	—

Die ausgetriebenen Chlormengen, welche in Jodkalium aufgefangen wurden, betragen:

Nach 24 Stunden	1.8 %
48	0.5
72	0.24
96	0.20

Da sich bei Anwendung feuchter Kohlensäure das Kalkhydrat (bezw. OH) absättigt, ist es klar, daß bei Feuchtigkeitszutritt die früher besprochene hydrolytische Spaltung eintreten wird. Einwirken konnte das Dioxyd, weil nach dem 8tägigen Stehen über Schwefelsäure jedenfalls doch noch etwas Feuchtigkeit vorhanden war. Durch das lange dauernde Überleiten des trockenen Gases wurde der Chlorkalk dann völlig getrocknet und unter diesen Umständen kann er sich auch nicht weiter zersetzen.

Feuchten wir den Kalk bei der Chlorierung mit elektrolytischem Chlorgase nur wenig an, so wenig, daß, da die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors mit Wasser größer ist wie diejenige von Dioxyd mit Wasser, das erstere auch zuerst zur Reaktion kommt, so läßt sich auch noch mit einem stark dioxydhaltigen Chlor ein guter Handelschlorkalk darstellen. Wir haben hier also auch wieder mit Gleichgewichtszuständen zu rechnen.

Unter Nutzenanwendung des Gesagten habe ich mit einem schlechten elektrolytischen Chlorgase im Grofsbetrieb noch einen normalen Handelschlorkalk erzeugen können.

Das Gas enthielt nach dem Verdünnen mit Luft — um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen — 42—45 % Chlor und 6 % Kohlendioxyd. Der Wassertüberschufs des Kalkhydrats betrug 0.2 %. Das Chlor selbst wurde durch Schwefelsäure, welche in einem Turm herabrieselte, getrocknet. Die Maximaltemperatur stieg während der Chlorierung auf 32° bei einer Aufsentemperatur von 19° Maximum. Der erhaltene Chlorkalk enthielt 36 % aktives Hypochloritchlor.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

- I. Trockenes Chlor reagiert nicht mit trockenem Kalkhydrat.
- II. Es bildet sich vor Einwirkung ein Intermediarprodukt und zwar Chlorwasser.
- III. Chlorwasser ist unterchlorige Säure und Salzsäure, welche im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sich das Gleichgewicht halten.
- IV. Der Chlorkalk besitzt keine einheitliche Formel, sondern besteht aus einem Gemisch von Körpern, wie sie auf Seite 181 angegeben sind. Ob von den einen mehr oder weniger vorhanden sind, hängt von den Chlorierungsbedingungen ab: Temperatur, Wassergehalt, Schnelligkeit des Überleitens von Chlor u. s. w.
- V. Im Chlorkalk findet sich basisches Calciumchlorid, eventuell auch basisches Calciumhypochlorit als ständiger Bestandteil.
- VI. Die Zersetzung von Chlorkalk in Chlorid und Sauerstoff geschieht bei zu grofser Hydroxylkonzentration.
- VII. Die Zersetzung des Chlorkalks in Chlorat und Chlorid geschieht bei Anwesenheit von Wasserstoffionen.
- VIII. Mit stark kohlenensäurehaltigem (6 %) Chlor läfst sich noch guter Handelschlorkalk herstellen, ohne dafs die Kohlenensäure aus demselben vor dem Überleiten entfernt werden mufs.

Darmstadt, Chem. techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1902.

Studie über die Konstitution der Dimerkurammoniumsalze.

Von

PRAFULLA CHANDRA RAY, D. Sc.¹

Bei der Behandlung einer Merkurichloridlösung mit Ammoniak erhält man einen Körper, der allgemein unter dem Namen weißer unschmelzbarer Präzipitat bekannt ist. Für diesen sind zwei verschiedene Formeln vorgeschlagen worden, je nachdem man ihn als Amidoderivat des Sublimats — $\text{NH}_2\text{—HgCl}$ — oder als Quecksilbersubstitutionsprodukt des Salmiaks — $\text{Hg.NH}_2\text{Cl}$ — betrachtete. RAMMELSBERG und PESCI gehen noch einen Schritt weiter, indem sie eine Verdoppelung der Formel vorschlagen und die Substanz als Doppelsalz von Ammoniumchlorid mit Dimerkurammoniumchlorid — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NHg}_2\text{Cl}$ — ansehen.

HOFMANN und MARBURG haben neuerdings die Versuche von RAMMELSBERG und PESCI wiederholt, wobei sie zu dem Schlusse kamen, daß durch die letzteren die Formeln für die Merkurammoniumverbindungen unnötigerweise kompliziert worden sind. Sie vertreten ferner die Ansicht, daß der unschmelzbare weiße Präzipitat als Amidomerkurichlorid und die Salze von MILLON'S Base, die Konstitutionswasser enthalten, als Oxydimerkurammoniumverbindungen vom Typus $\text{OHg}_2 = \text{NH}_2\text{X}$ zu betrachten seien.²

Es ist etwas überraschend, daß HOFMANN und MARBURG die trefflichen Untersuchungen von ANDRÉ übersehen haben, die wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution der in Frage stehenden Verbindungen geben. Der französische Chemiker hat sorgfältig die Einwirkung von Ammoniak auf Ätzsublimat unter verschiedenen Bedingungen und bei wechselnden Verdünnungen studiert;³ er fand

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen: *Ann.* 305, 191.

³ *Compt. rend.* 108, 235. 290. 1108. 1164.

auch, daß beim Behandeln einer Lösung von Sublimat und Ammoniumchlorid mit Kali (l. c. S. 1110) ein Stoff entsteht, der betrachtet werden kann als Verbindung gleicher Moleküle von Dimerkurammoniumchlorid und Dimerkuroxyammoniumchlorid, nämlich $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{OHg}_2\text{Cl}$. Diese ziemlich komplizierte Formel kann jedoch zu $2\text{NHg}_2\text{Cl.H}_2\text{O}$ vereinfacht werden.

Aus Gründen der Analogie wurde ich zu der Vermutung geführt, daß Merkurinitritlösungen mit Ammoniak eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{—Hg—NO}_2$ geben würden. Diese Erwartung wurde nur zum Teil bestätigt, denn nicht ein Monosubstitutionsprodukt wurde gebildet, sondern stets ein Disubstitutionsprodukt, nämlich Dimerkurammoniumnitrit mit einem halben Molekül Wasser: N.Hg.Hg.NO_2 . Bei der Behandlung dieses Nitrits mit Chlorwasserstoffsäure in mäßiger Wärme entsteht unter Entweichen nitroser Dämpfe eine klare Lösung. Verdampft man diese, so erhält man ein Doppelchlorid der Zusammensetzung $2\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht eine analog zusammengesetzte Verbindung. Aus der wässrigen Lösung dieser Doppelsalze erhält man bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali Niederschläge der Zusammensetzung NHg_2X , wo X ein Halogenatom bedeutet.¹ Die von mir erhaltenen Halogenverbindungen scheinen jedoch alle der allgemeinen Formel $2\text{NHg}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O}$ zu entsprechen, indem das Wasser von denselben auch noch bei 160° C. hartnäckig festgehalten wird; es kann deswegen als Konstitutionswasser betrachtet werden.

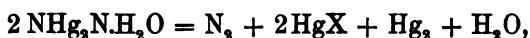
Bei dem hohen Molekulargewicht dieser Verbindungen muß betont werden, daß sie möglicherweise alle nicht ein halbes, sondern ein Molekül Wasser enthalten, was für den Prozentgehalt an Quecksilber und Stickstoff nur eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Änderung bedingen würde. Die Analysenresultate der verschiedenen Verbindungen sprechen jedoch für einen Wassergehalt von einem halben Molekül.

Bezüglich der Frage, ob diese Körper als Merkuroxy- oder Merkurammoniumverbindungen zu betrachten seien, habe ich mich für das letztere entschieden. Bei der Behandlung des Doppelsalzes $2\text{HgBr}_2\text{.NH}_4\text{Br}$ mit einem Alkali habe ich nicht nur das hydratische $2\text{NHg}_2\text{Br.H}_2\text{O}$, sondern auch einen Stoff der Zusammensetzung $2\text{NHg}_2\text{Br.HgBr}_2$ erhalten, der absolut wasserfrei ist. Ein entsprechendes; jedoch in anderer Weise hergestelltes Chlorid hat KANE²

¹ Journ. Chem. Soc. Trans. 81 (1902), 644.

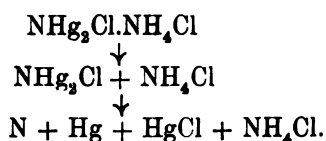
² Ann. Chem. Phys. [2] 72, 215.

beschrieben. Außerdem zersetzt sich das Merkur oxyammoniumchlorid — wenn es überhaupt existiert — beim Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und Kalomel (KANE). Aber sowohl das von mir erhaltene Chlorid als auch das Bromid zersetzen sich nach der Gleichung:



die Reaktion, die quantitativ verfolgt wurde. Mit NESSLER's Reagens konnte kaum eine Spur Ammoniak nachgewiesen werden. Ich finde also WEYL's Beobachtungen bestätigt, obgleich das von ihm beschriebene Salz kein Wasser enthielt. Wie schon erwähnt, nimmt ANDRÉ eine vermittelnde Stellung zwischen KANE und WEYL ein, indem er annimmt, daß die zwei Verbindungen NHg_2Cl und $\text{Hg}_2 = \text{NH}_2\text{Cl}$ oftmals neben einander gebildet werden.

Dem unschmelzbaren weißen Präzipitat schreibt KANE, wie wir bereits gesehen haben, die Formel NH_2HgCl zu. RAMMELSBURG andererseits betrachtet es als Doppelsalz $\text{NHg}_2\text{Cl.NH}_4\text{Cl}$; seine Ansicht wird gestützt durch die Dissoziation in NHg_2Cl , die beim Behandeln mit H.OH oder besser mit K.OH eintritt (vergl. weiterhin S. 206). Das Studium der Zersetzung der Verbindung unter dem Einfluß der Wärme dagegen stützt die andere Ansicht über seine Constitution, denn wenn RAMMELSBURG's Anschauung angenommen wird, so wäre eine Zersetzung nach dem folgenden Schema zu erwarten (vergl. Zersetzung des Magnesiumammoniumchlorids durch Hitze).



Die Menge des Ammoniumchlorids war jedoch verhältnismäßig unzureichend und auch freies Quecksilber wurde nicht gefunden. Die geringe Menge von Ammonchlorid kann auf eine sekundäre Reaktion zwischen Kalomel und Ammoniak zurückgeführt werden (vergl. S. 200). Hier fand die Zersetzung ziemlich im Sinne der Ansicht von KANE statt.

Wir kommen so zu dem Resultat, daß beide Anschauungen über den weißen unschmelzbaren Präzipitat durch einige Versuchsergebnisse gestützt werden, welche gut durch die Annahme der Automerie erklärt werden können. Obwohl wir nur wenig oder fast

nichts über die Molekularconfiguration der sogenannten Doppelsalze wissen, so ist es doch von Interesse zu bemerken, dass solche Beispiele von Tautomerie in der anorganischen Chemie vorhanden sind.¹

Das sogen. Merkuroxyammoniumchlorid $N.Hg_2(O.Hg)Cl$, das wir als $NHg_2Cl + H_2O$ betrachtet haben, zersetzt sich nach KANE in Stickstoff, Ammoniak, Wasser, Quecksilber und Kalome. Das wasserfreie Salz NHg_2Cl zersetzt sich nach WEYL in $HgCl + Hg + N$. Unsere Resultate mit dem wasserhaltigen Salz stimmen überein mit WEYL's Erfahrungen an dem wasserfreien Salz. Aus diesem Grunde scheint es nicht erforderlich zu sein, zwei verschiedene Typen von Verbindungen, nämlich 1. Merkuroxyammoniumverbindungen und 2. Dimerkurammoniumverbindungen zu unterscheiden. Denn die Salze, die zur ersten Klasse gehören sollen, geben keine merkliche Mengen von Ammoniak ab, wie KANE behauptet. Aus diesem Grunde können die als Merkuroxyammoniumverbindungen betrachteten Salze ohne Schwierigkeit als wasserhaltige Dimerkurammoniumsalze betrachtet werden.²

Dieser Schluss wird weiter gestützt durch das Studium der entsprechenden Bromverbindungen, die sich den Chloriden durchaus analog verhalten. Ein noch kräftigeres Argument zu Gunsten der ausgesprochenen Auffassung über diese Verbindungsklasse lässt sich basieren auf das Studium des Dimerkurammoniumnitrats, welches ich nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt habe.

¹ Vergl. hierüber HANTZSCH, Über die Tautomerie der untersalpetrischen Säure und ihrer Salze. *Ann.* 292, 340.

² Vergl. *Trans. Chem. Soc.* 81 (1902), 645—646.

Chemical Laboratory, Presidency College, Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1902.

Über die Zersetzung der Merkurammoniumsalze unter dem Einfluss der Wärme.

Von

JATINDRANÂTH SEN, M. A.¹

Mit 3 Figuren im Text.

A. Dimerkurammoniumhaloide.

Dr. RAY, der seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Merkurammoniumsalze beschäftigt ist, hat mir das Studium der Zersetzung dieser Salze durch Hitze übertragen; hierbei sollte nach Möglichkeit die Konstitution dieser Stoffe aufgeklärt werden. Zur Untersuchung kamen die folgenden Substanzen:

1. Unschmelzbarer weißer Präzipitat von der empirischen Zusammensetzung NH_2HgCl ,
2. Dimerkurammoniumchlorid, $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NH}_2(\text{HgO} \cdot \text{Hg})\text{Cl}$ auch $2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, und
3. Dimerkurammoniumbromid, $\text{NHg}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NH}_2(\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg})\text{Br}$ auch $2\text{NHg}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$.

1. Unschmelzbarer weißer Präzipitat.

Darstellung. Da einige Vorsicht erforderlich ist, um mit Sicherheit das reine Salz zu erhalten, so wurde die folgende Methode angewendet. Zu einer starken Lösung von Merkurichlorid wurde eine mäßig verdünnte Lösung von Ammoniak vorsichtig unter stetem Rütteln hinzugegeben, bis eben ein dauernder schwacher Ammoniakgeruch auftrat. Der Niederschlag wurde dann zweimal durch Filtration und einmal auf dem Filter ausgewaschen. Hierauf wurde die Verbindung im Dampfschrank getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt.

Es ist zweckmäßiger, das Ammoniak zu dem Sublimat hinzuzusetzen als umgekehrt; auch ist es nützlich, möglichst wenig Wasser

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

anzuwenden; geschieht das nicht — besonders beim Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser —, so wird das Präparat zum Teil in das gelbliche Dimerkurammoniumchlorid verwandelt (vergl. S. 206).

Das Präparat ist ein weißes, ziemlich leichtes Pulver von der Zusammensetzung NH_2HgCl — Merkurammoniumchlorid (KANE) — oder $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ — ein Doppelsalz des Dimerkurammoniumchlorids mit Ammonchlorid (RAMMELSBERG).

Analyse- Das Quecksilber wurde gewöhnlich als HgS bestimmt. Bisweilen wurde es auf trockenem Wege durch Erhitzen der Verbindung mit Kalk ausgetrieben. Das Chlor wurde dann bestimmt durch Lösen des kalkhaltigen Rückstandes in Salpetersäure und Ausfällung mit Silbernitrat. Meistens wurde jedoch das Chlor im Sublimat von Ammonchlorid und Kalomel bestimmt (vergl. S. 199). Die Bestimmung des Stickstoffs geschah nach dem DUMAS'schen Verfahren durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

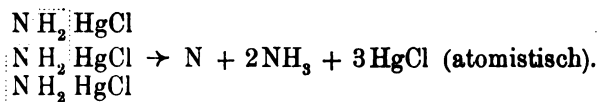
Tabelle der Analysen.

	Theorie		KANE	RIEDEL	SEN			
Hg	200	79.56	78.60	78.85	79.59	78.86*	79.02*	—
N	14	5.57	6.37	6.35	5.46	5.29	5.28	5.22
2H	2	0.79	—	—	—	—	—	—
Cl	35.4	14.08	13.85	13.86	14.41	14.38	13.77	13.95*1 \leftarrow 0.39
H ₂ O	—	—	0.58	—	—	—	—	—
	251.4	100.00	99.40	99.06				

Die angeführten Analysen sind an verschiedenen Präparaten ausgeführt. Die mit einem Stern bezeichneten Zahlen sind erhalten durch Glühen der Substanz mit Kalk.

Man erkennt aus den angeführten Analysen, daß die Präparate stets die Zusammensetzung NH_2HgCl besaßen und rein waren.

Versuch. Nach KANE zersetzt sich der unschmelzbare weiße Präzipitat unterhalb Rotglut, ohne zu schmelzen in Kalomel, Ammoniak und Stickstoff nach der Gleichung:



In der Absicht, die Gültigkeit dieser Formulierung der Reaktion zu prüfen, wurde der folgende Versuch ausgeführt. (Vergleiche die Figur.)

Nachdem das Rohr gut getrocknet war, wurde eine Zeitlang keines Kohlendioxyd hindurchgeleitet. Hierauf brachte ich schnell Schiffchen mit der Substanz hinein und erhitzte die letztere

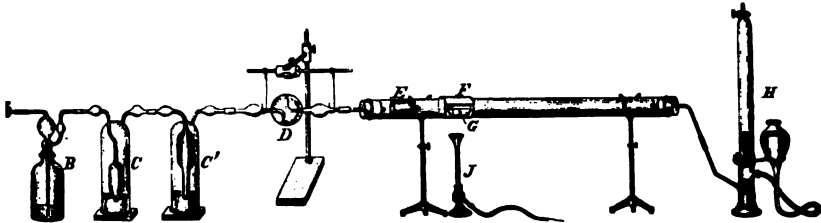
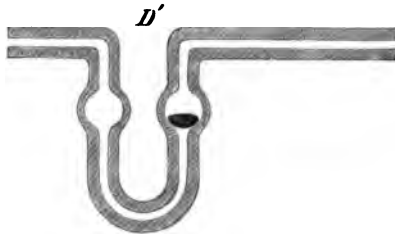


Fig. 1 a.

- .. Kipp'scher Apparat zur Erzeugung von CO_2 .
- .. Waschflasche mit gefälltem CaCO_3 zur Absorption saurer Dämpfe.
- .. Waschflasche mit konz. H_2SO_4 zur Absorption von Feuchtigkeit.
- .. Quecksilberschluss (bisweilen wurde auch der Verschluss D' benutzt).
- .. Ausgezogenes Rohr zur Verhinderung der Diffusion.
- .. Asbestlager.
- .. Porzellanschiffchen mit Substanz.
- .. SCHIEF'sches Nitrometer, mit NH_3 -freier Kalilauge gefüllt.
- .. Flachbrenner.



1 b. Schnitt durch einen aus dickwandigem Glasrohr geblasenen Quecksilberschluss. (Vergrößert.)

NB. Gasgenerator und Stative sind in kleineren Maßstabe gezeichnet die anderen Teile des Apparates. Das Rohr war länger als gezeichnet ist, so war die Entfernung zwischen E und F größer.

sig, wenn sich zeigte, daß das Rohr völlig mit Kohlendioxyd get war. Der Stickstoff wurde im Schiffchen Nitrometer über Kalige aufgefangen; er war frei von Ammoniak, auf welches nachher ch NÉSSLER's Reagens geprüft wurde.

Das Sublimat, welches stets etwas grau gefärbt war, wurde zu- mit Wasser extrahiert und das Chlor und Ammoniak, welche NH_4Cl in Lösung waren, bestimmt. Der unlösliche Rückstand Kalomel wurde mit Ätzkali gekocht und das in Lösung gehende or in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Freier Stickstoff %		Gefunden: Chlor %			Berechnetes Chlor % Gesamtmenge
	Gefunden	Theorie (1/3 der Gesamtmenge)	Löslich (als NH ₄ Cl)	Unlöslich (als HgCl)	Gesamtmenge	
1	2.16	1.86	2.27	12.11	14.38	14.08
1	2.06	1.86	1.12	12.65	13.77	14.08
2	1.98	1.86	1.46	12.95	14.41	14.08
3	2.04	1.86	2.85	11.54	14.39	14.08

Zu bemerken ist, daß die gefundene Gesamtmenge des Chlors genau mit dem theoretischen Werte übereinstimmt.

Diskussion der Resultate. Man erkennt, daß in der Hauptsache KANE'S Beobachtungen korrekt sind. 1/3 des Gesamtstickstoffs wird als solcher, 2/3 werden als Ammoniak frei. Gleichzeitig ist zu bemerken, daß stets eine gewisse Menge von Ammonchlorid gebildet wird, deren Gehalt an Chlor 1.12—2.85% beträgt.

Da gleichzeitig Ammoniak und Merkurchlorid gebildet werden, so scheint wegen ihrer gegenseitigen Einwirkung eine sekundäre Reaktion stattzufinden, auf die die Bildung des Ammoniumchlorids zurückzuführen ist. KANE macht keine näheren Angaben über die Natur der schwarzen Verbindung, die bei der Zersetzung des un-schmelzbaren weißen Präzipitats auftritt; er begnügt sich damit zu konstatieren, daß „das Kalomel gewöhnlich durch das Ammoniak geschwärzt wird“.¹ Es wurde deswegen eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Natur dieser schwarzen Verbindungen zu ergründen.

Über die Natur der schwarzen, durch Einwirkung von Ammoniak auf viele Chloride entstehenden Verbindungen.

Historisches. Nach ROSE absorbiert sublimiertes Kalomel eine geringe Menge Ammoniakgas und wird schwarz; auf nassem Wege dargestelltes Ammoniak jedoch bildet ein schwarzes Pulver, das aber an der Luft oder beim schwachen Erwärmen alles Ammoniak abgibt und wieder weiß wird. ISAMBERT² hat die Dissoziation dieser Ver-

¹ Handbook of Chemistry by Gmelin übersetzt von Watts 6 (1852), 86.

² Compt. rend. 66 (1868), 1259.

studiert. Diese Chemiker schreiben der schwarzen Verbindung Zusammensetzung NH_2HgCl zu. BARFÖRD andererseits glaubt, daß schwarze Substanz ein Gemisch von Hg , NH_2HgCl und NH_4Cl ist.

Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Merkur-oxid erhält man nach KANE eine Verbindung $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ — Dikurammoniumchlorid — die BARFÖRD als Gemisch von Hg und Hg_2HgCl betrachtet.

Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Merkurchlorid.

Die beigefügte Figur giebt über die Ausführung der Versuche schlufs.

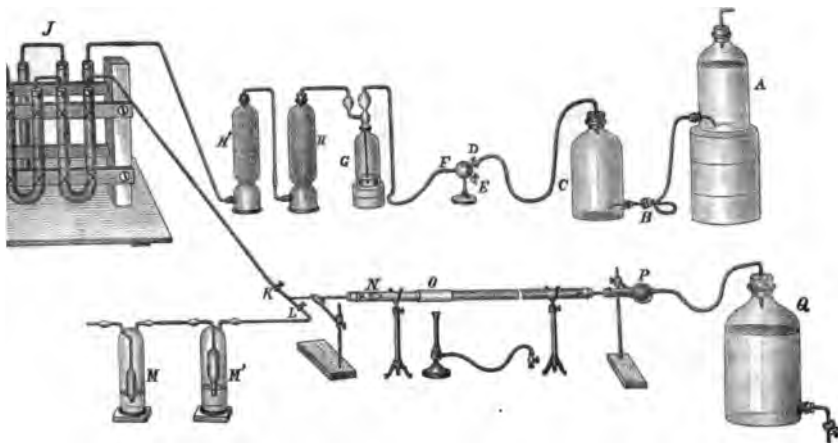


Fig. 2.

Erklärung der Figur: Die Vorrichtung ABC diente zum Schleiten von Luft durch den Apparat. Durch Schließen des Stopckens E des Dreiwegstückes DEF und durch Öffnen von D konnte auch die mit starkem Ammoniak gefüllte Flasche G Luft hindurchgerieben werden. Das Gemisch von Luft und Ammoniak wurde getrocknet, indem es durch die Trockentürme H und H' hindurchging und sodann die vier großen U-Röhren J passierte, die mit kleinen Stücken von Ätzkalk gefüllt waren. Hierauf traten die Gase durch Hahn K in das Verbrennungsrohr ein. Die Türme waren in angegebenen umgekehrten Weise angeordnet, um dem Durchgange der Gase mehr Widerstand zu leisten und so eine größere

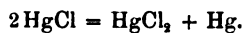
Trockenwirkung zu erzielen. Durch Schließen des Hahnes *K* und Öffnen von *L* konnte die Verbindung zu den mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen hergestellt werden. Das Schiffchen mit Kalomel wurde bei *O* aufgestellt, wo das Rohr mit Asbest bedeckt war. *N* ist ein ausgezogenes Rohr, welches verhindern sollte, daß die ammoniakalischen Gase rückwärts in die Trockenflaschen diffundierten. Die Kugelhöhre *P* ist mit Ätzalkalk gefüllt und *Q* ist ein großer Aspirator.

Versuchsmethode: Das trockene Kalomel wurde in einem durch *L* und die Trockenflaschen *MM'* hindurchtretenden mit Hilfe des großen Aspirators *Q* erzeugten Luftstrome sublimiert, wobei die Hähne *K*, *B*, *D* und *E* geschlossen waren. Dann wurde die Verbindung mit dem Ammoniakapparat hergestellt, der Hahn *E* geschlossen, *D* geöffnet und der Quetschhahn *B* reguliert. Die Verbindung bei *P* wurde dann entfernt, doch ging fortwährend Luft durch die Ammoniaklösung wegen des Apparates *ABC*. Dies geschah zur Prüfung der herauskommenden Gase. Zu diesem Zwecke wurde ein mit starker Salzsäure befeuchteter Glasstab (der mit Ammoniak wässere Dämpfe giebt) verwendet. Nach der Prüfung wurde der Apparat *ABC* geschlossen und der große Aspirator angefügt.

Der letztere (*Q*) arbeitete also während des ganzen Versuches und die Vorrichtung *ABC* wurde zeitweilig gebraucht, wenn das auströmende Gas geprüft werden sollte.

Bei Beendigung des Versuches wurde die Verbindung mit den U-Röhren u. s. w. geschlossen und die Ammoniakdämpfe aus dem Rohr mittels eines trockenen Luftstromes durch *MM'L* herausgetrieben. Das Rohr blieb dann über Nacht mit den Trockenflaschen in Verbindung, damit die letzten Spuren Ammoniak absorbiert würden. Hierauf wurde das Sublimat mit Wasser extrahiert, die wässrige Lösung auf Chlor und Ammoniak geprüft und ebenso wurde das beim Kochen des Kalomels mit Kalilauge in Lösung gehende Chlor¹ bestimmt. (Vergl. die Versuche S. 200.)

¹ Der wässrige Auszug wurde auch auf Spuren von Mercurichlorid geprüft. Denn bei diesem Versuch muß beachtet werden, daß bei der Sublimation von Kalomel in einem Strome von Luft oder einem inerten Gas Spuren dieses Stoffes Dissoziation erleiden nach der Gleichung:



PEDLER hat andererseits auch gezeigt, daß Mercurichlorid z. T. in Mercurichlorid dissoziiert.

Resultate der Versuche: Zuerst tritt kaum eine Änderung ein, wenn jedoch das Ammoniak ungefähr eine halbe Stunde über das Kalomel hinstreicht, so nimmt dessen Oberfläche eine graue Färbung an und beim weiter fortgesetzten Überleiten des Ammoniaks vertieft sich die Farbe.

Bei einem Versuche erhielten wir die folgenden Resultate bei der Analyse des Sublimats: „Lösliches“ Chlor (d. h. in Form von NH_4Cl vorhanden) = 1.20 %, „unlösliches“ Chlor (d. h. in Form von HgCl) = 13.63 %.

Gefunden: Gesamtchlor = 14.83 %.

Berechnet: „ „ = 15.07 %.

Die gute Übereinstimmung der letzteren beiden Werte läßt die Zuverlässigkeit der Bestimmungsmethode erkennen. (Vergl. auch unter: unschmelzbarer weißer Präzipitat S. 200.)

2. Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Merkurochlorid.

Die Wirkung erfolgt schneller und die Schwärzung ist sehr ausgesprochen. Es geht auch etwas Chlor in Lösung. Die schwarze Verbindung ist unbeständig, insofern sie durch Waschen nicht völlig von löslichen Chloriden befreit werden kann.

Bemerkungen: Es ist offenbar, daß Ammonchlorid immer ein Produkt der Einwirkung des Ammoniaks (auch des trockenen) auf Merkurochlorid ist. Beim trockenen Ammoniak hängt die Veränderung ab a) von der Oberfläche des benutzten Kalomels, b) von dem relativen Gehalt der Gasatmosphäre an Ammoniak, c) von der Einwirkungsdauer. Gegenwart von Feuchtigkeit unterstützt die Reaktion sehr und die gänzliche Extraktion des Chlors durch Kalilauge (siehe oben) zeigt, daß unschmelzbarer weißer Präzipitat nicht gebildet wird.

Schlussfolgerungen.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid erhält man eine schwarze Verbindung. Es ist festgestellt, daß die durch trockenes Ammoniak gebildete Verbindung verschieden ist von der durch feuchtes Ammoniak gebildeten, und zwar wird die erstere betrachtet als Additionsverbindung NH_4HgCl — Ammoniak-Merkuro-

chlorid (ROSE, ISAMBERT), während bei der letzteren Reaktion ein Substitutionsprodukt $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ — Dimerkurammoniumchlorid — entsteht (KANE).¹ BARFOED andererseits nimmt an, daß beide Stoffe in der That Gemische sind und zwar soll der erstere NH_2HgCl aus Hg , NH_2HgCl und NH_4Cl und der letztere $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ aus NH_2Hg und Hg bestehen.²

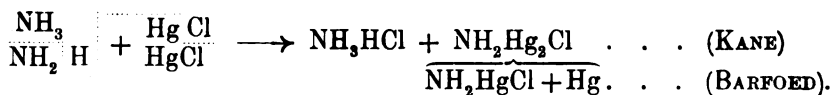
Aus BAKER's bewunderswerten Versuchen über den Einfluß von Feuchtigkeit auf den Verlauf von chemischen Reaktionen³ wäre aus Gründen der Analogie der Schluß zu ziehen, daß absolut trockenes Ammoniak auf völlig trockenes Kalomel keine Wirkung ausübt. Unsere Versuche, die natürlich nicht mit der gleichen Sorgfalt und Präzision ausgeführt werden konnten, zeigen, daß trockenes Ammoniak — allerdings nicht „trocken“ im Sinne BAKER's — auf trockenes Merkurochlorid nur eine schwache Wirkung ausübt.

In einigen vergleichenden Versuchen wurde gefunden, daß feuchtes Ammoniakgas Kalomel, welches durch trockenes Ammoniak kaum gefärbt wird, sehr schnell schwärzt.

Es scheint (vergl. oben), daß auch dann, wenn das Ammoniak trocken ist, und nur eine schwache Schwärzung auftritt, eine entsprechende Menge von Ammonchlorid gebildet wird. Dies lösliche Chlor muß dem Kalomel entstammen, so daß — trotz der Bildung von NH_2HgCl — auch eine doppelte Zersetzung anzunehmen ist, durch welche ein Teil des Chlors aus dem Kalomel eliminiert wird unter Bildung von Ammonchlorid. Es ist richtig, daß die Menge des letzteren nur sehr gering ist, doch rührt dies daher, daß eine oberflächliche Schicht der schwarzen Verbindung eine weitere Veränderung verhindert.

Bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak ist auch die Bildung eines Substitutionsproduktes anzunehmen, da hierbei sogar eine weit größere Chlormenge in Lösung geht.

Die Reaktion läßt sich in folgender Weise erklären:



Die Verbindung NH_2HgCl (unschmelzbarer weißer Präzipitat) konnte jedoch nicht in irgendwie erheblicher Menge gebildet werden

¹ GMELIN's Chemie VI, S. 83. 84.

² WATT's Dictionary of Chemistry III. Ed. 1892. S. 207 u. 208.

³ Journ. Chem. Soc. Trans. 1894, 612.

sein, da bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge das gesamte Chlor extrahiert wurde (vergl. S. 203); es ist aber bekannt, daß der unschmelzbare weiße Präzipitat beim Kochen mit Kalilauge unter den gewöhnlichen Verhältnissen nur die Hälfte seines Chlorgehaltes abgibt (vergl. weiter unten: die Darstellung des Dimerkurammoniumchlorids).

ROSCOE und SCHORLEMMER¹ fassen die Schlußfolgerungen einiger neuerer Untersuchungen über diesen Gegenstand folgendermaßen zusammen: „Neuere Forschungen haben gezeigt, daß nur eine dieser Reihen (sc. von ammoniakalischen Quecksilberverbindungen) existiert, nämlich die Dimerkurammoniumsalze, die sich von den Ammonsalzen durch Ersatz von vier Wasserstoffatomen durch zwei Quecksilberatome ableiten. Die übrigen Reihen sind entweder Gemische der ersteren mit Quecksilber oder Merkurisalzen oder mit beiden, oder sie bestehen aus Doppelsalzen der Dimerkurammoniumsalze mit Ammonsalzen. So sind die sogenannten Merкуроammoniumsalze Gemische von Dimerkurammoniumverbindungen und fein verteiltem metallischen Quecksilber, welches ihnen die schwarze Farbe giebt.“

In Verbindung hiermit mag bemerkt werden, daß die Farbe von fein verteiltem Quecksilber nicht schwarz oder rufsfarbig, sondern grau ist, und daß man darin oft mit dem Vergrößerungsglas glänzende Kügelchen wahrnehmen kann. (Vergl. Zersetzung von Dimerkurammoniumchlorid S. 207). Die Thatsache, daß beim Kochen der schwarzen Verbindung mit konzentrierter Salzsäure sich ein Konglomerat von Quecksilberkügelchen bildet, kann nicht mit Sicherheit die Gegenwart von unverbundenem Quecksilber anzeigen; denn auch Quecksilberchlorür giebt schließlic bei dieser Behandlung Quecksilberkügelchen,² wie uns auch eigene Versuche bestätigen.

Aus den obigen Angaben geht folgendes hervor: 1. Die Wirkung des Merкуроchlorids ist von der Gegenwart von Feuchtigkeit abhängig. 2. Sowohl mit dem sogenannten „trockenen“ wie auch mit feuchtem Ammoniak erhält man dieselbe Verbindung. 3. Das Molekül des Merкуроchlorids erleidet eine Zersetzung.

2. Dimerkurammoniumchlorid.

Darstellung: Beim dauernden und heftigen Kochen des weißen unschmelzbaren Präzipitats mit Wasser wird dieser Stoff

¹ Treatise on Chemistry. II. Ed. 1897. S. 532.

² PROUST, BOULLAY, vergl. GMELIN'S Chemistry VI, S. 51 oder WATT'S Dictionary III, S. 216.

schwach gelb und es bildet sich eine Verbindung, die als Merkur-oxy-ammoniumchlorid — $\text{NH}_2(\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg})\text{Cl}$ — bezeichnet (KANE), oder einfach als wasserhaltiges Dimerkurammoniumchlorid $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (RAMMELSBURG) oder $2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (RAY) betrachtet wurde.

Sie bildet ein schwach gelbes, schweres Pulver; bei den durch Kochen mit Kalilauge gewonnenen Proben ist die Färbung schwächer. Diese „detonieren“ nach KANE „beim plötzlichen Erhitzen etwas stärker“;¹ dieses Verhalten konnte jedoch bei keiner Substanz, mit der wir arbeiteten, beobachtet werden.

Analyse: Das Quecksilber wurde bestimmt als HgS . Die Bestimmung des Chlors erfolgte in dem Kalomelsublimat, das beim Kochen mit Kalilauge seinen ganzen Chlorgehalt abgab. Der Stickstoff wurde nach dem DUMAS'schen Verfahren bestimmt. Der „freie“ Stickstoff jedoch ist bei diesen Versuchen, wie sich aus dem folgenden (S. 207) ergibt, gleich dem Gesamtstickstoff.

Analysentabelle.

	Theorie für $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	Theorie für $2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	KANE	RAY		SEN		
Hg	85.58	87.25	86.23	87.10	87.94	87.06	85.21 85.85 85.41	85.67 87.54
Cl	7.56	7.74	7.77	7.54			7.78	
N	2.99	3.05	3.60	2.90			2.89*	2.88* 2 — 96
							2.89	3.16 2 — 91
H ₂	0.43	} 1.96						
O	3.42							

Die zwei mit Sternen bezeichneten Stickstoffbestimmungen wurden nach dem DUMAS'schen Verfahren ausgeführt. Das Salz gab beim Erhitzen im Kugelrohr Feuchtigkeit ab. Im allgemeinen entsprach das Salz der Formel $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, bisweilen auch $2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Frühere Untersuchungen ergaben gleichfalls manche Werte, die auf die Zusammensetzung $2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ stimmten. ANDRÉ nimmt an, daß diese Proben Gemische von Dimerkurammoniumchlorid und Merkur-oxyammoniumchlorid — $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_2(\text{Hg}_2\text{O})\text{Cl} = 2\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ — sind. Einmal erhielt er auch ein dem wasserfreien NHg_2Cl entsprechendes Produkt und deswegen hielt er den Wassergehalt für wechselnd.

¹ Gmelin's Chemistry VI, S. 88.

² ANDRÉ, Compt. rend. 108, 1110.

Der Erhitzungsversuch wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie beim unschmelzbaren weissen Präzipitat. Es zeigte sich hierbei nun, daß der dunkle Teil des Sublimats, der Quecksilbergelbchen zu enthalten schien, eine graue, glänzende Farbe besaß und scharf abgegrenzt war; es war jedoch nicht die ganze Oberfläche grau. Das Aussehen des Rohres war etwa das folgende:



B ist das Schiffchen, *C* ist das Kalomelsublimat und *M* ist das Sublimat von Quecksilber.

Zusammenstellung der Resultate: Nach KANE¹ sind die Produkte der Reaktion Ammoniak, Stickstoff, Quecksilber und Kalomel.² Von mir wurden die folgenden Resultate erhalten:

Nr. der Probe	Freier Stickstoff in %	Stickstoff in der Lauge (als NH ₃) in %	Stickstoff als NH ₄ Cl im wässrigen Auszug in %	Gesamtstickstoff. Gef. in %	Ber. Gesamtstickstoff in %
1	2.95	0.01	—	2.96	2.99
2	2.87	0.02	—	2.89	—
3	3.16	—	—	3.16	—
1 ³	2.91	—	—	2.91	—

Zu bemerken ist, daß praktisch der gesamte Stickstoff in Form von freiem Stickstoff auftritt, und daß kaum irgend welches Ammoniak gebildet wird. So geringe Mengen wie 0.01 oder 0.02 % können leicht gebildet werden, wenn etwas unveränderter unschmelzbarer weisser Präzipitat in dem Präparat verblieben sind, was sehr leicht möglich ist. Nach WEYL zersetzt sich wasserfreies Dikurammoniumchlorid NH₂Cl in N + Hg + HgCl; dasselbe haben wir — im Widerspruch mit KANE, aber in Übereinstimmung mit WEYL — auch für das wasserhaltige Salz konstatieren können.

¹ Vergl. auch WATT's Dictionary III, S. 211.

² GMELIN's Chemistry VI, S. 88.

³ Diese Probe war durch „Digestion mit Kali“ bereitet.

3. Dimerkurammoniumbromid.

Darstellung: Die Substanz wurde gewonnen durch Einwirkung von kaustischem Kali auf das Doppelbromid $2\text{HgBr}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$ oder $\text{NHg}_2\text{Br} + 4\text{HBr}$;¹ es hat die Zusammensetzung $2\text{NHg}_2\text{Br} + \text{H}_2$.

Die Versuche mit diesem Körper wurden genau in der gleichen Weise wie bei dem entsprechenden Chlorid ausgeführt.

Nr. des Versuches	„Freier“ N in %	% N in der Lauge (als NH_3)	% N im wässer. Auszug (als NH_4Br)	Gesamtstickstoff in %	
				Gefunden	Berechnet
1	2.02	0.04	0.04	2.10	2.78
2	2.32	0.01	0.01	2.34	2.78

Hier also wurde bei der Sublimation kaum eine merkliche Ammoniakmenge abgegeben und die Zersetzung erfolgt in der gleichen Weise wie beim Dimerkurammoniumchlorid; nach Passor dagegen soll das — allerdings wasserfreie — Bromid beim Erhitzen Wasser und ein quecksilberhaltiges Sublimat geben.

¹ RAY, *Proc. Chem. Soc.* 1901 und ebendas. 1902, 648.

Chemical Laboratory, Presidency College, Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1902.

Dimerkurammoniumnitrat.

Von

PRAFULLA CHANDRA RAY, D.Sc.¹

Wenn Dimerkurammoniumnitrit mit einer Halogenwasserstoff-
säure behandelt wird, so entweichen nitrose Dämpfe und man
erhält eine klare Lösung, die beim Konzentrieren das Doppelsalz
 $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ oder $2\text{HgBr} \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ giebt.² Die Salpetersäure verhält
sich dagegen ganz anders zu dem Nitrit, indem sich nämlich eine
praktisch unlösliche Verbindung bildet. In diesem Falle erleidet
das Nitritmolekül nicht eine vollständige Zertrümmerung, sondern
die Einwirkung scheint lediglich in dem Ersatz einer NO_2 -Gruppe
durch eine NO_3 -Gruppe zu bestehen, gerade so wie unter ent-
sprechenden Verhältnissen Silbernitrit in Silbernitrat verwandelt wird.

Des Vergleiches wegen wurde auch das sogenannte Merkur-oxy-
ammoniumnitrat³ dargestellt und seine Eigenschaften studiert.

Darstellung: Das schwach gelbe Dimerkurammoniumnitrit
wird aus einer Pipette mit starker Salpetersäure versetzt, bis die
Entwickelung nitroser Dämpfe aufhört. Sodann wird nach einiger
Zeit die obenstehende klare Flüssigkeit abdekantiert und die Sub-
stanz über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In

Mutterlauge sind nur Spuren von Quecksilber vorhanden, ein-
deutlich, daß die Verbindung in Salpetersäure nur wenig löslich ist.

Das so erhaltene Nitrat ist ein weißes amorphes Pulver, das
keines Wasser enthält, welches auch beim Erhitzen der Substanz
im Dampfbad nicht entweicht. Seine Zusammensetzung entspricht
der Formel $2\text{NHg}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

¹ Ins Deutsche übersetzt von J. KOPPEL.

Vergl. *Journ. Chem. Soc. Trans.* 81 (1902), 648.

Die hier verwendete Nomenklatur ist auch angegeben in der neuen
Ausgabe von WATT'S Dictionary of Chemistry.

org. Chem. Bd. 33.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Analysen wurden an verschiedenen Präparaten ausgeführt.

	Theorie für $\text{NHg}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	Theorie für NHg_2NO_3
Quecksilber . . .	82.47	83.13 — 82.71 — 82.48	84.03
Stickstoff . . .	5.77	6.02 — 5.92	5.88
Wasser	1.86	—	—

Beim Erhitzen im Kugelrohr zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, mit plötzlichem Knall; hierbei entstehen nitrose Dämpfe, Quecksilber und Wasser; es verbleibt ein rotgelber Rückstand, der hauptsächlich aus Quecksilberoxyd besteht.

Merkuroxyammoniumnitrat.

Darstellung: Zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Merkurinitrat, die so wenig freie Säure wie möglich enthielt, wurde unter stetem Schütteln verdünnte Ammoniaklösung hinzugegeben, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch. Es entstand ein voluminöser, flockiger, sehr schwach gelber Niederschlag, der abfiltriert und im Dampftrockenschrank getrocknet wurde. Das Filtrat roch deutlich nach Ammoniak; trotzdem zeigte sich bei der Prüfung, daß beträchtliche Mengen von Quecksilber vorhanden waren.

Analysen: Präparat I war mit kaltem Wasser ausgewaschen worden. Gefunden: 83.20 % Hg.

Präparat II wurde mit heißem Wasser gewaschen. Gefunden: 83.99 % (a) und 83.03 % (b) Hg; 5.6 % N.

Präparat III. Die trockene Substanz wurde mit Salpetersäure digeriert, die Säure nochmals abdekantiert und die Substanz wieder wie oben getrocknet. Hierbei wurde die Farbe völlig weiß. Gefunden: Hg = 83.2 %; N = 5.9 %.

Aus diesen Analysen scheint die Identität aller Präparate hervorzugehen.

Diese Substanzen zersetzten sich beim Erhitzen im Kugelrohr alle mit plötzlichem Knall, wobei sich nitrose Dämpfe und ein Quecksilberspiegel bildeten; der Rückstand bestand meist aus Merkurioxyd. Mit Deutlichkeit liefs sich jedoch erkennen, daß in der Röhre sich Feuchtigkeit absetzte.

Die Identität des sogenannten Merkuroxyammoniumnitrats mit Dimerkurammoniumnitrat ist ohne weiteres klar.¹ Die Bildung der Merkuroxyverbindung in Gegenwart von freier Salpetersäure scheint die bereits betonte Ansicht zu stützen, daß die Dimerkurammoniumverbindungen keinen „Konstitutionssauerstoff“ enthalten. PESCI fand, daß beim Waschen des Niederschlages mit heißem Wasser das wasserfreie Salz NHg_2NO_3 resultiert; dies konnte jedoch durch meine Versuche nicht bestätigt werden.

¹ Es besteht jedoch der Unterschied, daß die durch Fällung von Merkurinitrat mit Ammoniak erhaltene Substanz eine schwach gelbe Farbe zeigt.

Chemical Laboratory, Presidency College, Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1902.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Zur Theorie der mafsanalytischen Indikatoren, von C. GLÜCKSMANN
(Sonderabdruck¹ aus der *Zeitschr. des Allg. österr. Apotheker-Vereins*
[1902] Nr. 29—34; 28 Seiten).

Die Abhandlung ist im wesentlichen ein Protest gegen die namentlich durch W. OSTWALD verbreitete Ansicht, dafs die „modernen“ Anschauungen geeignet wären, der analytischen Chemie, im besonderen bezüglich der mafsanalytischen Indikatoren, eine wissenschaftliche Grundlage zu geben. OSTWALD als Verfasser eines Buches, welches den angegebenen Standpunkt vertritt, kommt denn auch bei dieser Kritik am schlechtesten weg. Für jeden, der, mit dem Rüstzeug moderner Theorien versehen, die ersten Sätze und die letzten, mit fettem und sehr fettem Druck verschwendert ausgestatteten Seiten liest, erübrigt sich ein näheres Eingehen auf den Gegenstand; man kennt derartige Ergüsse eines Hydrattheoretikerherzens schon zur Genüge. Da aber der Standpunkt, von dem aus die Ionentheorie gründlich abgekanzelt wird, geradezu symptomatisch ist für derartige Angriffe auf die ganze moderne Richtung der Chemie, welche sich die Erfolge der physikalischen Chemie zu ihrem grossen Vorteile zu nutzen macht, so ist eine eingehendere Besprechung der Abhandlung vielleicht nicht ohne Nutzen und Interesse.

¹ Vorliegender Sonderabdruck ging mir vom Verfasser zu, vermutlich, damit ich über denselben in dieser Zeitschrift referieren möchte. Hiervon darf ich wohl Abstand nehmen, da die Leser der Zeitschrift kaum Wert darauf legen werden, die zahlreichen Irrtümer des Verfassers auf dem für ihn einweilen noch ganz ungangbaren Gebiete kennen zu lernen. Da jedoch Herr GLÜCKSMANN in Bezug auf Streuschriften gegen die neuere Richtung in der anorganischen Chemie sehr freundlich ist, so könnten sich seine Anschauungen in den Kreisen, denen er angehört und die mit theoretischer Chemie sich beschäftigen vielleicht weniger veranlafst sind, auf nicht ganz unfruchtbar Boden fallen. Und das wäre immerhin bedauerlich. Ich habe deshalb einen meiner Assistenten, Herrn Dr. A. THIEL, gebeten, die Befähigung des Herrn GLÜCKSMANN zu derartigen kritischen Arbeiten ein wenig zu beleuchten.

F. W. Küster.

Wenn eine Forschungsrichtung, deren Grundlagen auf einer solchen streng mathematischer Arbeit beruhen, wie die moderne physikalische Chemie, die einer ganzen Anzahl bedeutender Geister ein ausgiebiges und reiches Arbeitsfeld geboten hat, unter Zuhilfenahme der Ironie angetroffen wird, so kann man verlangen, daß der sich dazu berufen Fühlende gegenwärtigen Anschauungen kennt oder zum mindesten den Versuch macht hat, in ihr Verständnis einzudringen. Daß diese Voraussetzung überhaupt nicht im wünschenswerten Umfange zutrifft, wird das Folgende zeigen.

Die Betonung der empirischen Seite der Wissenschaft im Anfange der analytischen Chemie hat bis zu einer gewissen Grenze ihre Berechtigung. Es ist niemandem einfallen, zu behaupten (auch die Physikochemiker thun nicht), daß die grundlegenden älteren Arbeiten auf analytischem Gebiete nur auf der Basis der Iontentheorie möglich wären. Die Behauptung, daß die analytische Chemie nur empirisch sei, daß eine Theorie der analytischen Chemie nötig noch nützlich sei, soweit sie nicht lediglich eine Zusammenfassung des vorliegenden Thatsachenmaterials ist, muß der Analytiker zurückweisen. Die Kenntnis einer Fülle von Thatsachen ist noch lange keine Wissenschaft, sonst könnte die Kochkunst mit demselben Rechte als analytische Chemie den Namen beanspruchen, sondern erst die auf das Thatsachenmaterial gegründeten, möglichst umfassenden Anschauungen, also die Theorie, unterscheiden die Wissenschaft von der Kunst. Darum ist auch der Analytiker für jede Möglichkeit, größere oder kleinere Teile des so reichhaltigen Materials der analytischen Chemie von einem Gesichtspunkte zu vereinigen, mit Recht dankbar. Am besten aber zeigt sich der Nutzen allgemeiner Gesichtspunkte beim Unterrichte. Der Studierende ist viel leichter im stande, einzelne Thatsachen zu behalten, wenn er die gemeinsame Grundlage, das „Warum?“, kennt, und darum ist die Verknüpfung der seit lange feststehenden Thatsachen mit den jüngeren Anschauungen, wie sie in glücklichster Weise in den OSTWALD'schen Büchern durchgeführt ist, von größtem Nutzen. Eine umfassende Theorie bietet den besten Stützpunkt für weitere Forschungen, da in sehr vielen Fällen von vornherein gesagt werden kann: dies ist möglich oder wahrscheinlich, jenes nicht.

Ganz gute Rezept- und Kochbücher hat die analytische Chemie schon längst in ziemlicher Anzahl besessen; Lehrbücher sind erst auf dem Boden der modernen Anschauungen entstanden.

Auf S. 4 eifert der Verfasser gegen die „Überschätzung der Bedeutung physikalischer Konstanten vom Charakter einer synthetischen (resultierenden) Größe, wie osmotischer Druck, Leitvermögen“. Abgesehen von etwas auffälligen Nomenklatur ist hier zu bemerken, daß gerade die angeführten Konstanten in unabhängiger Anwendung zu übereinstimmenden Resultaten, z. B. für die Löslichkeit der schwerlöslichen Silberhaloide, geführt

haben, deren Ermittlung für den Chemiker älterer Richtung unmöglich war, obwohl es an Interesse für diese auch den „Empiriker“ angehende Thatsache nicht gefehlt hat.

Wenn auf derselben Seite davon die Rede ist, daß „OSTWALD, der im Brusttone unerschütterlicher Überzeugung die Molekularhypothese als Nothypothese erklärt hat, merkwürdigerweise kein Arg darin sieht, mit den Formeln der von ihm verpönten Moleküle seine Ionen zu schreiben“, so kann man nur fragen, was eigentlich die chemische Formel mit der Atomistik zu thun hat. Der Zusammenhang ist etwa ebenso innig, wie der neuerdings konstruierte zwischen der Wasserstoffeinheit und „dem lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes“.

Der auf S. 5 aufgestellte Unterschied zwischen Elektrolyten und Hydrolyten (letztere ein für den Referenten ganz neuer Begriff) gehört in das Kapitel: Orientierung im gegnerischen Lager!

Das Zitat der „mit genialer Flüchtigkeit hingeworfenen Hypothesen“ berechtigt zu der Forderung, auch Äußerungen aus dem eigenen Lager wenigstens richtig zu zitieren.

Auf die Frage, wie die „spontane, bestimmte Bildung krystallwasserhaltiger Niederschläge (z. B. $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$) durch Vermischung zweier im Ionenzustande sich befindlichen Salzlösungen zu erklären ist“, sind nach dem Verfasser die Anhänger der modernen Schule die Antwort schuldig geblieben. Man sollte danach glauben, daß über die Löslichkeitsverhältnisse wasserfreier und krystallwasserhaltiger Salze und über labile und stabile Gleichgewichtserscheinungen überhaupt nichts bekannt wäre. Dem gestrengen Kritiker wäre auch ein eingehendes Studium der lange vor der Ionentheorie von SOHNCKE aufgestellten Krystallstrukturlehre dringend zu empfehlen.

Der vom Verfasser in einer früheren Schrift ausgesprochene Satz: „Die unmittelbare, ausnahmslos gültige Wahrnehmung, daß ein Körper bei seiner Lösung in Wasser seine Farbe beibehält, war bisher die empirische Direktive des Chemikers dafür, die Existenz des Körpers auch in der Lösung gelten zu lassen. Die Erklärung ist einfach und plausibel zugleich“ behauptet in dieser Fassung zwar etwas direkt Falsches, man kann aber herauslesen, was der Verfasser gemeint hat. Dieser verunglückte Satz wird nun zu einer Polemik gegen die Farbe der Ionen benutzt. Der Verfasser bringt jedoch hier wider seinen Willen eine der besten unter den vielen Stützen der Ionentheorie; vielleicht studiert der Verfasser u. a. einmal die Arbeit WAGNER's über Violurate (*Zeitschr. phys. Chem.* 12, 314).

„Trotzdem seine Isolierung, die ans Unmögliche grenzt, jedenfalls viel schwieriger zu bewerkstelligen wäre, als die Isolierung des ‚hypothetischen‘ Moleküls, besitzt das Ion — OSTWALD dekretiert — eine bestimmte Farbe. Ja noch mehr! In dem Ion, dessen Eigenschaften (Energiebethätigungen) nach den Ionentheoretikern selbst vielfach abweichend sein

ist im Vergleich zu dem ‚neutralen‘ Molekül und dessen Komplexen, den sich wiederum einzelne Eigenschaften des eigentlichen Moleküls, wie Farbe — so dekretiert OSTWALD — unverändert wiederfinden.“ Aus diesen Sätzen lernt der „Iontentheoretiker“ mancherlei, wie Zusammenhang zwischen Isolierbarkeit und Farbe, Gleichheit der Farben von Ion und ungespaltener Molekel, vor allem aber, wie sehr Vorsicht im Umgehen mit Zitaten über flüchtig hingeworfene Hypothesen anzuraten ist.

Die auf S. 6 aufgestellte Behauptung, daß farblose Säuren mit Metallen, deren Oxyde ungefärbt sind, stets nur farblose Salze geben können, hätte durch einige flüchtige Blicke in anorganische Handbücher vermieden werden können. Gallium, Zinn und für den umgekehrten Fall Cadmium weisen die Ungültigkeit dieses Satzes.

Die auf S. 6 und 7 gegebene Belehrung über Hydrattheorie wäre ebenfalls besser unterblieben. Gerade für die Erklärung der übrigens doch viel zu wenig erforschten Färbungserscheinungen bei Kobaltlösungen ist die Hydrattheorie am ungeeignetsten. Daß beim Blauwerden einer Kobaltchloridlösung durch Zusatz konzentrierter Salzsäure nicht nur eine einfache Wasserentziehung“ vorliegt, ist sofort aus dem verschiedenen Verhalten beim Zusetzen von gleich wirksamen Mengen konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure zu verdünnter Kobaltchloridlösung zu erkennen.

Diesen Fall sollten also die Hydrattheoretiker lieber nicht gegen die Iontentheorie ins Feld führen. Überdies wird auch angenommen (nicht nur aus Bequemlichkeitsgründen), daß krystallwasserhaltige Salze schon in festen Zustande ionisiert sein können (vergl. hierzu auch SOHNCKE).

„Auf diesem haltlosen, unbewiesenen Begriff der Farbe der Ionen ruht die ganze moderne Theorie der Indikatoren“, lautet der Schlusssatz in der Einleitung zu einer Arbeit, die auch die VOLHARD'sche und die OHNE'sche Methode behandelt!

S. 7—14 behandeln das Phenolphthaleïn. Die Notiz über das Verhalten zu Bikarbonat widerspricht den Thatsachen. Aus dem sonstigen chemischen Verhalten des Phenolphthaleïns ist geschlossen worden, daß seine Alkaliverbindungen Phenylate sind, daß Phenolphthaleïn selbst ein Indikator ist. Gänzlich unberücksichtigt ist dabei geblieben, daß eine Reaktion, die in nichtionisierendem Lösungsmittel erfolgt, noch längst keinen Beweis dafür liefert, daß in wässriger Lösung derselbe Vorgang eintritt. Völlständig mißlungen ist der Versuch, nachzuweisen, daß die Ionen des Phenolphthaleïns (möglicherweise in der Phenolform) nicht Ursache der Rotfärbung seien und daß die Phenolnatur eine Verwendung als Indikator der Acidimetrie ausschliesse. Da sehr schwache Säuren in der Acidimetrie verwandt werden, so tritt naturgemäß beim Lösen ihrer Salze Hydrolyse auf, und der Schlusssatz dieses Kapitels, in dem von ganz einfachen, alltäglichen Thatsachen als für die Iontentheorie unerklärlichen

Dingen gesprochen wird, bleibt so lange unverständlich, als unbekannt ist, woher der Verfasser seine Kenntnisse über die theoretischen Fähigkeiten der Ionentheoretiker herbeziehen mag.

Eine längere Besprechung erfährt auch das Methylorange, S. 15—19. Wenn allerdings gleich im Anfange gelegentlich der OSTWALD'schen Bemerkung: „Durch Zusatz einer Spur einer starken Säure geht infolge der Massenwirkung des Wasserstoffions die Dissoziation zurück“ der ironische Ausspruch gethan wird: „eine ‚Spur‘ Säure erzeugt Massenwirkung!“, so ist das eine Glanzleistung und die beste Illustration dazu, wie sorgfältig der Verfasser die angefeindeten modernen Theorien studiert hat. Er scheint von der Größenordnung der hier in Betracht kommenden Konzentrationen keine klare Vorstellung zu haben, bezw. das Massenwirkungsgesetz nicht vom Begriff des Massenhaften trennen zu können. Im folgenden werden dann die Ansichten von OSTWALD, KÖSTER und GLASER über den Farbumschlag des Methylorange gegen einander ausgespielt. Der OSTWALD gemachte Vorwurf, ohne Rücksicht auf spätere, besser begründete Ansichten, seine eigene Meinung allein auch in neueren Auflagen seiner Bücher vertreten zu haben, mag bis zu einem gewissen Grade berechtigt sein, unberechtigt ist aber die Annahme, daß die Ionentheorie das vorliegende Phänomen nicht erklären könne, weil sie verschiedene Ansichten gezeitigt habe. Es ist nun einmal der Lauf der Dinge, daß besser begründete Hypothesen die früheren ablösen und so den Fortschritt der Wissenschaft charakterisieren.

Wenn der Verfasser zum Schlusse es unfalsbar findet, daß eine starke Base, das Dimethylamidoazobenzol (oder auch dessen Sulfosäure Ref.) zur Titration schwacher Basen dienen könne, so ist darauf nur zu antworten: es ist unfalsbar, wie der Verfasser übersehen konnte, daß dieser stark basische Stoff infolge fast quantitativer Addition von Wasserstoffionen sich wie eine sehr schwache Säure verhält.¹

Der Beweis für die Nichteignung der Ionentheorie zur Erklärung des Farbumschlages ist auch beim Methylorange mislungen.

Bei der Besprechung der VOLHARD'schen Methode, S. 21 u. 22, behauptet der Verfasser wieder von einer ganzen Anzahl von Phänomenen, daß sie durch die Ionentheorie nicht zu erklären seien. Zweckmäßiger als alle rhetorischen Fragen nach der Existenz farbloser Ferriionen, Ferrinitrate und Ferrihydroxyde wäre eine Orientierung über Ferrisalze z. B. in DAMMER's Handbuch gewesen; dann hätte sich ergeben, daß thatsächlich das undissoziierte Ferrinitrat das einzige fast farblose Ferrisalz ist. Die Behauptung, daß Salzsäure stärker sei, als Salpetersäure, ist ebenso falsch, wie die schier unglaubliche und des Verfassers theoretisches Wissen am besten illustrierende Annahme, daß Salzsäure die Hydrolyse von Ferrini-

¹ Der Verfasser hat mich hier, wie auch in manchen anderen Punkten, vollkommen mißverstanden. F. W. K.

n nicht zurückdränge. Dafs Ferrichlorid in ungespaltenem Zustande
siv gelb ist, scheint dem Verfasser unbekannt zu sein.

Bei der Besprechung der MOHR'schen Titration auf S. 22 u. 23 wird
Angabe von PAUL über die Löslichkeit von Chlorsilber (1 Mol in
00 l Wasser) und Silberchromat (1 Mol in 12500 l Wasser) als
essionistisch angehaucht“ bezeichnet. Charakteristischer konnte sich
Verfasser allerdings gelegentlich einer Löslichkeitsangabe in zweck-
iger Form nicht ausdrücken, um seinen Standpunkt zu bezeichnen.
nach einander erfolgende Fällungen mit demselben Fällungsmittel
fraktionierte Fällung dasselbe sind, scheint dem Verfasser nicht ge-
g zu sein.

Bei der Besprechung der Jodstärke äußert sich der Verfasser: „Über
chemische Zusammensetzung der Jodstärke, die sich direkt beim Zu-
menbringen einer Stärkelösung mit Jodjodsatz bildet, ist man noch
t im klaren; als verfrüht müssen daher alle physikalisch-chemischen
achtungen über diesen Gegenstand angesehen werden. Letztere fehlen
Glücke zur Zeit noch ganz, obgleich es an Fällen nicht mangelt, wo
modernen Physiko-Chemiker über stoffliche Veränderungen, über die
nur die Wissenschaft des Stoffes, die Chemie, urteilen kann, theo-
rieren, ohne sich überhaupt um die ‚stoffliche‘ Seite des Problems zu
uern.“ Der Verfasser hat sich zu früh gefreut. „Zum Glück“ hat
physikalische Chemie die Natur der Jodstärke erkannt. Dem Verfasser
angelegentlichst die Lektüre der Arbeiten von F. W. KÜSTER „Über
blaue Jodstärke etc.“ (*Lieb. Ann.* 283, 360—79; 1894) und „Über
Jodcholalsäure“ (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 156—63; 1895) zu em-
len. Er kann aus diesen sehr viel lernen! Hoffentlich vervollständigt
Verfasser vor dem von ihm angekündigten Feldzuge gegen das Ge-
tgebiet der Ionentheorie seine noch sehr mangelhafte Kenntnis der
erischen Litteratur. In jedem Falle darf man auf die neue Ab-
llung gespannt sein. Es wäre zu wünschen, dafs Herr GLÜCKSMANN
i mehr vom Glücke begünstigt wäre, als beim Indikatorenkampfe
n die Physiko-Chemiker und physiko-chemisch infizierten Anorganiker.

A. Thiel.

Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie, von
HEODOR PAUL (Tübingen, Verlag von FRANZ PRIETZCKER (1901).

Der Verfasser zeigt in dieser Arbeit, die er gelegentlich der 73. Ver-
nmlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Hamburg vorgetragen
wie die Ionentheorie auch auf dem Gebiete der physiologischen Chemie
end und befruchtend gewirkt hat, und wie sehr das Verständnis
nigfacher Erscheinungen durch sie gefördert wird.

A. Thiel.

sende chemische Versuche, von FRIEDRICH C. G. MÜLLER. (*Zeitschr.*
phys.-chem. Unterr. 14, 330—39.)

Die Prout'sche Hypothese und die Tendenz der Atomgewichte, sich zu ganzen Zahlen zu nähern, von MAX RUDOLPHI. (*Chem. Ztg.* [1901], 1133—34.)

Über künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation, von H. TRAUBE. *Centralbl. Mineral. etc.* 1901, 679—83.)

Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes, von S. HARRIS. (*Journ. Phys. Chem.* 5 [1901], 577—86.)

Das periodische System der Elemente, von H. STAIGMÜLLER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 245—48.)

Die Stelle der Metalle der seltenen Erden unter den Elementen, von B. D. STEELE. (*Chem. News* 84 [1901], 245—47.)

Über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System, von BOHUSLAV BRAUNER. (*Chem. News* 84 [1901], 233—34.)

Der Wasserstoff gehört wegen der Natur seiner Sauerstoffverbindungen an die Spitze der Alkalimetalle. *A. Thiel.*

Ein neuer Vorlesungsversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes, von A. SCHWEITZER. (*Zeitschr. phys.-chem. Unterr.* 14, 222—24.)

Die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte, von W. R. WHITNEY und J. E. OBER. (*Journ. Am. Chem. Soc.* 23 [1901], 842—63.)

Nach WHETHAM (*Phil. Mag.* 48, 474) ist diejenige Menge eines Elektrolyten, welche zur Koagulation eines Kolloids nötig ist, abhängig von der Wertigkeit seines Kations und für gleichwertige Kationen nahezu konstant. In Übereinstimmung damit fanden die Verfasser, daß bei der Ausfällung kolloidal gelösten Arsentrisulfids durch Baryumchlorid, Strontiumchlorid, Calciumchlorid oder Kaliumchlorid äquivalente Mengen des Elektrolyten mitgerissen wurden. Die Elektrolyte fielen als Hydroxyde mit aus; es tritt also eine Hydrolyse der Elektrolyte ein. *A. Thiel.*

Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie, von RUD. WEGSCHEIDER. (*Monatsh. Chem.* 22 [1901], 917—38.)

Zur Theorie der ungesättigten Verbindungen, von F. WILLY HINRICHSSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 304—10.)

Über das Gesetz der Wirkung des Invertins, von VICTOR HENRI. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 194—216.)

Die Inversion des Rohrzuckers durch Hefe-Invertin erfolgt nicht in der vom Massenwirkungsgesetz geforderten Weise. *A. Thiel.*

Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase, von ALEXANDRE DE HEMPTINNE. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 345—52.)

Im Augenblicke der Explosion zeigt Knallgas Leitfähigkeit, nicht aber Chlorknallgas oder Kohlenoxyd + Sauerstoff. Die Veranlassung dazu scheint das gebildete flüssige Wasser zu sein. *A. Thiel.*

Über Potentialdifferenzen in Flammgasen und einigen festen Elektrolyten, von RUDOLF v. HASLINGER. (*Monatsh. Chem.* 22 [1901], 907—16.)

Die Potentialdifferenz zwischen Eisen und Nickel einerseits und Platin andererseits in geschmolzenem Kalium- oder Lithiumchlorid nimmt mit steigender Temperatur ab, wird Null und tritt schliesslich mit umgekehrten Vorzeichen steigend wieder auf. Letzteren Charakter hat sie auch vielfach in mit Salzdämpfen beladenen Flammen. *A. Thiel.*

Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen (Forts.), von S. B. CHRISTY. (*Elektrochem. Zeitschr.* 8 [1901], 198—207.)

Versuche über die Berührungselektrizität, von OSC. KNOBLAUCH. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39, 225—44.)

Über den Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser, von FRIEDRICH KOHLBAUSCH. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin* 1901, 1025—33.)

Der Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeit stark verdünnter Lösungen lässt sich durch eine einzige Konstante ausdrücken. Auch für konzentriertere Lösungen trifft diese Gesetzmässigkeit noch mit einiger Annäherung zu. Die Extrapolation ergibt für -39° völliges Verschwinden der Leitfähigkeit; ungefähr derselben Temperatur entspricht der aus der Änderung der inneren Reibung des Wassers extrapolierte Wert für das Minimum der Beweglichkeit des Wassers. Ferner steht der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit eines Ions in bestimmter Beziehung zu dem Werte der Beweglichkeit bei irgend einer Temperatur, so dass sich aus dem bei einer Temperatur beobachteten Werte der Beweglichkeit alle übrigen mit grosser Annäherung berechnen lassen. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure, von O. KÜHLING. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3941—45.)

Aus der Beobachtung, dass Quecksilberoxyd und Bleioxyd, in konzentrierter Natriumchloridlösung suspendiert, beim Durchleiten von Kohlendioxyd weit stärker angegriffen wird, als bei Anwendung von Natriumnitratlösung, schliesst der Verfasser, dass Salzsäure eine schwächere Säure sei, als Salpetersäure.

Der Versuch mit Bleioxyd beweist überhaupt nichts, da über die Natur der erhaltenen, chlor- und karbonathaltigen bzw. nitrat- und karbonathaltigen Stoffe gar nichts bekannt ist, namentlich auch jeder Anhalt für die Grösse ihrer Löslichkeit fehlt.

Beim Quecksilber spielt offenbar die Bildung komplexer Anionen und die dadurch herabgedrückte Quecksilberionenkonzentration eine sehr wesentliche Rolle.

Für die relative Stärke der angeführten Säuren beweisen die mitgeteilten Versuche nichts. A. Thiel.

Über die molekularen und Ionenaktionen des Wassers, von PAUL ROHLAND. (*Chem. Ztg.* 25, 1006—8.)

Untersuchungen über die Elektrochemie der Doppelsalze, von W. A. KISTIAKOWSKI. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 [1901], 592—62.)

Es handelt sich weniger um Stoffe der Klasse, die nach neuerem Sprachgebrauche als Doppelsalze bezeichnet werden, sondern um komplexe Verbindungen. Für die Zusammensetzung eines komplexen Jod-Silberkations wird aus elektromotorischen Versuchen die Formel Ag_3J abgeleitet, für ein anderes komplexes Ion derselben Art wird die Formel Ag_2J gefunden. Untersuchungen der Wanderungsgeschwindigkeit komplexer Ionen verschiedener Art ergaben die Gültigkeit des KOHLRAUSCH'schen Gesetzes auch für diesen Fall. A. Thiel.

Nachtrag zu der Abhandlung: Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten, von OTTO SACKUR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39, 364—68.)

Bemerkungen über Elektrodenpotentiale, von F. HABER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 7 [1901], 1043—53.)

Über das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode, von ALFRED COHEN und EDGAR NEUMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 353—54.)

Über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden, von L. SPRÖSSER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 7 [1901], 971—77; 987—94; 1012—17; 1028—35; 1071—76; 1083—93.)

Untersuchung über die Angreifbarkeit von Kohlenanoden verschiedenen Materials und deren Ursachen. A. Thiel.

Über die Messung hoher Temperaturen, von H. WANNER. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1029—31.)

Nach einem experimentell und theoretisch schon vor Jahren bewiesenen Gesetz besteht eine Beziehung zwischen der Intensität des von einem leuchtenden festen Körper ausgesandten Lichtes einer bestimmten Wellenlänge, der absoluten Temperatur des strahlenden Körpers und der betreffenden Wellenlänge. Verfasser hat diese Erfahrung zur Konstruktion eines Apparates benutzt, welcher die Messung der Intensität des roten Lichtes im Spektrum eines leuchtenden festen Körpers durch Vergleichung mit der einer geachteten Glühlampe gestattet und somit eine Messung hoher Temperaturen ermöglicht. A. Thiel.

Über die durch Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität, von P. CURIE und A. DEBERNE. (*Compt. rend.* 133 [1901], 931—34.)

Einfluss der radioaktiven Substanzen auf die Lumineszenz der Gase, von ALEX. DE HEMPTINNE. (*Compt. rend.* 133 [1901], 934—35.)

Der Maximaldruck für das Leuchten der Gase unter dem Einflusse elektrischer Schwingungen wird durch Radiumstrahlen erhöht. A. Thiel.

Über die Anzahl der Ionen in Metallammoniakverbindungen, von EMIL PETERSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39, 248—52.)

Über positive und negative Halogenionen, von JULIUS STIEGLITZ. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 [1901], 797—99.)

Die Existenz von positiven Ionen sonst als Anionenbildner fungierender Stoffe ist nicht unwahrscheinlich, bisher aber noch nicht einwandfrei nachgewiesen worden. Der Verfasser ist mit diesem Nachweis beschäftigt. A. Thiel.

Anorganische Chemie.

Fester Wasserstoff, von DEWAR. (*Chem. News* 84 [1901], 281—82.)

Die Abhandlung bringt zunächst die Beschreibung einiger Versuche, welche u. a. die Darstellung festen Stickstoffs betreffen. Letzterer wird nicht erhalten, wenn flüssiger Stickstoff unter vermindertem Druck siedet. A. Thiel.

Bemerkung über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd, von W. RAMSAY. (*Proc. Chem. Soc.* 17 [1901], 197.)

Die Entwicklung größerer Mengen Sauerstoff aus Wasserstoffperoxyd und Permanganat, als dem durch die Titration mit Permanganat gefundenen Wasserstoffperoxyd entspricht, ist kein Beweis für die Existenz eines höheren Wasserstoffoxyds, sondern wird nach Versuchen des Verfassers durch die Bildung von Überschwefelsäure und Caro'scher Säure erklärt. Bei Anwendung von Essigsäure treten keine Komplikationen ein. A. Thiel.

Bemerkung über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd, von WILLIAM RAMSAY. (*Journ. Chem. Soc. London* 79, 1224—26.) Vergl. vorstehendes Referat.

Zur Kenntnis des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure, von A. BACH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3851—55.)

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, von P. WALDEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 4185—4202.)

Physikalisch-chemische Untersuchungen haben ergeben, dass die „Sauerstoffbase“ Dimethylpyron eine äußerst schwache Base und von amphoterem Charakter ist. A. Thiel.

Über Ozonbildung, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3849—51.)

Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösung, von KARL GARZAROLLI-THURNLACKH. (*Monatsh. Chem.* 22 [1901], 955—75.) (Vergl. *Sitzungsber. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl.* 110, IIb, 787—807.)

Gasdichtebestimmung des Schwefels nach dem Dumas'schen Verfahren, von HEINRICH BILTZ und GERHARD PREUNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 322—41.)

Untersuchungen über die Zähigkeit des Schwefels, von CH. MAILLET. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 24 [1901], 491—574.)

Durch Untersuchung der Bedingungen, unter denen Schwefel eine zähe Beschaffenheit annimmt, fand der Verfasser, daß die Zähigkeit geschmolzenen Schwefels auf der Anwesenheit von Schwefeldioxyd (als Lösung oder Verbindung) in der Schmelze beruht. *A. Thiel.*

Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd, von G. LUNGE und G. P. POLLITT. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1902, Heft 43.)

Die Verfasser kommen auf Grund ihrer sorgfältigen und wichtigen Arbeit zu folgenden Schlüssen: 1. Die prozentische Überführung von Dioxyd in Trioxyd ist unabhängig von der Anfangskonzentration des Dioxyds, wenn diese nur zwischen 2 und 12% liegt. 2. Das Gasgemisch muß sehr trocken sein. 3. Ebenso der Katalysator. 4. Eisenoxyd verschiedener Herkunft wirkt verschieden. Am besten ist geglühtes Hydroxyd oder Kiesabbrände. 5. Kupferoxydgehalt des Katalysators ist günstig. 6. Noch günstiger ist ein recht beträchtlicher Arsengehalt (als Ferrarseniat). 7. Kupferhaltiges Oxyd wird durch Arsen noch verbessert. 8. Die beste Temperatur liegt zwischen 600 und 620°. — Die Verfasser schließen aus ihren Versuchen, daß arsenhaltiges Oxyd ein an Trioxyd reicheres Gleichgewicht gäbe, als reines Eisenoxyd. Das ist im Widerspruch zu dem Satz, daß Katalysatoren die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht beeinflussen. *F. W. Küster.*

Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren (Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 19. Oktober 1901), von R. KNIETSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 4069—4115.)

Die Versuche der Badischen Anilin- und Sodafabrik haben bewiesen, daß CL. WINKLER'S Annahme, daß ein Überschufs der reagierenden Stoffe auf die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff ungünstig einwirke, irrig ist. Die erhaltenen Resultate, welche vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes vorauszusehen waren, ergaben die praktisch völlige Über-

föhrbarkeit von Röstgasen in Schwefeltrioxyd bei Anwendung eines Überschusses an Sauerstoff.

Das rasche Unwirksamwerden der Kontaktmasse (feinverteiltes Platin) stellte sich als eine Folge der Verunreinigung durch mitgerissenen Staub, den „Hüttenrauch“, heraus. Neben der mechanischen Einhüllung durch diesen liegt auch noch eine Vergiftung der Platinkatalyse vor allem durch den Arsengehalt des Staubes vor. Die Beseitigung des Staubes ist durch sehr sorgfältige Reinigung der Röstgase und Einblasen von Wasserdampf gelungen. Da die Reaktion $\text{SO}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{SO}_3$ unter Entwicklung von 22600 cal. von statten geht, ist eine Abkühlung für den Reaktionsverlauf günstig, falls nur die Berührung des Gasgemisches mit der Kontaktmasse an der nötigen Erwärmung stattfindet.

Schwefelsäure von $98\frac{1}{3}\%$ ist ein konstant siedendes Gemisch; verdünntere konzentriert sich beim Sieden, konzentriertere verliert Schwefeltrioxyd. $98\frac{1}{3}\%$ ige Säure zeigt das höchste Volumgewicht.

Reines Schwefeltrioxyd schmilzt bei 17.7° , ist also bei Zimmertemperatur flüssig. Durch Wasserzusatz wird der Schmelzpunkt bis auf 27° (bei 85% freiem SO_3) erhöht. Weitere Verdünnung führt wieder zu niederen Schmelzpunkten. Bei einer der Pyroschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ entsprechenden Zusammensetzung liegt das Maximum der Schmelztemperatur, 36° . Säure dieser Zusammensetzung zeigt die größte Dichte, größte Zähigkeit und ausgezeichnete Äußerungen der Oberflächenenergie. Die Kurve der Volumgewichte zeigt bei weiterer Verdünnung noch mehrere Knicke.

Die technischen Röstgase, welche etwa 7 Volumprocente Schwefeltrioxyd und 10 Volumprocente Sauerstoff, als Rest Stickstoff enthalten, geben im Kontaktverfahren bei $400\text{—}430^\circ$ zu $98\text{—}99\%$ Schwefeltrioxyd; höhere Temperatur führt zu geringeren Ausbeuten infolge der Dissoziation des Schwefeltrioxyds; bei $900\text{—}1000^\circ$ ist die Ausbeute Null. *A. Thiel.*

Über die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde, von H. C. H. CARPENTER. (*Proc. Chem. Soc.* 17 [1901], 212—13.)

Nur Ferrihydroxyd lieferte eine fast theoretische Ausbeute; bei Anwendung leichter reduzierbarer Hydroxyde tritt sekundär Zerfall der Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure ein. *A. Thiel.*

Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet, von FR. FAKTOR (*Pharm. Post* 34 [1901], 769—70.)

Gefrierpunktsbestimmungen ergaben für das Natriumthiosulfat wesentlich ein Verhalten als ternärer, Siedepunktsbestimmungen als binärer Elektrolyt. Die stufenweise Dissoziation geht also bei Temperaturerhöhung zurück. Es wurde durch Inversionsversuche auch Hydrolyse nachgewiesen.

A. Thiel.

Über die Allotropie des Tellurs, von D. BELJANKIN. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33** [1901], 670—76.)

Die Existenz dreier Modifikationen des Tellurs, einer amorphen und zweier krystallinischen, ist sicher. A. Thiel.

Untersuchung einiger Tellurjodate, von P. VON SUTSCHINSKY. (*Zeitschr. Krystall.* **35**, 276—78.)

Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs, von GIOVANNI PELLINI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** [1901], 3807—10.)

Im Gegensatz zu den neueren Atomgewichtsbestimmungen von STEINER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 570), dessen Resultate infolge ungeeigneter Arbeitsbedingungen (vergl. A. GUTBIER, Über das Tellur, Habilitationsschrift 1902, bei C. L. HIRSCHFELD, Leipzig) ein Atomgewicht kleiner als das des Jods ergeben hatten, findet der Verfasser wieder Werte, die mit den früher ermittelten übereinstimmen (127.65 und 127.62, während Jod = 126.85). Die angewandten Tellurpräparate waren mit äußerster Sorgfalt gereinigt. A. Thiel.

Über Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat, von J. MAI. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3805—6.)

Durch Erhitzen von 20 g Glycerin mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Ammoniumnitrat wurde in fast quantitativer Ausbeute Stickstoff erhalten, der mit etwas Kohlendioxyd und Pyridinbasen verunreinigt war. A. Thiel.

Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel, von PERCY FARQUHAR FRANKLAND und ROBERT CROSBIE FARMER. (*Journ. Chem. Soc. London* **79** [1901], 1356—73.)

Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel, von P. F. FRANKLAND und R. C. FARMER. (*Proc. Chem. Soc.* **17** [1901], 201.)

Elektrolyte werden in flüssigem Stickstoffperoxyd nicht in irgend merklichem Grade ionisiert. Organische Verbindungen werden teils unverändert gelöst, teils, wie viele Hydroxyverbindungen, nitriert. Assoziation wurde durch Siedepuntsbeobachtungen u. a. bei Essigsäure festgestellt. A. Thiel.

Einige Eigenschaften von Lösungen von Salpetersäure, von V. H. VELEY und J. J. MANLEY. (*Proc. Royal Soc. London* **69** [1901], 86—119.)

Es wurden einige „Hydratknicke“ beobachtet. Die Lage der Knicke bei einem Gehalte von 1, 1 $\frac{1}{2}$, 3, 4, 7 und 14 H₂O auf 1 HNO₃ macht die Annahme von Hydraten nicht sehr plausibel. A. Thiel.

Mitteilung über Phosphorsuboxyd, von K. C. BROWNING. (*Proc. Chem. Soc.* **17** [1901], 243.)

Die Existenz dieses Stoffes ist unerwiesen.

A. Thiel.

Arsen als Verunreinigung in Ammoniakflüssigkeit, von O. GOTTHEIL.
(*Pharm. Ztg.* 46 [1901], 992.)

Sulfite und Sulfate des vierwertigen Vanadins, von J. KOPPEL und E. C. BEHRENDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3929—36.)

Es handelt sich um Vanadylverbindungen (Radikal VO), welche zum Teil das Vanadyl in komplexen Anionen enthalten. A. Thiel.

Über einige Eigenschaften des flüssigen Cyans, von M. CENTNERSZWER. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 [1901], 545—47; *Zeitschr. phys. Chem.* 39, 217—19.)

Flüssiges Cyan zeigt ein minimales Lösungsvermögen für anorganische und organische Stoffe, leitet die Elektrizität nur in geringem Grade und ionisiert die in ihm gelösten Stoffe nicht nachweisbar. A. Thiel.

Über die Ionisierungsfähigkeit des flüssigen Cyanwasserstoffs, von M. CENTNERSZWER. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 [1901], 547—49; *Zeitschr. phys. Chem.* 39, 220—24.)

Im Gegensatz zum Cyan ist der flüssige Cyanwasserstoff, der an sich ebenfalls ein sehr kleines Leitvermögen besitzt, ein ausgezeichnetes Lösungs- und Ionisationsmittel. Lösungen von Jodkalium darin leiten etwa viermal besser als die entsprechenden wässrigen Lösungen. Der Dissoziationsgrad nimmt beim Verdünnen nur wenig zu. A. Thiel.

Gleichgewicht zwischen Carbonaten und Bicarbonaten in wässrigen Lösungen, von FRANK. K. CAMERON und LYMAN J. BRIGGS. (*Journ. Phys. Chem.* 5 [1901], 537—55.)

Alkalicarbonatlösung, die mit atmosphärischer Luft im Gleichgewicht steht, enthält Bikarbonat. Das Gleichgewicht ist abhängig von Konzentration, Temperatur und vom Partialdruck des Kohlendioxyds. Calciumcarbonatlösungen, die mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen, enthalten nach den Verfassern größtenteils Bikarbonat. A. Thiel.

Über die Oxydation von Bor zu Siliciumdioxyd und die Reduktion von Borsäure zu Kieselsäure, von F. FITTICA. (*Chem. Ztg.* 25, 919—30.)

Über die vermeintliche Gewinnung von Siliciumdioxyd aus Bor und Kieselsäure aus Borsäure nach Fittica, von COUNCLER. (*Chem. Ztg.* 25, 977—78.)

Über die Oxydation von Bor und die Reduktion von Borsäure zu Siliciumverbindungen, von F. FITTICA. (*Chem. Ztg.* 25, 978.)

Über die vermeintliche Zerlegung des Elements Bor. Erwiderung an Herrn Prof. Fittica, von C. COUNCLER. (*Chem. Ztg.* 25, 1029.)

Beitrag zum Studium der Zinnaluminiumlegierungen, von LÉON GUILLET. (*Compt. rend.* 133 [1901], 935—37.)

Über die Schmelztemperaturen der Natriumkaliumlegierungen, von N. KURNAKOW und N. PUSCHIN. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 [1901], 588—92.)

Aus der Gestalt der Schmelzkurve schlossen die Verfasser auf eine Verbindung der Formel Na_3K_2 oder Na_2K , während JOHANNIS (*Ann. Chem. Phys.* [6] 12, 383) durch Ermittlung der Bildungswärme der Natriumkaliumlegierungen zur Annahme einer Verbindung NaK_2 geführt worden war.

A. Thiel.

Über die Zersetzung der Chloride der Alkalimetalle, von C. VOLNEY. (*Journ. Am. Chem. Soc.* 23 [1901], 820—24.)

Die Bildung von primärem Natriumsulfat aus Chlornatrium und Schwefelsäure verläuft in zwei Phasen. Bei Zimmertemperatur wird die Hälfte des berechneten Chlorwasserstoffs entwickelt, was der Entstehung eines sauren Sulfats der Formel $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$ entspricht. Erst beim Erhitzen wirkt dieser Stoff unter Entwicklung der zweiten Hälfte des Chlorwasserstoffs auf weiteres Chlornatrium ein.

A. Thiel.

Über Phosphate des Rubidiums und Cäsiums, von EDUARD VON BERG. (Mitgeteilt von C. PAAL.) (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 4181—85.)

Es wurden alle drei Orthophosphate, das Metaphosphat und das quartäre Pyrophosphat beider Metalle dargestellt.

A. Thiel.

Untersuchung des Ammoniumamalgams, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 133 [1901], 803—8.)

Reines Ammoniumamalgam wurde durch Einwirkung von Jodammonium auf Natriumamalgam in flüssigem Ammoniak erhalten. Es ist bei -39° vollkommen beständig.

Durch Behandeln von Natrium mit Wasserstoff bei 320° erhielt Verfasser ein durchsichtiges, krystallisiertes, selbstzündliches Natriumhydrid.

A. Thiel.

Über das Verbindungsgewicht des Calciums, von F. WILLY HINRICHSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 311—12.)

Durch Überführung größerer Mengen auf Reinheit sorgfältig geprüften Doppelspats in Calciumoxyd mit Hilfe elektrischer Anheizung auf 1200 bis 1400° unter Ausschluss des atmosphärischen Wassers und Kohlendioxyds wurde das Atomgewicht des Calciums zu 40.142 gefunden; die Unsicherheit beträgt nur wenige Einheiten der letzten Stelle. Als Grundlage sind benutzt Sauerstoff = 16, Kohlenstoff = 12.00. Als Atomgewicht des Calciums würde also 40.14 zu setzen sein (bisher 40.13). Die Untersuchung wird fortgesetzt.

A. Thiel.

Löslichkeit des Gipses in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid von FRANK K. CAMERON. (*Journ. of Phys. Chem.* 5 [1901], 556—7)

Die Löslichkeit des Gipses in Chlornatriumlösungen zeigt unterhalb 5° ein Maximum bei einer bestimmten Konzentration von Chlornatrium, mit der Temperatur veränderlich ist.

A. Thiel.

Über das metallische Strontium und sein Hydrat, von GUNTZ. (*Compt. rend.* 133 [1901], 1209—10.)

Der Verfasser erhielt durch Destillation von Strontiumamalgam im Vakuum quecksilberfreies Strontium. Durch Behandeln des fast reinen Strontiums mit Wasserstoff bei Glühhitze wurde reines Strontiumhydrat Formel SrH_2 als weiße, bei Rotglut schmelzbare Masse erhalten.

A. Thiel.

Über die Legierungen von Strontium mit Zink und Kadmium, von HENRI GAUTIER. (*Compt. rend.* 133 [1901], 1005—8.)

Über die Darstellung des Baryums, von GUNTZ. (*Compt. rend.* 133 [1901], 872—74.)

Nach den Erfahrungen des Verfassers schmilzt aus dem Amalgam gewonnenes, reines Baryum weit unter 1000° und ist bei lebhafter Rotglut flüchtig.

A. Thiel.

Kürzliche Notiz über die Darstellung von Baryum, von EDGAR STANSFIELD. (*Mem. and Proc. Manchester Lit. and Philos. Soc.* 46 [1901], I, No. 4.)

Es wurden die bisher beschriebenen Methoden der Baryumdarstellung Bezug auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

A. Thiel.

Über radioaktive Stoffe, von K. A. HOFMANN und E. STRAUSS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3970—73.)

Gegenüber der entgegengesetzten Ansicht GIESEL'S (*Berichte* 34, 172) verteidigen die Verfasser die von ihnen gemachten Angaben. (*Berichte* 34, 3037.)

A. Thiel.

Studien über das Radium, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 133 [1901], 973—76.)

Über radioaktive Stoffe, von F. GIESEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3772—76.)

Verfasser glaubt, daß das von HOFMANN und STRAUSS (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 3033—39) beobachtete abweichende Verhalten ihrer Radiumpräparate durch Fehler in der Arbeitsmethode seine Erklärung findet, und daß die Annahme neuer radioaktiver Stoffe unbegründet ist.

A. Thiel.

Über ein neues, flüchtiges Berylliumsalz, von G. URBAIN und H. LACOMBE. (*Compt. rend.* 133 [1901], 874—76.)

Aus Eisessig wurde ein basisches Berylliumacetat der Zusammensetzung $\text{Be}_2\text{O}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)_6$ kristallisiert erhalten; es schmilzt bei $283\text{—}284^{\circ}$ und siedet bei $330\text{—}331^{\circ}$ unzersetzt. Die Verfasser wundern sich, daß

aus „stark saurer Lösung“, d. h. aus Eisessig für sich oder mit Chlorwasserstoff gesättigt, ein basisches Salz auskrystallisiert. Bekanntlich ist aber reine Essigsäure äußerst wenig dissoziiert und auch ein schwaches Ionisierungsmittel; es liegen also gar keine stark sauren Lösungen vor.

A. Thiel.

Über die Verbindungen des Goldes mit Chlor, von FERNAND MEYER.
(*Compt. rend.* 133 [1901], 815—18.)

Goldchlorid wurde durch Lösen von Gold in warmem, flüssigem Chlor erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus dieser Lösung in weinroten Krystallen ab. Die Dissoziationsdrucke von Goldchlorid und Goldchlorür wurden gemessen.

A. Thiel.

Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide, von RICHARD ZSIGMONDY. (*Zeitschr. analyt. Chem.* 40 [1901], 697—719.)

Durch Zusatz von Krystalloiden zu hochroter kolloidaler Goldlösung wird ein fast augenblicklicher Farbumschlag in blau bis schwarzviolett hervorgerufen. Die Gegenwart anderer Kolloide verhindert diesen Umschlag in verschieden starkem Maße. Je nach der Menge, welche gerade ausreicht, eine bestimmte Kochsalzkonzentration noch unwirksam zu machen, lassen sich die Kolloide klassifizieren und ihr Wirkungswert zahlenmäßig angeben.

A. Thiel.

Über die Legierungen des Thalliums, von N. KURNAKOW und N. PUSCHIN.
(*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 [1901], 565—88.)

Durch Beobachtung der entsprechenden Schmelzkurven kommen die Verfasser zu der Annahme von Verbindungen der Zusammensetzung Na_2Tl , NaTl ; K_2Tl , KTl ; TlHg_2 .

Die eutektische Legierung von Thallium mit Quecksilber zeigt den niedrigsten an Metalllegierungen bis jetzt beobachteten Schmelzpunkt, nämlich -60° (8.34 Atomprozent Tl).

A. Thiel.

Beiträge zur Kenntnis der Rutheniumverbindungen. IV. Die Chloride, von JAS. LEWIS HOWE. (*Journ. Am. Chem. Soc.* 23 [1901], 775—88.)

Über die Darstellung krystallisierter Thonerde im elektrischen Schmelzofen und einige Nebenprodukte dieses Schmelzprozesses, von WILH. HEINR. GINTL. (*Zeitschr. angew. Chem.* 14 [1901], 1173—79.)

Über die Aluminiummagnesiumlegierungen, von O. BOUDOUARD. (*Compt. rend.* 133 [1901], 1003—5.)

Über die Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden, von E. BAUD. (*Compt. rend.* 133 [1901], 869—71.)

Praseodymperoxyd und -dioxyd, von P. MELIKOW und B. KLIMENKO.
(*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 [1901], 663—66.)

Praseodymperoxyd Pr_2O_6 ist ein echtes Peroxyd; es giebt mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffperoxyd und oxydiert Mangansalze in salpetersaurer Lösung nicht zu Permangansäure. Letzteres thut aber das Dioxyd PrO_2 , welches auch im Gegensatze zu Pr_2O_6 mit verdünnter Schwefelsäure Ozon entwickelt.

A. Thiel.

Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen, von K. A. HOFMANN und A. JENNY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3855—73.)

Beitrag zum Studium der Luteokobaltiaksalze, von T. KLOBB. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25 [1901], 1022—31.)

Einwirkung des roten Blutlaugensalzes und der löslichen Chlorate auf Chromsalze, von G. SAGET. (*Mon. scient.* [4] 15, II [1901], 764.)

Chromsalze werden durch Chlorate, namentlich bei Gegenwart von Ferricyankalium, zu Chromsäure oxydiert.

A. Thiel.

Neue Darstellungsmethode für Dirhodanatochromsalze, von P. PFEIFFER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 4303—7.)

Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde, von G. BAILHACHE. (*Compt. rend.* 133 [1901], 1210—13.)

Über einige komplexe Verbindungen der Uransäure, von HERMANN IRZIG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 3822—27.)

Es wurde komplexe Uranweinsäure und Uranäpfelsäure beobachtet.

A. Thiel.

Über die Radioaktivität des Urans, von HENRI BECQUEREL. (*Compt. rend.* 133 [1901], 977—80.)

Durch öftere Ausfällung von Baryumsulfat aus Uranchloridlösung wurde ein radioaktiver Niederschlag erhalten, während das in der Lösung zurückbleibende Uransalz fast inaktiv war. Nach achtzehn Monaten jedoch hatte das zurückgebliebene Uransalz von selbst seine Radioaktivität wiedergewonnen!

A. Thiel.

Analytische Chemie.

Über Definition von Mefsinstrumenten und Mefsflüssigkeiten, von HEINRICH GÖCKEL. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1084—86.)

Die vom Verfasser ausgesprochene Forderung, für Messgefäße stets die Aichtemperatur anzugeben, betrifft etwas eigentlich Selbstverständliches. Bei allgemeiner Einführung des wahren Liters und alleiniger Anwendung der so leicht herzustellenden Normaltemperatur von 15° würde jede Unsicherheit wegfallen und damit auch die Notwendigkeit abweichender Vorschläge. (Ref.)

A. Thiel.

Zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Eisen, von HERM. THIELE und HANS DECKERT. (*Zeitschr. angew. Chem.* 14 [1901], 1233—34.)

Oxalsäure ist als Grundlage viel zuverlässiger, als „reiner“ Eisendraht, der oft nicht unbedeutliche Verunreinigungen enthält. *A. Thiel.*

Quantitative Bestimmung des Fluors in durch Schwefelsäure leicht zersetzbaren Fluoriden, von W. E. BURK. (*Journ. Am. Chem. Soc.* 23 [1901], 825—29.)

Eine einfache, rasch ausführbare, gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers und der Phosphate, von E. RIEGLER. (*Zeitschr. anal. Chem.* 40 [1901], 633—38.)

Die bekannte reduzierende Wirkung von Hydrazin auf Schwermetallsalze wird zur Abscheidung von Silber aus Chlorsilber benutzt; das Hydrazin wird dabei zu Wasser und Stickstoff oxydiert; der letztere wird aufgefangen und gemessen. Die Reaktion, welche in alkalischer Lösung erfolgt, läßt sich zweckmäßig folgendermaßen (Ref.) formulieren:



A. Thiel.

Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, von WILLIAM RAMSAY und IDA HOMFRAY. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 20 [1901], 1071—75.)

Die photometrische Bestimmung von Sulfaten, von D. D. JACKSON. (*Journ. Am. Chem. Soc.* 23 [1901], 799—806.)

Durch Bestimmung der Entfernung, in der das Licht einer Normalkerze durch eine Baryumsulfat enthaltende Flüssigkeitssäule von gegebenen Dimensionen gerade zum Verschwinden gebracht wird, läßt sich annähernd die Menge des suspendierten Baryumsulfats ermitteln. *A. Thiel.*

Bestimmung der Alkalipersulfate, von G. ALLARD. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 14 [1901], 506—7.)

Ein Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen, von FRITZ RIEGER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 34 [1901], 109—13.)

Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Phosphaten, von J. A. MÜLLER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25 [1901], 1000—2.)

Zur Herstellung einer Phosphorsäurelösung bestimmter Konzentration dient zweckmäßig das absolut luftbeständige sekundäre Calciumphosphat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in salpetersaurer Lösung. *A. Thiel.*

Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon in Gegenwart großer Mengen Arsen, von G. DENIGES. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25 [1901], 995—1000.)

Über die volumetrische Bestimmung des Antimons in salzsaurer Lösung mit Permanganat und die Anwendung dieser Methode auf alle in der Praxis vorkommenden Fälle, von O. PETRICCIOLI und MAX REUTER. (*Zeitschr. angew. Chem.* 14 [1901], 1179—83.)

Über eine Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Karbonaten, von A. D. HALL und E. J. RUSSELL. (*Proc. Chem. Soc.* 17 [1901], 241—42.)

Die Methode beruht auf einer Bestimmung der Druckänderung, welche das aus Karbonaten durch Säure in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd in evakuierten Gefäßen hervorruft. *A. Thiel.*

Über Silikatanalysen, von LEHMANN und STROHE. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1031—32.)

Bemerkung über die Bestimmung von Silicium im Stahl, von GEORGE AUCHY. (*Journ. Am. Chem. Soc.* 23 [1901], 817—20.)

Über die Bestimmung des Zinns nach dem Lenssen'schen Verfahren, von J. A. MÜLLER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25 [1901], 1002—4.)

Über die Analyse von Zinnmineralien, von J. A. MÜLLER. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25 [1901], 1004—7.)

Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink, von ARTHUR ROSENHEIM und ERNST HULDSCHINSKY. (*Ber. deutsch chem. Ges.* 34 [1901], 3913—16.)

Das komplexe Ammoniumzinkrhodanid $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{CNS})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ist ebenso, wie die von dem Verfasser früher (*Berichte* 34, 2050) beschriebene analoge Kobaltverbindung, in Amylalkohol + Äther (1:25) leicht löslich und kann aus einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung praktisch vollständig ausgeschüttelt werden. Auf diese Weise ist eine einfache Trennung von Nickel möglich, welche nach den mitgeteilten Beleganalysen sehr brauchbare Resultate liefert. *A. Thiel.*

Malsanalytische Bestimmung von Mangan, von HUGH RAMAGE. (*Chem. News* 84 [1901], 269.)

Malsanalytische Bestimmung des Mangans, von LAWRENCE DUFTY. (*Chem. News* 84 [1901], 248.)

Ammonpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd bei der kolorimetrischen Bestimmung von Mangan, von HARRY E. WALTERS. (*Chem. News* 84 [1901], 239—40.)

Malsanalytische Bestimmung des Mangans, von FRED. IBBOTSON und HARRY BREARLEY. (*Chem. News* 84 [1901], 247—48.)

Bestimmung des Wolframs in Wolframstahl, von RUDOLF FIEBER. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1088.)

Das Wolfram wird als Mercurwolframmat bestimmt. *A. Thiel.*

Apparate und Hilfsmittel.

Apparat zur Demonstration und Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten, von R. ABEGG. (*Zeitschr. Elektrochem.* 7 [1901], 1011—1122.)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten, von WILLIAM HENRY WHATMOUGH. (*Zeitschr. phys. Chem.* 39 [1901], 129—93.)

Die Methode besteht in der Messung des Druckes, der nötig ist, um aus einer in die Flüssigkeit eintauchenden Kapillare Luft in Blasen austreten zu lassen. A. Thiel.

Ein einfaches Vorlesungsthermoskop, von M. DENNSTEDT. (*Zeitschr. phys.-chem. Unterr.* 14, 344—46.)

Ein neuer Luftgasapparat, von S. SCHIFF. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1139—40.)

Zum Karburieren von Luft dient mit Benzin getränkte Kieselguth. Für Leuchtzwecke soll das von diesem Apparate (GEBR. MICHEL, Frankfurt a. M.) gelieferte Gas außerordentlich billig sein. A. Thiel.

Eine neue Trierwage, von F. MACH. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1139—40.)

Über einige Laboratoriumsapparate, von ARTHUR MICHAEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 [1901], 4058—60.)

Eine Kühlerretorte und eine Verbindung eines Fraktionierkolbens mit einer HEMPEL'schen Säule. A. Thiel.

Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen, von WALTHUR BURSTYN. (*Osterr. Chem. Ztg.* 4 [1901], 563.)

Erzeugung und Erhaltung niedriger Temperatur, von D'ARSONV. (*Compt. rend.* 133 [1901], 980—83.)

Ein neuer Trockenschrank mit konstanter Temperatur (über 100° C.), von GUSTAV CHRIST & COMP. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1086.)

Es handelt sich um die Anwendung gespannten Wasserdampfes zur Regulierung der Wärmezufuhr. (Dieses Prinzip wird sich nur in verhältnismäßig sehr engen Temperaturgrenzen anwenden lassen. Mit Quecksilber gefüllte Thermoregulatoren dienen bei rationellem Anheizen demselben Zweck in durchaus befriedigender Weise und sind ohne große Schwierigkeiten herzustellen. — Ref.) A. Thiel.

Neue Laboratoriumsapparate, von F. ALLIHN. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1113.)

Verbrennungsofen mit vereinfachten Bunsenbrennern und Dreifuß mit seitlicher Stütze, das Schrägstellen von Kolben gestattend. A. Thiel.

Sammler, von CARL JUNG. (*Chem. Ztg.* 25 [1901], 1113.)

Da durch die angegebene Vorrichtung der Inhalt von Tiegeln und
n mit den Verbrennungsgasen in direkte Berührung gebracht wird,
ler Anwendbarkeit gewisse Grenzen gesetzt. *A. Thiel.*

messungen am Spektralapparate, von J. FORMIÁNEK. (*Zeitschr.*
f. Chem. 40 [1901], 729—32.)

Mitteilungen, von R. GNEHM. (*Zeitschr. angew. Chem.* 14 [1901],
18—9.)

Vorrichtung zum Zermahlen fester Körper und Rührvorrichtung für
askolben befindliche, am Rückfluskkühler erhitzte Flüssigkeiten unter
e fester oder flüssiger Stoffe. *A. Thiel.*

Bücherschau.

Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen, von Dr. WILH. BÖTTGER, Assistent am physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig. 249 Seiten mit 10 Figuren, 8 Tabellen und einer Spektraltafel. Preis geb. 7 Mk. (Leipzig, WILHELM ENGELMANN, 1902.)

In Bezug auf Anerkennung und Anwendung bei der Forschung macht die Lehre von den Ionen zwar die erfreulichsten Fortschritte, in die Unterrichtslaboratorien jedoch ist sie bislang nur in vereinzelt Fällen eingedrungen. Es ist zur Erklärung für diese Thatsache oft behauptet worden, die Ionenlehre sei zu schwierig, um im Anfängerunterricht Verwendung finden zu können. Daß diese Behauptung unzutreffend ist, ist durch das Experiment längst erwiesen worden, durch OSTWALD und den Referenten ist der Anfängerunterricht ganz auf dem Boden der Ionenlehre schon seit Jahren in mehrere Laboratorien eingeführt, ohne daß sich Schwierigkeiten irgend welcher Art ergeben hätten. Wenn der ganze Unterricht von vornherein einheitlich auf dem Boden der modernen Lehren aufgebaut wird, vermag auch der minder begabte Student ebenso gut zu folgen, wie bei jedem anderen Unterricht normalerweise.

Daß nun die Ionenlehre trotz der allseitigen Anerkennung ihrer Nützlichkeit sich nicht rascher in die Unterrichtslaboratorien eingebürgert hat, wohl seinen Grund in erster Linie in dem bekannten Beharrungsvermögen des menschlichen Geistes und der Kolleghefte. Es ist weit bequemer, Lehren, gegen die man nichts Stichhaltiges vorzubringen weiß, anzuerkennen, als das ausgefahrene Geleise des landläufigen Unterrichts zu verlassen und letzteren im Sinne dieser Lehren umzugestalten — namentlich, wenn es noch an den erforderlichen Lehrbüchern fehlt. Wenn nun auch OSTWALD's klassische „Grundlinien der anorganischen Chemie“ einen trefflichen Anhalt für die Anfängervorlesung gegeben haben, so fehlte

or kurzem doch noch ein im selben Geiste geschriebener Leitfaden in praktischen Anfängerunterricht vollständig, da die „wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ OSTWALD's ja nicht für den schen Laboratoriumsunterricht bestimmt sind. Diese Lücke auszufüllen, erschien dann vor 2 Jahren das „chemische Praktikum“ von ABEGG und HERZ. Obwohl dieser erste Versuch sowohl in der ganzen Sache, wie auch in der Durchführung der Einzelheiten im allgemeinen durchaus gelungen bezeichnet werden muß, so scheint das Büchlein doch nicht recht Eingang in die Unterrichtslaboratorien gefunden zu haben, woran in erster Linie Eigentümlichkeiten der Darstellung schuld zu dürften, die der Referent schon bei der ersten Besprechung (dieser Zeitschr. 25, 418) bedauernd hervorgehoben hat. Im Interesse des Unterrichts ist es eben durchaus wünschenswert, daß sich alle Autoren von der Richtung neuerer Richtung möglichst der mit Recht herrschenden Vorgehensweise OSTWALD's anschließen.

Das vorliegende Buch ist nun ein zweiter, wesentlich größerer anderer Versuch, die Errungenschaften der modernen allgemeinen Chemie, besonders die Lehre von den Ionen und das Massenwirkungsgesetz weitgehend schon im ersten praktischen Anfängerunterricht zu verwerten.

Der vom Verfasser in diesem Sinne bearbeitete Unterrichtsplan ist in jeder Hinsicht in den meisten Laboratorien übliche: die ersten Versuche betreffen in der Analyse wässriger Lösungen. Wie der Referent schon oben dargelegt hat, erscheint es aus pädagogischen Gründen weit richtiger, die erste praktische Thätigkeit des angehenden Chemikers in möglichst engen Zusammenhang mit der von ihm gehörten Anfängerunterweisung zu bringen. Hierdurch wird das in dieser Vorlesung Gelernte sofort geübt und eingeübt, die selbständige Zusammenstellung und Handhabung der Apparate bislang nur auf dem Vorlesungstisch aus der Ferne betrachteter Art wirkt erfahrungsgemäß im höchsten Grade anregend und fördernd, mehr als das ausschließliche Hantieren mit Reagenzgläsern. Zweckmäßig und möglichst reichlich eingestreute Aufgaben rechnerischen Inhalts sind ganz ungemein die Sicherheit im Operieren mit chemischen Bechergläsern. In dem „chemischen Praktikum“ von ABEGG und HERZ ist diese Vorgehensweise in vielen Laboratorien (z. B. in Marburg und Breslau) seit Jahren mit großem Augen fallendem Erfolge gehandhabte Unterrichtsmethode zu nutzen gelehrt worden. Sie stellt ja allerdings weit größere Anforderungen an die Lehrenden, als das Herausgeben von Analysenproben aus einem assortierten Schranke — namentlich wenn letzteres noch von einem Lehrling oder Famulus besorgt wird.

Der Verfasser fängt also im Gegensatz zu ABEGG und HERZ nach 3 Seiten umfassender Einleitung direkt mit der „Untersuchung einer Substanz auf die metallischen Bestandteile“ an. Er erörtert das dem Praktiker bei der Ausführung der vorgeschriebenen Operationen Entgegen-

tretende sehr ausführlich, sowohl von der praktischen wie von der theoretischen Seite, namentlich jedoch von letzterer. Und hierin geht der Verfasser nach Auffassung des Referenten viel zu weit, so weit, daß dadurch die Brauchbarkeit des Buches als Hilfe im Laboratorium in Frage gestellt wird. Der Referent hat überhaupt den Eindruck, daß sich der Verfasser nicht genügend mit der Frage beschäftigt hat: was muß als bekannt vorausgesetzt werden, wenn der junge Chemiker die praktische Arbeit im Laboratorium beginnt und das vorliegende Buch zur Hand nimmt? Wenn man nun unseren Grundriß hieraufhin ansieht, so wird man finden, daß der Verfasser einerseits nicht ganz unbedeutende chemische Kenntnisse voraussetzt, andererseits wieder auch dem ersten Anfang ganz geläufige Dinge behandelt und sogar durch Abbildungen veranschaulicht. Wenn man auf den ersten Seiten das Verständnis chemischer Formeln und Gleichungen voraussetzt, braucht man z. B. nicht auf S. 35 die Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Quecksilberoxyd zu schildern und figürlich darzustellen. Wer die praktische Arbeit im Laboratorium beginnt, sollte zuvor die Vorlesung über anorganische Experimentalchemie gehört haben; denn nur dann wird er den vollen Nutzen aus seiner Arbeit haben und schnelle Fortschritte machen. Setzt man aber den erfolgreichen Besuch dieser Vorlesung voraus, so wird aus dem Buche BÖTTGER'S vieles fortfallen können, wodurch es für den Gebrauch im Laboratorium geeigneter würde, zumal wenn von dem so gewonnenen Raume ein Teil der Erweiterung der praktischen Seite gewidmet würde.

Abgesehen von diesen allerdings sehr wesentlichen Dingen, über die ja zudem die Ansichten auseinander gehen werden, verdient die Arbeit BÖTTGER'S volles Lob. Sie ist zweifelsohne geeignet, denkende Analytiker und Chemiker heranzubilden und zur Selbständigkeit zu erziehen. Die analytischen Einzelheiten sind unter geschickter Hervorhebung des Wesentlichen und Wichtigen sehr sorgfältig und geschickt bearbeitet und von modern-theoretischen Standpunkte aus beleuchtet, der Autor hat in letzter Hinsicht sehr viel eigene Arbeit geleistet, weit mehr, als sonst in derartigen Büchern anzutreffen ist. Im Hinblick auf die Darstellung des Einzelnen wird das Buch nicht leicht zu übertreffen sein. Es ist zu hoffen, daß eine zweite Auflage der ersten bald nachfolgen wird, es wird dem Verfasser ein leichtes sein, den Wert seiner schönen Arbeit durch Vergrößerung der Übersichtlichkeit sehr wesentlich zu steigern. Sein Buch wird dann eine wichtige Hilfstuppe sein bei der endgültigen Eroberung unserer Wissenschaft für die modernen Lehren.

P. W. Küster.

First Book of Qualitative Chemistry for studies of water solution and mass action, by ALBERT B. PRESCOTT, Ph. D., Director of the Chemical Laboratory, and EUGENE C. SULLIVAN, Ph. D., Instructor in Analytical

Chemistry in the University of Michigan. Eleventh Edition, entirely rewritten. 148 Seiten. (New York, D. VAN NOSTRAND COMPANY, 1902.)

Es ist eine bekannte Thatsache, daß man uns in Amerika weit voraus ist in der Nutzbarmachung der Errungenschaften der allgemeinen Chemie für den Unterricht, besonders aber auch für den praktischen Unterricht im Laboratorium. Hierfür ist vorliegendes, nun schon in 11. Auflage erschienene Büchlein eines der vielen Belege. Es bezweckt, ganz ebenso wie das vorhergehend besprochene Buch BÖTTGER's, nicht nur in die analytische Chemie einzuführen, es möchte vielmehr an der Hand und durch Vermittelung der analytischen Chemie Chemie lehren. Es ist deshalb der eigentlichen analytischen Chemie eine 29 Seiten umfassende Einleitung vorangeschickt, welche das für das Verständnis des Späteren notwendige Gemeinsame zusammenfaßt. Hierdurch unterscheidet sich das Buch wesentlich von dem BÖTTGER's, welcher das Allgemeine erst aus Anlaß des Speziellen hervorzuheben und zu behandeln pflegt. Wenn letzteres auch aus pädagogischen Gründen in gewisser Hinsicht vorzuziehen ist, so soll andererseits beim Beginn der praktischen Arbeiten die Kenntnis des Allgemeinen aus der Anfängervorlesung her vorausgesetzt werden; seine ausführliche Behandlung im speziellen, bei der praktischen Arbeit zu benutzenden Teile macht letzteren zu umfangreich und unübersichtlich. Der Referent zieht deshalb die Anordnung vorliegenden Büchleins als praktisch brauchbarer vor, es kann überhaupt auf das wärmste empfohlen werden.

F. W. Küster.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, von Dr. MAX ROLOFF, Privatdozent an der Universität Halle. 84 Seiten. Preis 2 Mk. (Berlin, JULIUS SPRINGER, 1902.)

Das vorliegende Büchlein ist ein Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für angewandte Chemie“, 1902, Heft 22—24. Die Leser dieser Zeitschrift sind größtenteils Techniker, denen ihre Berufstätigkeit nicht Zeit läßt, in umfangreicheren Werken Belehrung über die sogenannten „modernen“ Lehren der allgemeinen Chemie zu suchen. Und doch besteht in diesen Kreisen erfreulicherweise der Wunsch, diese Lehren kennen zu lernen, wie wiederholte an den Autor gerichtete Aufforderungen erkennen lassen, Aufklärung über das Wesen der elektrolytischen Dissoziation zu geben und die Grundzüge der Lehre von den Ionen darzulegen. Dadurch, daß der Verfasser diesen Aufforderungen nachkam, entstanden die Artikel in der Zeitschrift und mit ihnen diese Druckschrift. Bei der Beurteilung der Arbeit muß natürlich diese Entstehungsgeschichte im Auge behalten werden. Der Verfasser behandelt seinen Gegenstand in fünf Abschnitten:

1. Begründung der Dissoziationstheorie aus den Leitfähigkeitserscheinungen der Elektrolyte.

2. Begründung der Dissoziationstheorie aus den anomalen osmotischen Drucken, Dampfdrucken, Siedepunkten und Gefrierpunkten.
3. Die weitere Entwicklung der Dissoziationstheorie.
4. Einwände gegen die Dissoziationstheorie.
5. Anwendungen der Dissoziationstheorie.

Es läßt sich sagen, daß der Autor seine Aufgabe mit Geschick angefaßt hat, das Büchlein kann zur ersten Orientierung über den behandelten Gegenstand durchaus empfohlen werden, fleißig zusammengestellte Litteraturnachweise erleichtern es zudem dem Leser, sich über das Gelesene nach Wunsch weiter zu orientieren.

Auf eine Äußerlichkeit mag hingewiesen werden. Es ist durchaus wünschenswert, daß die Bezeichnungweise für die Ladungen der Ionen eine einheitliche sei. Die OSTWALD'sche Bezeichnungweise, wie die chemischen Indices rechts oben an die Formeln gesetzte Punkte für positive und vertikale Striche für negative Ladungen, ist nun die weitest verbreitetste, die deshalb allgemein benutzt werden sollte. Die vom Autor benutzten Plus- und Minuszeichen über den Formeln sind typographisch sehr häßlich und platzraubend, indem sie zu breiten, unregelmäßigen Abständen zwischen den Zeilen Anlaß geben. F. W. Küster.

Über Katalyse, Vortrag, gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg am 26. September 1901, von W. OSTWALD, o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig. 32 Seiten. Preis 60 Pf. (Leipzig, S. HIRZEL, 1902.)

Die Erkenntnis von der Häufigkeit und tief einschneidenden Bedeutung katalytischer Reaktionen in der Chemie und im organischen Leben hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht, was in erster Linie den diesbezüglichen Bestrebungen OSTWALD's zuzuschreiben ist. Wenn auch schon vor 70 Jahren die Gewinnung von Schwefelsäure durch direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter dem Einfluß von Katalysatoren patentiert worden war, so hatte doch lange Jahrzehnte hindurch das ganze Gebiet nur verhältnismäßig geringe Beachtung gefunden, während jetzt der genannte Einfluß sich überall bemerkbar macht. Obwohl wohl nun der Katalyse erst seit kurzer Zeit eine erhöhte Aufmerksamkeit zu teil wird, so hat sie sich doch jetzt schon als ein äußerst lohnendes Arbeitsfeld erwiesen, und gegenwärtig, wo die Aufmerksamkeit erst auf den Gegenstand gelenkt ist, ist man erstaunt, an allen Ecken und Enden katalytische Einflüsse eine oft ausschlaggebende Rolle spielen zu sehen. Nicht nur der Bearbeiter der reinen Chemie, sondern vor allem auch der technische Chemiker und der Physiologe haben allen Grund, den hierher gehörenden Erscheinungen ihre volle Aufmerksamkeit zuzuwenden. Durch ihre Häufigkeit und einschneidende Bedeutung gewinnen diese Erscheinungen nun aber auch Interesse für jedermann, der sich für Naturwissenschaften

siert, es ist deshalb sehr dankenswert, daß der meisterhafte, all-
ververständliche Vortrag OSTWALD'S, der das Gebiet in großen Zügen
dehlt, durch Ausgabe des Sonderabdruckes allgemein zugänglich gemacht
n ist. OSTWALD selbst bezeichnet die Katalyse als „ein Stückchen
d“ in unserer Wissenschaft, es sollte sich niemand des Vergnügens
ben, an seiner Hand wenigstens ein klein wenig in diesen Urwald
bringen — wenn auch nur, um zu sehen, wie gewaltig dicht dieser
d noch ist, wieviel Arbeit hier noch wird aufgewendet werden
n, ehe dem ersten aufhellenden Lichtstrahl der Zutritt erobert sein

F. W. Küster.

Merk's Index. II. Auflage. 374 Seiten. (Darmstadt 1902.)

„MERCK'S Index“ ist ein erläuterndes Verzeichnis aller Präparate,
n und Mineralien, die in den Preislisten der Firma vorkommen.
; dazu bestimmt, auf die vielfachen Fragen, welche die heutige
he Praxis und der moderne Geschäftsbetrieb stellen, rasch eine kurze
ündige Antwort zu geben. Er ist also in erster Linie für den
Apotheker und Medizinaldrogisten bearbeitet, jedoch wird auch der
ker und Hüttenmann viel Neues, Interessantes und Wissenswertes
1 374 großen, eng bedruckten Seiten finden. Der Chemiker namet-
ird den Index oft zur Hand nehmen, um zu erfahren, was unter
afamen Apothekernamen der MERCK'schen Listen denn eigentlich zu
ben ist. Wenn die Firma am Kauderwälsch dieser Namen in ihren
festhält, so ist das im Hinblick auf die internationale Verständ-
it vielleicht gerechtfertigt, sie könnte sich aber wenigstens im Ver-
mit den chemischen Instituten Deutschlands durchweg der Namen
en, die der in Deutschland üblichen Nomenklatur entsprechen, damit
h der Ärger aufhört, der daraus entsteht, daß Institutsdiener und
hrene junge Chemiker beispielsweise statt Kaliumchlorat Kalium-
l, und statt Kaliumchlorid Kaliumchlorat nehmen. Zur Verbreitung
r'scher Präparate tragen solche ärgerlichen Vorkommnisse nicht ge-
bei. — Über das, was der Index bietet, wird am besten ein Beispiel
blufs geben:

„Hydrargyrum bichloratum corrosivum tot.“ und „... pulv.“
olimat corrosiv.“) Ph. G. IV., Brit., Dan., Helv. III., U. St. u.
(Mercurichlorid, Sublimat.) HgCl_2 . Weiße Kr. oder Pv., l. in
l. A., 4 Teil. Aet. und 16 Teil. W., F. 265° C. Sublimiert bei
C. Tonicum, Antisepticum, Causticum. Gebr. innerlich bei Syphilis,
schem Rheumatismus und Hautkrankheiten. Dosis 0.0001 bis 0.003.
Dosis 0.02 pro dosi; 0.06 pro die. Subcutan in folgender Formel:

Rp.: Sublimat 0.1—0.3
Natriumchlorid 1.0—3.0
Wasser 100.0

$\frac{1}{2}$ —1 ccm zu injizieren.

Äußerlich mit Kollodium bei Nävus, Ringworm, in wss. Lsg. bei verschiedenen Hautkrankheiten und in der Chirurgie zu antiseptischen Verbänden, meist in der Stärke von 1:2000 Wasser. Antid. Emeticum, Magenpumpe, Schwefeleisen, Eiweiß, Milch, Kalkwasser. Technisch geb. r. zum Konservieren von Holz (Kyanisieren) und anatomischen Präparaten (Einbalsamieren von Leichen), als Desinfektionsmittel, zum Ätzen von Stahl und Eisen, als weiße Reservage im Zeugdruck, als Reagens in der analytischen Chemie, zur Reinigung des Goldes von Blei, zum Brünieren von Eisen und Stahl, Darstellung von Zauberphotogrammen, in der Humantmacherei als Secretage beim Beizen der Hasen- und Biberhaare, zum Rosafärben von Holz und vegetabilischem Elfenbein. Zur Herstellung von Tinte für Merkuographie. — — —

Dieses Beispiel lehrt, daß das Buch nicht nur für den Pharmazeuten und Arzt, sondern in der That für jeden Chemiker und Techniker lehrreich und wertvoll ist.

F. W. Küster.

Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission.

Im Jahre 1900 wurde eine internationale Atomgewichtskommission ins Leben gerufen, die sich aus mehr als fünfzig Vertretern von chemischen Gesellschaften und anderen gelehrten Vereinigungen zusammensetzte. Da jedoch der auf den brieflichen Verkehr angewiesene Meinungs-austausch bei dieser großen Zahl der Mitglieder eine unliebsame Erschwerung und Verzögerung erleiden mußte, so wurde durch die große Kommission mittels Wahl eine nur aus drei Vertretern bestehende engere Atomgewichtskommission ernannt, die sich nunmehr die Ehre giebt, in nachstehendem ihre Vorschläge zu unterbreiten.

Über die grundlegende Frage der Basis der Atomgewichte eine bestimmte und förmliche Entscheidung zu fällen, erscheint unthunlich. Die Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft hatte sich zwar für die Sauerstoffnorm entschieden, aber dieser Vorschlag fand neben lebhafter Unterstützung auch ernstlichen Widerspruch. In der That erscheinen, wenn man die abgegebenen Einzelstimmen zählt, die Ansichten über diese Frage gleichmäßig zwischen „für“ und „wider“ geteilt, und schon ist eine polemische Litteratur von fast erschreckendem Umfange darüber entstanden. Die Annahme einer der beiden Normen, Sauerstoff oder Wasserstoff, ist sich daher nicht wohl erzwingen, und für die nächste Zeit werden beide noch neben einander in Anwendung bleiben. Die Entscheidung muß hier entscheiden; schließlic wird diejenige Norm, die den Anforderungen der chemischen und physikalischen Forschung am gleichmäßigsten gerecht wird, den Sieg davontragen und die andere kommt nach und nach außer Gebrauch.

Einstweilen ist es von Wichtigkeit, daß für die einzelnen Atomgewichte die wahrscheinlichsten Werte namhaft gemacht und die Tabellen jede in sich konsequent ausgestaltet werden. Eine solche

Tabelle wurde bereits durch unsere geehrten Vorgänger ausgearbeitet, und in ihrer Durchsicht und Verbesserung gemäß dem Fortschreiten unserer Wissenschaft dürfte unsere eigentliche Aufgabe bestehen.

Um unsere Arbeit möglichst allgemein nutzbar zu machen, haben wir eine Tabelle der Atomgewichte zusammengestellt, in welcher beide Normen vertreten sind. Sie stimmt in den meisten Einzelheiten mit der durch die Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Beginn des Jahres 1902 veröffentlichten¹ überein. Einige Änderungen jedoch erachteten wir aus den nachstehend kurz angegebenen Gründen für angezeigt.

Antimon. Die Tabelle der vorgenannten Kommission führt den von COOKE aus seinen Analysen des Antimonbromids abgeleiteten Wert $Sb = 120^3$ auf. Da jedoch hierbei die Bestimmungen von COOKE und von SCHNEIDER aus dem Antimontrisulfid, sowie die neueren Arbeiten von FRIEND und SMITH nicht zur Geltung gelangen, so können über die Richtigkeit dieser Zahl immerhin noch Zweifel obwalten, und wir empfehlen daher die vorläufige Annahme des Mittelwertes $Sb = 120.2$.

Germanium. Die Zahl 72.5 steht mit WINKLER's Bestimmung besser im Einklang als die früher angenommene $Ge = 72$.

Lanthan. Im Laufe des Jahres 1902 erschienen zwei neue Bestimmungen dieses Atomgewichts. Nach JONES ist $La = 138.7$, während BRAUNER und PAVLIČEK $La = 139.04$ fanden. Beide Untersuchungen sind mit großem Geschick und vieler Sorgfalt ausgeführt und jede dürfte der anderen gegenüber einige Vorzüge besitzen. Es empfiehlt sich daher, als sichersten Wert das Mittel aus beiden $La = 138.9$ anzunehmen. Diese Zahl beeinflusst natürlich auch unser Urteil hinsichtlich des Atomgewichtes des Ceriums und wir behalten die BRAUNER'sche Zahl $Ce = 140$ trotz der von anderen Beobachtern gefundenen niedrigeren Werte bei.

Palladium. Das Atomgewicht dieses Metalls ist immer noch etwas zweifelhaft. Da die besten Bestimmungen Werte ergeben, die zwischen 106 und 107 schwanken, so wurde vorläufig das Mittel mit $Pd = 106.5$ angenommen.

Quecksilber. Indem wir hier sämtliche Bestimmungen berücksichtigen und namentlich den neuesten Messungen von HARDY

¹ Als Beilage zu Heft 1 der *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1902.

² Bezogen auf $O = 16$, wie auch die anderen hier angeführten Werte.

oltes Gewicht zuerkennen, halten wir den Wert $Hg = 200.0$ für nun zur Zeit bestverbürgten.

Radium. Dieses Element erscheint in der Tabelle zum ersten Male. Vermutlich weicht der von Madame CURIE gefundene Wert $\lambda = 225$ nicht allzuweit von der Wahrheit ab.

Selen. Nach den Untersuchungen von LENHER und nach den neuesten Bestimmungen von JUL. MEYER erscheint der frühere Wert $= 79.1$ als zu niedrig; unter gebührender Berücksichtigung der neueren Messungen setzen wir $Se = 79.2$.

Uran. Nach der neuesten Untersuchung von RICHARDS und ERIGOLD ist das Atomgewicht des Urans $U = 238.5$.

Wasserstoff. In der auf die Sauerstoffnorm bezogenen Tabelle erhielt der Wasserstoff bisher den Wert $H = 1.01$. Die Zahl 108 ist jedoch immerhin genauer und die Abweichung bei 1.01 groß, um letzteren Wert dauernd beizubehalten. Jede Zahl sollte mit der letzten bedeutsamen Dezimale aufgeführt werden.

Zinn. Die Bestimmungen von BONGARTZ und CLASSEN, die wohl als die besten gelten können, führen auf $Sn = 119.0$; der bisher angenommene Wert 118.5 ist fast sicher zu niedrig.

Zirkonium. Hier dürfte der Wert $Zr = 90.6$ der wahrscheinlichste sein.

Eine vollständige, mit den vorstehenden Änderungen versehene Tabelle der Atomgewichte folgt hier unten.

Indem wir so dem uns von der großen Internationalen Kommission erteilten Auftrage entsprechen, thun wir dies in der Überzeugung, daß die erforderliche rasche und bestimmte Führung der Verhandlungen und Erledigung der Geschäfte nur dann erreicht werden kann, wenn diese einem verhältnismäßig kleinen Arbeitsausschuß übertragen werden. Zur Erreichung unseres Zieles bedürfen wir jedoch der Mitwirkung und Unterstützung von seiten unserer Kollegen. Wir ersuchen daher sie, sowie alle anderen Fachmänner, die den Untersuchungen über Atomgewichte Interesse entgegenbringen, uns mit ihrer Kritik und ihren Ratschlägen zu unterstützen. Namentlich bitten wir auch, alle Veröffentlichungen auf diesem Gebiete uns (wenn möglich in drei Abdrücken) zukommen zu lassen, damit nichts Wesentliches übersehen wird. Nur bei eifriger Mithilfe dürfen wir einen befriedigenden Erfolg unserer Tätigkeit erhoffen.

Über die Stellung des Tellurs im natürlichen System der Elemente.

Von

KARL SEUBERT.

Unter den Atomgewichtsbestimmungen der letzten Jahre ist namentlich das Tellur stark vertreten, dank dem theoretischen Interesse, das sich an die Frage knüpft, ob das Atomgewicht des Tellurs in der That größer als das des Jods ($J = 126.85$) ist, wie dies die älteren Bestimmungen ergeben hatten. Wie nachstehende Übersicht zeigt, haben die neueren Arbeiten mit einer einzigen Ausnahme das frühere Ergebnis in der Hauptsache bestätigt und das Atomgewicht des Tellurs bis in die erste Dezimale festgelegt. Zugleich lassen sie die früher mehrfach gemachte Annahme, dass unserem heute als Element betrachteten „Tellur“ noch andere Stoffe beigemischt seien, durch welche das scheinbare Atomgewicht in die Höhe getrieben wird, kaum noch als statthaft erscheinen, denn es ist nicht anzunehmen, dass alle diese mit Material von verschiedenen Ursprung und nach mehrfach variierten Methoden ausgeführten Bestimmungen durch andersartige Beimengungen alle im gleichen Sinne und fast gleichem Maße beeinflusst wurden.

Atomgewichtsbestimmungen.

		(O = 16)
1818.	BERZELIUS ¹	Te = 128.8
1832.	BERZELIUS ²	Te = 128.8
1857.	VON HAUER ³	Te = 127.8

¹ *Schweigger's Journ.* 22, 74; *Pogg. Ann.* 8, 24. (Vergl. LOTH. MEYER u. K. SEUBERT, *Atomgewichte d. Elemente*, Leipzig 1888, S. 86 und 105; F. W. CLARKE, *A Recalculation of the Atomic Weights* (II. Edit.), Washington 1897, p. 271—277).

² BERZELIUS, *Lehrbuch* 3, 1205; *Pogg. Ann.* 28 (1833), 395.

³ *Sitzungsber. Wien. Akad.* 25, 185; *Chem. Centrbl.* 1857, 304.

Atomgewichtsbestimmungen.

	(O = 16)
1879. W. L. WILLS ⁴ . . .	Te = 127.7
1889. B. BRAUNER ⁵ . . .	Te = 127.7
1895. L. STAUDENMAIER ⁶ . .	Te = 127.5
1896. M. CHIKASHIGE ⁷ . . .	Te = 127.6
1898. R. METZNER ⁸ . . .	Te = 127.9
1901. O. STEINER ⁹ . . .	Te = 126.4
1901. G. PELLINI ¹⁰ . . .	Te = 127.6
1901. P. KÖTHNER ¹¹ . . .	Te = 127.6
1902. AL. GUTBIER ¹² . . .	Te = 127.5
1902. A. SCOTT ¹³ . . .	Te = 127.7

Als wahrscheinlichster Wert erscheint das Mittel aus den neueren zuverlässigsten Bestimmungen $Te = 127.6$ oder, bezogen auf $H = 1$, $Te = 126.6$.¹⁴

Es wäre demnach das Tellur in der Reihe der Elemente hinter das Jod zu stellen. Wie ein Blick auf die nachstehende Skizze der betreffenden Region des periodischen Systems¹⁵ zeigt, könnte das in doppelter Weise geschehen.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* 1879, Nr. 203, S. 704.

⁵ *Monatsh. Chem.* 10 (1889), 411; *Journ. Chem. Soc.* 55, 381; 67, 549. 815; *Sitzungsber. Wien. Akad.* 98, 2b, 456.

⁶ *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 189.

⁷ *Journ. Chem. Soc.* 69 (1896), 881; *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 822; Refer.

⁸ *Compt. rend.* 126 (1898), 1716.

⁹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901) I, 570. Die von STEINER angewendete analytische Methode ist für den vorliegenden Zweck wenig geeignet, aber insofern bemerkenswert, als erstmals organische Tellurverbindungen zur Verwendung kamen.

¹⁰ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901) III, 3807.

¹¹ *Lieb. Ann.* 319 (1901), 1.

¹² *Lieb. Ann.* 320 (1902), 52.

¹³ *Proceed. Chem. Soc.* 1902, April, S. 112. Vorläufige Notiz.

¹⁴ Ich habe vor einigen Jahren (1895) mit einem meiner Schüler vergeblich versucht, ein Tellurit oder Tellurat ausfindig zu machen, das eine zuverlässigere Atomgewichtsbestimmung gestattet. Aus den verschiedenen Salzen wurde bei dieser Gelegenheit das Tellur wieder gewonnen, im Wasserstoff destilliert und einige Proben in TeO_2 übergeführt. Die Analysen führten gut übereinstimmend auf $Te = 127.5$, es war also auch hier keine Zerlegung durch Fraktionierung nachweisbar.

¹⁵ Die Osmiumreihe ist hier nach BRAUNER's Vorschlag (*Z. anorg. Chem.* 32 [1902], 19) um zwei Reihen heraufgezogen.

V	VI	VII	VIII Familie		
N 14.04	O 16.00	F 19			
P 31.0	S 32.06	Cl 35.45			
V 51.2	Cr 52.1	Mn 55.0	Fe 55.9	Co 59.0	Ni 58.7
As 75.0	Se 79.1	Br 79.96			
Nb 94	Mo 96.0	—	Ru 101.7	Rh 103.0	Pd 106.5
Sb 120.2	Te 127.6	J 126.85			
Ta 183	W 184	—	Os 191	Ir 193.0	Pt 194.8

Entweder läßt man Tellur und Jod die Plätze tauschen, oder man beläßt das Jod an seinem Platze und stellt das Tellur hinter das Jod in die Lücke, die sich in der gleichen Reihe in der achten Familie zwischen den Untergruppen der leichten und schweren Platinmetalle findet. Das erstgenannte Auskunftsmittel ist meines Wissens nie in Vorschlag gebracht worden, und das mit Recht, denn eine Trennung des Jodes von seinen Verwandten Brom und Chlor kann nicht in Frage kommen; die zweite Möglichkeit hat wohl zuerst BERGERS¹⁶ in Betracht gezogen, für den das Zusammenkrystallisieren von Kaliumtellurat mit Kaliumosmiat, nicht aber mit Kaliumsulfat ein starkes Argument für eine nähere Verwandtschaft zwischen Tellur und Osmium bildete. Später¹⁷ freilich „erachtet er sich zu der definitiven Aussprache, daß das Tellur eher in die Gruppe der Platinmetalle, als in die des Schwefels und Selens gehört, noch nicht berechtigt“, doch will er „die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf lenken, daß die Zugehörigkeit des Te zu Se und S wohl nicht so sicher ist, als man bis jetzt geglaubt hat“. Schliesslich¹⁸ hat er diesen Zwiespalt der Natur bekanntlich dadurch

¹⁶ *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 73.

¹⁷ *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 590.

¹⁸ *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 644. 650.

beseitigen versucht, daß er die Familien VI und VIII des riodischen Systems von **LOTHAR MEYER** und **MENDELEJEFF** und **s Mangan** zu einer einzigen Familie vereinigte, aus den Halogenen **d dem Wasserstoff** aber eine besondere, nach ihm die erste, Familie bildete. Bei dieser Anordnung kommt die Triade **S, Se, Te** **ar** in die gleiche Familie mit den Platinmetallen zu stehen, so **fs dem Isomorphismus von K_2TeO_4 mit K_2OsO_4** Rechnung getragen, **der Widerspruch** jedoch, der darin liegt, daß $J < Te$, die Reihen**ge** daher ebenso und nicht umgekehrt sein müßte, wird dadurch **ht** gelöst, denn das Jod steht auch hier hinter dem Tellur.

Konsequenter verfährt in dieser Hinsicht **HUGO ERDMANN** in **nem Lehrbuch**,¹⁹ indem er das Tellur hinter das Jod in die achte **amilie**, und zwar zwischen die Platinmetalle Ruthenium und **Osium** stellt. Der von ihm versuchte Nachweis jedoch, daß das **llur** in der That dem Osmium chemisch näher steht als dem **len** und Schwefel, scheint mir nicht geglückt. Schon die gewaltigen **d regellosen** Unterschiede in den Schmelzpunkten, spezifischen **wichten** und Atomvolumen, nämlich:

	Schmp.	Spez. Gew.	Atomvol.
Palladium . .	über 1500°	12.26	8.3
Tellur . . .	450°	6.2	20.2
Osmium . . .	ca. 2500°	22.48	8.5

sen das Tellur als Fremdling in dieser Gruppe erscheinen, und **nn** es (l. c.) heißt: „In der Wärme vereinigt es (Tellur) sich wie **s Palladium** direkt mit Wasserstoffgas, aber der entstehende **llurwasserstoff** ist luftförmig wie die Wasserstoffverbindungen der **hwefelgruppe**. Man hat daher das Tellur häufig dem Selen an **e Seite** gestellt, mit dem es jedoch nur eine oberflächliche Ähn**hkeit** besitzt“, so steigen im Hinblick auf die bekannten Eigen**naften** von H_2S , H_2Se und H_2Te begründete Zweifel auf, ob die **erflächliche** Verwandtschaft nicht weit eher für Tellur und die **atinmetalle** gilt, und diese Zweifel werden beim Vergleich weiterer **rbindungen** der genannten Elemente nur verstärkt. Ein Eingehen **f Einzelheiten** kann hier um so eher unterbleiben, als **STAUDEN-
JER**²⁰ die wesentlichsten Einwände schon **RETGERS** gegenüber

¹⁹ Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Braunschweig 1902, 721 und 726.

²⁰ Z. anorg. Chem. 10 (1895), 220.

geltend gemacht hat. Würde man wohl, vor die Aufgabe gestellt, die chemische Eigenart des Tellurs lediglich aus Analogieschlüssen vorauszusagen (wie dies MENDELEJEFF in genialer Weise gelehrt hat), mit der Schwefelgruppe oder den Platinmetallen als Ausgangspunkt das zutreffendere Bild erhalten? Ich glaube, die Antwort ist nicht zweifelhaft. Führt doch schon J. W. DÖBEREINER²¹ in seinem „Versuch zu einer Gruppierung der elementaren Stoffe nach ihrer Analogie“ Schwefel, Selen und Tellur als eine seiner Triaden auf und deduziert aus der Ähnlichkeit von Selen und Tellur die Existenz der damals noch unbekanntenen Oxydationsstufe TeO_3 als Analogon von SeO_3 . Von einer Ähnlichkeit zwischen Tellur und dem in der gleichen Abhandlung auch genannten Osmium und Palladium erwähnt er nichts.

Ich bin überzeugt, daß ohne die allerdings auffallende Gesetzwidrigkeit in den Werten der Atomgewichte von Tellur und Jod eine Trennung des Tellurs von seinen Verwandten Schwefel und Selen nie ernstlich versucht worden wäre.

Dies stellt uns vor die prinzipielle Frage: Soll ein Element, dessen chemische Eigenschaften es mit ausreichender Sicherheit einer bestimmten Gruppe analoger Elemente zuweisen, auf Grund relativ geringer Abweichungen seines Atomgewichtswertes von dieser getrennt und einer Gruppe andersartiger, fremderer Elemente zugewiesen werden? Nach meiner Ansicht: nein; denn das Ziel eines jeden natürlichen Systems muß es sein, die in ihm eingereihten Stoffe so anzuordnen, daß ihre Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen bedingt erscheinen durch ihre Stellung im System. Belassen wir daher dem Tellur den Platz, der ihm nach seiner chemischen Eigenart so ausgesprochen zukommt, auch entgegen der Forderung des rigoros gehandhabten Einteilungsprinzips; werden wir ja doch auch bei Kobalt und Nickel oder bei Argon und Kalium zu einer gleichen Nachgiebigkeit gedrängt.

²¹ *Pogg. Ann.* 15 [g. F. 91] (1829), 301; siehe auch OSTWALD'S *Klassiker*, Nr. 66, S. 4.

Hannover, *Laboratorium f. anorg. Chemie d. Kgl. Techn. Hochschule*, 8. Dezember 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1902.

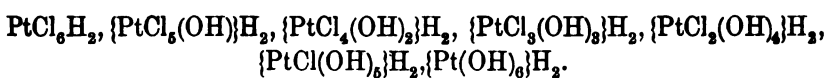
Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Platinsäuren I.

Von

A. MIOLATI.

In zwei früher veröffentlichten Arbeiten¹ habe ich Gelegenheit gehabt zu beweisen, daß die Verbindung von NORTON, das sogenannte salzsäurefreie Platinchlorid $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, sowie die von PIGEON durch Erhitzen von Wasserstoffplatinchlorid bei 100° im Vakuum und bei Anwesenheit von geschmolzenem Kali erhaltene Verbindung $\text{PtCl}_5\text{H} + \text{aq}$, zwei(-bi-)basische Säuren $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ bezw. $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{H}_2$ darstellen, die mit dem Namen Tetrachlor- und Pentachlorplatinsäure bezeichnet wurden.

Ich habe ferner diese zwei Verbindungen als Glieder einer Reihe von Säuren aufgefaßt, welche die Hexaplatinsäure, PtCl_6H_2 , mit der Platinsäure verbinden würden und welche aus der ersteren durch stufenweise Substitution eines Atom Chlor durch eine Hydroxylgruppe entstanden gedacht werden können.



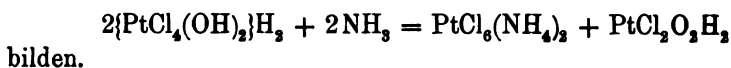
Schon in der ersten der erwähnten Abhandlungen habe ich angeführt, daß in der chemischen Litteratur Andeutungen über die Existenz von zwei anderen dieser sieben Säuren, bezw. von Derivaten derselben, zu finden waren und speziell in Bezug auf die Bichlor- und auf die Monochlorplatinsäure.

In seiner Untersuchung der Verbindung von NORTON, oder Tetrachlorplatinsäure, hat JÖRGENSEN² beobachtet, daß, wenn man zu einem Molekül Platintetrachlorid genau ein Molekül Ammoniak hinzufügt

¹ *Z. anorg. Chem.* 22, 445; 26, 209.

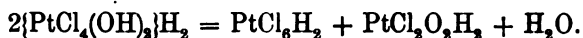
² *Journ. prakt. Chem.* [2] 16 (1877), 345.

und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Ammoniumchloroplatinat zurückbleibt, während eine braune Substanz in Lösung geht. Diese braune Substanz, welche man beim Eindampfen der Lösung erhält, besitzt nach JÖRGENSEN die Formel $\text{PtCl}_2\text{O}_3\text{H}_2$ und würde sich nach der folgenden Gleichung:



bilden.

Die Bildung dieser Verbindung wurde auch von J. WAGNER¹ und von mir selbst zur Erklärung der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Platintetrachloridlösungen angenommen, ohne daß aber bis jetzt irgend welcher Beweis dafür erbracht wurde.



Ich sprach nun die Ansicht aus, daß diese Körper entweder die Bichlorplatinsäure selbst oder dessen Anhydrid darstellen könnten; der experimentelle Beweis fehlte jedoch ganz, da die bezüglich der Untersuchung von JÖRGENSEN sich nur auf die Feststellung der Zusammensetzung beschränkte.

Ich habe deshalb Herrn Dr. UGO PENDINI veranlaßt, das Studium dieser interessanten Verbindung wieder aufzunehmen, und es ist ungelungen zu beweisen, daß die wässrige Lösung derselben in der That die Bichlorplatinsäure enthält.

Was die Monochlorplatinsäure an betrifft, so hatte ich in der erwähnten Abhandlung die Vermutung ausgesprochen, daß die unlöslichen Verbindungen, welche durch Lichtwirkung aus der Hexachlorplatinsäure und Kalk- bzw. Barytwasser entstehen, das Kalk- bzw. das Barytsalz der Monochlorplatinsäure sein könnten.

Die Kalkverbindung wurde, wie bekannt, zuerst von HENSCHEL² im Jahre 1832 beobachtet und als ein Calciumplatinat betrachtet. Im folgenden Jahre fand J. W. DÖBEREINER,³ daß dieselbe chlorhaltig war und faßte sie als eine Verbindung des Platintetrachlorid mit dem Calciumplatinat auf. $\text{PtCl}_4 \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{PtO}_2$.

Diese Formel wurde darauf von WEISS und F. DÖBEREINER⁴ vollständig neuem umgeändert, indem sie das Salz als eine Verbindung des

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 66.

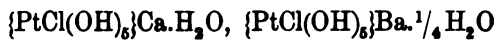
² *Ann. Pharm.* 3, 337.

³ *Pogg. Ann.* 28 (1833), 180.

⁴ *Ann. Pharm.* 14 (1835), 18. 252.

Jorcalciums mit dem Calciumplatinat $3\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{CaO} \cdot 3\text{PtO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ sahen; sie selbst fügten aber hinzu: „man darf auf diese Ansicht keinen Wert legen, weil sie unrichtig sein kann“. Erst 35 Jahre später hat E. JOHANSEN¹ die richtige Zusammensetzung des Salzes und die genauen Bedingungen von dessen Darstellung festgestellt. Ich wandte bei der Darstellung des Salzes das Kalkwasser in einem großen Überschufs an, der mehr als hinreichte, alles Platin zu fällen; auf diese Weise erhielt ich ein fast weisses Salz von konstanter Zusammensetzung“. Nach ihm sollte man dem Körper die Formel $\text{Ca}_2\text{Cl}_2\text{O}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ beilegen, während eine in analoger Weise durch Fällung einer Mischung von Wasserstoffplatinchlorid und überschüssiges Barytwasser erhaltene Verbindung die Formel $\text{Pt}_4\text{Ba}_4\text{Cl}_4\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besitzen sollte.

Abgesehen von dem wenig abweichenden Wassergehalte, enthalten beide Verbindungen die übrigen Elemente in demselben Atomverhältnis, so daß es mir, in Anbetracht auch der gleichen Bildungsweise, logisch schien, beide Salze als analog konstituiert zu betrachten und ihnen die Formel von Salzen einer Monochlorplatinreihe



beizulegen.

Die experimentelle Begründung meiner Vermutung hat Herr Dr. ITALO BELLUCCI gebracht. Er fand zuerst, daß das Wasserstoffplatinchlorid mit überschüssigem Kalk-, Baryt- und Strontianwasser, im Sonnenlicht ausgesetzt, Niederschläge liefert, welche sämtlich die Formel $\{\text{PtCl}(\text{OH})_6\}\text{Me}'' \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Beim Erhitzen des Kalksalzes auf 100° fand er, daß von den $\frac{1}{2}$ Wassermolekülen, welche nach WEISS, DÖBEREINER und JOHANSEN für die Verbindung ausgetrieben werden können, nur ein einziges entgeht.

Durch Doppelumsetzung hat er ferner aus dem Baryumsalze unlösliche Silber-, Blei-, Thallium- und Quecksilbersalze erhalten, was die Beständigkeit des Anions $(\text{PtCl}(\text{OH})_6)''$ beweist. Herr BELLUCCI hat auch durch Schwefelsäure aus dem Baryumsalze Lösungen erhalten, in welchen er titrimetrisch die Anwesenheit einer tribasischen Säure feststellen konnte. Beim Einengen dieser Lösungen im Vakuum bilden sich aber keine Krystalle, gerade wie auch für die Lösungen der Dichlorplatinreihe der Fall ist.

¹ *Ann. Pharm.* 155, 204.

Die Hydrolyse der Chlorverbindung des Platins in der Zeit und durch das Licht erfolgt auch, wie F. KOHLRAUSCH¹ beobachtet hat, in saurer Lösung. Durch die Wirkung des Lichtes nimmt die Leitfähigkeit der Lösungen von PtCl_6H_2 und besonders von $\{\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\}\text{H}_2$ bedeutend zu; bis zu welchem Grade aber die Hydrolyse vor sich geht, weiß man noch nicht und es bleibt künftigen Versuchen vorbehalten, festzustellen, ob in den belichteten Lösungen von Platin-tetrachlorid die Mono- oder die Bichlorplatinsäure neben Salzsäure enthalten sind. Von den chlorhaltigen Säuren, welche nach ihrer Zusammensetzung zwischen der Platinsäure und dem Wasserstoff-platinchlorid zu stehen kommen, bleibt vor der Hand nur noch die Trichlorplatinsäure zu finden und zu untersuchen. Versuche in dieser Richtung sind schon im Gang und ich hoffe, bald darüber mitteilen zu können. Ich werde wahrscheinlich auch noch auf die in diesem Aufsatz behandelten Säuren zurückkommen, um einige physikalische Eigenschaften derselben zu studieren.

Über die Bichlorplatinsäure.

(Nach Versuchen von Dr. UGO PENDINI.)

Um die Verbindung von JÖRGENSEN, $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$, darzustellen, wurde die von ihm angegebene Methode verfolgt. Die durch Zersetzung von Silberchloroplatinat bereitete Lösung von salzsäurefreiem Platinchlorid oder Tetrachlorplatinsäure wurde in der Kälte mit der berechneten Menge Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normale Ammoniaklösung, die 1 Molekül NH_3 für jedes Molekül Säure entsprachen, allmählich versetzt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade schied sich nach und nach Ammoniumchloroplatinat ab, während die Lösung immer dunkler ward. Der Rückstand der Verdampfung wurde mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, das ungelöst gebliebene Ammoniumchloroplatinat abfiltriert, die Lösung von neuem zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder mit ganz wenig Wasser aufgenommen und so weiter drei- oder viermal, d. h. bis sich kein Ammoniumchloroplatinat bildete. Die mehrfache Wiederholung der erwähnten Operationen ist unbedingt nötig, wenn man die Bichlorplatinsäure möglichst rein erhalten will. Ein Versuch, die Rückstände der auf dem Wasserbad eingetrockneten Lösungen

¹ Zeitschr. phys. Chem. 33 (1900), 257.

t wässrigem Alkohol statt reinen Wassers aufzunehmen, um das Ammonchloroplatinat vollständiger und rascher abzutrennen, hat ein günstiges Resultat ergeben, weil eine partielle Reduktion zu metallischem Platin stattfand.

Der Rückstand der letzten Operation bildet eine fast schwarze körnige, glänzende, leicht zerbrechliche Masse. Diese ist sehr mikroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich, unter Bildung einer braunen, deutlich sauer reagierenden Lösung.

Durch Versetzen dieser Lösung mit den Acetatlösungen einiger Schwermetallsalze wurden Niederschläge erhalten, die der Analyse zufolge die entsprechenden Salze der Bichlorplatinssäure darstellen.

Silbersalz, $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]\text{Ag}_2$.

Aus der konzentrierten Lösung der Bichlorplatinssäure, durch eine gesättigte Lösung von Silberacetat in der Kälte gefällt. Der braune Niederschlag setzt sich leicht ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos. Nach dem Trocknen im Vakuum wird der Niederschlag dunkler und bildet eine harte Masse.

Die Analyseresultate sind die folgenden:

- 0.2121 g Substanz hinterließen nach Erhitzen in Wasserstoffstrom 0.1627 g Pt + Ag, während aus der vorgelegten verdünnten Kalilauge 0.1131 g AgCl erhalten wurden.
- 0.1850 g Substanz in gleicher Weise behandelt, lieferten 0.1375 g Pt + Ag; dieser Rückstand, wiederholt mit konz. Schwefelsäure ausgekocht, hinterließ 0.0660 g Platin. Aus der vorgelegten Kalilauge wurden 0.0997 g AgCl erhalten.
- 0.2570 g Substanz gaben 0.1923 g Pt + Ag.
- 0.3290 g Substanz mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen gaben 0.1783 g AgCl.

Auf 100 Teile umgerechnet erhält man:

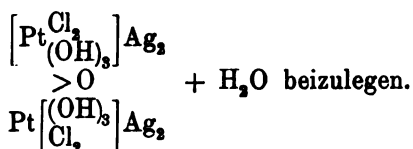
	1.	2.	3.	4.	Ber. für $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{Ag}_2$:
Pt + Ag	74.63	74.59	74.82	—	74.72
Cl	13.15	12.95	—	13.31	12.90
Pt	—	35.67	—	—	35.44
Ag	—	38.92	—	—	39.28

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung dieses Salzes derjenigen der Silbersalze der Tetrachlor- und der Pentachlorplatinssäure analog.

Es sei bemerkt, daß beim Erhitzen des Salzes auf 100° ein Verlust beobachtet wurde, welcher $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser entspricht, man aus folgenden Daten ersieht:

0.2787 g Substanz verloren 0.0050 g entsprechend 1.7 %
 0.2121 g Substanz verloren 0.0037 g entsprechend 1.7 %
 Berechnet für 1/2 Wasser 1.6 %

Man könnte geneigt sein, diesem Salze eine verdoppelte Formel wie z. B.:



Bleisalz, [PtCl₂(OH)₂]₂Pb.

Beim Mischen in der Hälfte der Bichlorplatinsäurelösung mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat bildet sich ein flockiger, rotgelber Niederschlag, welcher sich beim Stehenlassen des Gefäßes an einem mäßig warmen Orte gut absetzt. Nach gehörigem Waschen und darauffolgendem Trocknen wurde das Salz folgendermaßen analysiert. Durch wiederholtes Eindampfen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure wurde das Gewicht des Platins und des Bleisulfats erhalten und durch Ausziehen des gewogenen Rückstandes mit Ammoniumacetat dasjenige des Platins allein. Behufs Bestimmung des Chlors wurde das Salz mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen.

1. 0.1850 g Substanz gaben 0.1700 g Platin und Bleisulfat und daraus 0.0680 g Platin.
2. 0.2015 g Substanz gaben 0.1850 g Platin und Bleisulfat.
3. 0.5146 g Substanz gaben 0.4748 g Platin und Bleisulfat und daraus 0.1872 g Platin.
4. 0.1873 g Substanz gaben 0.0963 g Chlorsilber.
5. 0.2720 g Substanz gaben 0.1290 g Chlorsilber.

Oder auf 100 Teilen umgerechnet:

	1.	2.	3.	4.	5.	Ber. für PtCl ₂ (OH) ₂ Pb:
Pt + PbSO ₄	91.94	91.82	92.26	—	—	92.07
Cl	—	—	—	12.72	12.80	13.11
Pt	36.60	—	36.37	—	—	36.03
Pb	37.59	—	37.87	—	—	38.26

Das Salz hat die normale Zusammensetzung, während die Bleisalze der Penta-, Tetra- und der in folgenden Seiten zu beschreibenden Monochlorplatinsäure basisch sind.

Quecksilbersalz, $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2\text{Hg}$.

Das Salz wurde aus der Säurelösung durch eine gesättigte Mercuriacetatlösung gefällt. Die Fällung wird durch ein leichtes Erwärmen auf dem Wasserbade erleichtert. Der Niederschlag ist gelblich-rot und wird nach dem Trocknen dunkler. Er ist in Salzsäure löslich.

Das Chlor wurde durch Erhitzen des Salzes im Wasserstoffstrom ausgetrieben und in vorgelegter Kalilauge fixiert. Das Platin wurde abgetrennt dem Quecksilber aus der Salzsäurelösung durch Zink abgetrennt, das Quecksilber darauf in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, in einem Gooch'schen Tiegel filtriert und bei 100° getrocknet.

- . 0.3405 g Substanz lieferten 0.1789 g Chlorsilber.
- . 0.3222 g Substanz lieferten 0.1679 g Chlorsilber.
- . 0.2617 g Substanz lieferten 0.0948 g Platin.
- . 0.3840 g Substanz lieferten 0.1373 g Platin und 0.1655 g Quecksilbersulfid.

Oder in Prozenten:

	1.	2.	3.	4.	Ber. für $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2\text{Hg}$:
Pt	—	—	36.23	36.0	36.49
Cl	13.0	12.9	—	—	13.28
Hg	—	—	—	37.02	37.48

Thalliumsalz.

Durch Vermischen der konzentrierten Lösungen von Bichlorlithalbinsäure und Thalliumcarbonat erhält man einen Niederschlag, welcher dem entsprechenden Silberniederschlag sehr ähnlich aussieht. Er wurde filtriert, mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen bildet er eine feste Masse, die leicht Wasser anzieht. Aus den Analysenresultaten lässt sich keine einfache Formel ableiten.

Die bei den einzelnen Bestimmungen verfolgten Methoden waren die nämlichen, welche für die Thallosalze der Penta- und Tetrachlorlithalbinsäure angewandt wurden.

- . 0.3010 g Substanz lieferten 0.1264 g Platin.
- . 0.2790 g Substanz lieferten 0.1163 g Platin und 0.1289 g Jodthallium.
- . 0.2067 g Substanz lieferten 0.1224 g Chlorsilber.
- . 0.3687 g Substanz lieferten 0.2230 g Chlorsilber.

Oder auf 100 Teile bezogen:

	1.	2.	3.	4.
Pt	41.90	41.68	—	—
Cl	—	—	14.64	14.95
Tl	—	28.48	—	—

Aus den erhaltenen Zahlen berechnet man, daß $\text{Pt}:\text{Cl}:\text{Tl} = 3:6:2$ stehen. Es sei hier nur an zwei andere Thallosalze erinnert. Dasjenige der Tetrachlorplatinsäure besitzt die Formel $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{Tl}_2 + [\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{HTl}$ und unter den Thallosalzen der Hypophosphorsäure findet man ein nach der Formel $\text{Tl}_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_9$ zusammengesetztes. Die Komplexität dieser Thalliumsalze könnte möglicherweise darauf hindeuten, daß die entsprechenden Säuren in Lösung polymerisiert sind.¹

Es ist nicht möglich gewesen, andere Salze der Bichlorplatinsäure zu erhalten. Das Mitgeteilte genügt aber, zu beweisen, daß dieselbe in der wässrigen Lösung der Verbindung von JÖRGENSEN, $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$, enthalten ist.

Über die Monochlorplatinsäure.

(Nach Versuchen von Dr. ITALO. BELLUCCI.)

Die zuerst angestellten Versuche hatten nur den Zweck, die Resultate, welche JOHANSEN mit dem Calcium- und dem Baryumhydrat erhalten hatte, zu kontrollieren; erst später wurden sie auf das Strontiumhydrat ausgedehnt. Die zu belichtenden Lösungen waren in einer weithalsigen Flasche (von etwa 3 l Inhalt) aus farblosem Glase und mit eingeschlifffenem Stöpsel enthalten. Es wurde auf einmal 7—8 g reines krystallisiertes Wasserstoffplatinchlorid und viel einer kalt gesättigten klaren Lösung von Calcium-, Baryum- oder Strontiumhydrat angewandt, daß die Flasche dadurch ganz gefüllt war. Vom Lichte geschützt, bleibt der Inhalt der Flasche auch mehrere Tage lang vollkommen klar und scheinbar unverändert, wird er dagegen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so beobachtet man schon nach einigen Minuten die Bildung von milchigen Schlieren, welche rasch zunehmen und bald die Flüssigkeit trübe machen.

¹ Beim Erhitzen einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid mit Barytwasser, so daß ersteres in Überschufs ist, fand JOHANSEN (l. c.), daß sich ein Körper bildet, welcher 48.64 % Platin, 27.28 % Baryumoxyd (entsprechend 24.4 % Ba) und 9.15 % Chlor enthält. Aus diesen Zahlen berechnet man, daß $\text{Pt}:\text{Cl}:\text{Ba} = 3:3:2$ stehen. Für die Formel $[\text{PtCl}(\text{OH})_2]_3\text{H}_2\text{Ba}_2$ berechnet man $\text{Pt} = 47.8$, $\text{Ba} = 22.5$, $\text{Cl} = 8.7$, also annähernd die von JOHANSEN gefundenen Zahlen. Auch dieser Befund, falls er richtig ist, würde eine Komplexität der Monochlorplatinsäure andeuten. Dies wird man aber wohl wahrscheinlicher durch andere Methoden entscheiden. A. M.

Nach wenigen Stunden ist die Lösung fast farblos geworden und am Boden des Gefäßes hat sich eine leicht gelbliche Substanz abgesetzt. Die Reaktion ist beendet. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab und möglichst vollständig weg und wäscht den Niederschlag durch wiederholte Dekantation mit ganz verdünnter Essigsäure, welche den Niederschlag selbst wenig und sehr langsam angreift, während sie die kleinen Mengen von unlöslichen Karbonaten, die eventuell anwesend sein können, entfernt. Man filtriert vor der Lampe, wäscht mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther und trocknet schließlich die Substanz über Chlorcalcium.

Damit die Zusammensetzung dieser Niederschläge konstant sei, ist unbedingt nötig, daß die Flüssigkeiten auch nach der Belichtung deutlich alkalisch reagieren. Am zerstreuten Tageslicht entfärbten sich die Lösungen, wie auch JOHANSEN beobachtet hat, nur ganz langsam, erst nach einigen Tagen: man findet alsdann die Erdkaliverbindung nicht am Boden, sondern in Form von krystallischen Kügelchen an den Wänden des Gefäßes festhaftend; die Zusammensetzung ist aber ganz gleich.

Die drei Salze von Calcium, Baryum und Strontium sind untereinander sehr ähnlich, sie bestehen aus seidenglänzenden, leicht gelblichen Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind. Alle drei entsprechen der Formel $[\text{PtCl}(\text{OH})_6]\text{Me.H}_2\text{O}$.

Um sie zu analysieren wurde folgendermaßen verfahren. Eine gewogene Menge des Salzes wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht und aus der Lösung das Platin durch Magnesiumband gefällt. In der von Platin abfiltrierten Flüssigkeit konnte man nun jetzt entweder das Chlor oder das Erdalkalimetall allein oder auch beide Elemente bestimmen.

Das Calcium wurde als Oxalat, das Baryum und das Strontium als Sulfate gefällt. Es wurde auch der Verlust beim Erhitzen auf 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmt.

Calciumsalz, $\{\text{PtCl}(\text{OH})_6\}\text{Ca.H}_2\text{O}$.

- 0.3632 g Substanz gaben 0.1886 g Pt und 0.1385 g AgCl.
- 0.3872 g Substanz gaben 0.1998 g Pt und 0.1458 g AgCl
- 0.4624 g Substanz gaben 0.2398 g Pt und 0.0718 g CaO.
- 0.8982 g Substanz verloren 0.0395 g Wasser.

Oder auf 100 Teile umgerechnet:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet:
Pt	51.93	51.60	51.86	—	52.18
Ca	—	—	11.09	—	10.72
Cl	9.43	9.31	—	—	9.50
H ₂ O	—	—	—	4.39	4.82 (1 Mol.)

Bariumsalz, $\{PtCl(OH)_6\}Ba.H_2O$.

1. 0.4277 g Substanz gaben 0.1762 g Pt und 0.1276 g AgCl.
2. 0.3774 g Substanz gaben 0.1564 g Pt; 0.1149 g AgCl und 0.1868 g BaSO₄.
3. 0.3561 g Substanz gaben 0.1470 g Pt; 0.1080 g AgCl und 0.1798 g BaSO₄.
4. 0.7224 g Substanz verloren bei 100° 0.0236 g Wasser.

Oder auf 100 Teile bezogen:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet:
Pt	41.20	41.44	41.28	—	41.39
Ba	—	29.10	29.68	—	29.19
Cl	7.37	7.52	7.50	—	7.53
H ₂ O	—	—	—	3.26	3.83 (1 Mol.)

Strontiumsalz, $\{PtCl(OH)_6\}Sr_2.H_2O$.

1. 0.3840 g Substanz gaben 0.1762 g Pt und 0.1280 g AgCl.
2. 0.4186 g Substanz gaben 0.1926 g Pt; 0.1414 g AgCl und 0.1784 g SrSO₄.
3. 0.6302 g Substanz verloren 0.0255 g Wasser.

In Prozenten umgerechnet:

	1.	2.	3.	Berechnet:
Pt	45.89	46.01	—	46.28
Sr	—	20.32	—	20.81
Cl	8.24	8.35	—	8.42
H ₂ O	—	—	4.04	4.28

Die drei analysierten Salze sind die einzigen, welche direkt erhalten worden sind. Mit den Alkalihydraten gelangt man zu chlorfreien Produkten.

Um andere Salze zu erhalten, wurde eine Lösung des Bariumsalzes in Essigsäure (man braucht dazu beträchtliche Mengen Essigsäure und die Lösung des Salzes erfolgt ganz langsam) mit einer Überschusse von Silber-, Thallium-, Blei- oder Quecksilberacetatlösung versetzt; es wurden hierbei flockige, mehr oder minder braune Niederschläge erhalten, welche sich gut absetzen und gut waschen lassen. Die Niederschläge wurden vor der Analyse über Chlorcalcium getrocknet. Die angewandten analytischen Methoden sind schon in den vorangehenden Seiten beschrieben worden, so dass es hier genügt, die erhaltenen Resultate mitzuteilen.

Silbersalz, $\{PtCl(OH)_6\}Ag_2$.

1. 0.3398 g Substanz hinterließen nach dem Erhitzen in Wasserstoffstrom 0.2612 g Pt + Ag.

- 1. 0.3748 g Substanz ähnlich behandelt lieferten 0.2886 g Rückstand; nach wiederholtem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure blieben 0.1350 g Pt zurück.
- 2. 0.3516 g Substanz lieferten 0.2704 g Pt + Ag und 0.1270 g Pt.
- 3. 0.4867 g Substanz mit Alkalikarbonat aufgeschlossen u. s. w., gaben 0.1292 g AgCl.

In Prozenten:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet:
Pt+Ag	76.87	77.00	76.91	—	77.30
Pt	—	36.02	36.12	—	36.67
Ag	—	40.98	40.79	—	40.63
Cl	—	—	—	6.56	6.67

Thalliumsalz, $\{PtCl(OH)_6\}Tl_2$.

- 1. 0.4232 g Substanz lieferten 0.1131 g Pt.
- 2. 0.4112 g Substanz lieferten 0.1094 g Pt und 0.3726 g TlJ.
- 3. 0.4006 g Substanz lieferten 0.1048 g Pt und 0.3622 g TlJ.
- 4. 0.4410 g Substanz mit Alkalikarbonat aufgeschlossen u. s. w., gaben 0.0836 g AgCl.

In Prozenten:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet:
Pt	26.72	26.61	26.66	—	26.92
Tl	—	55.89	55.77	—	56.42
Cl	—	—	—	4.68	4.90

Bleisalz, $\{PtCl(OH)_6\}Pb.Pb(OH)_2$.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurde neutrales Bleiacetat angewandt.

- 1. 0.4031 g Substanz gaben 0.4222 g Pt+PbSO₄ in welchen 0.1036 g Pt enthalten waren.
- 2. 0.3960 g Substanz gaben 0.4157 g Pt+PbSO₄ in welchen 0.1024 g Pt enthalten waren.
- 3. 0.4575 g Substanz mit Alkalikarbonat aufgeschlossen u. s. w., gaben 0.0774 g AgCl.

In Prozenten:

	1.	2.	3.	Berechnet:
Pt+PbSO ₄	104.73	104.96	—	104.93
Pt	25.70	25.86	—	25.58
Pb	54.11	54.02	—	54.23
Cl	—	—	4.18	4.65

Quecksilbersalz, $\{PtCl(OH)_6\}Hg$.

1. 0.2230 g Substanz hinterließen beim Erhitzen 0.1208 g Pt.
2. 0.2926 g Substanz hinterließen beim Erhitzen 0.1097 g Pt.
3. 0.4388 g Substanz mit Natriumhydrat geschmolzen u. s. w. gaben 0.1138 g AgCl.

In Prozenten:

	1.	2.	3.	Berechnet:
Pt	37.40	37.49	—	37.78
Cl	—	—	6.41	6.88

Die freie Monochlorplatinsäure.

Eine Lösung dieser Säure kann leicht erhalten werden, wenn man das Baryumsalz mit der erforderlichen Quantität verdünnter Schwefelsäure in der Kälte zersetzt. Das Salz wurde zuerst gewogen und fein gepulvert; die angewandte Schwefelsäure war $\frac{1}{10}$ norm. und für 1 g Salz wurden 35 ccm statt den berechneten 42.5 ccm angewandt. Man schüttelte die Flüssigkeit häufig um und nach etwa 24 Stunden war keine Schwefelsäure mehr nachweisbar.

Die so erhaltene Lösung der Monochlorplatinsäure ist rotgelblich gefärbt, bleibt mehrere Tage lang vollkommen klar, besitzt deutlich eine saure Reaktion und zersetzt in der Kälte allmählich die Kaliumcarbonate. Es wurde bestimmt, ob sich das Platin und das Chlor der Lösung noch in dem Atomverhältnis 1 : 1 befanden. Eine gewisse unbestimmte Quantität der Lösung wurde mit Magnesiumband behandelt, das abgeschiedene Platin abfiltriert und im Filtrat das Chlor bestimmt. Es wurden 0.3872 g Platin und 0.2811 g Ag entsprechend 0.0695 g Cl gefunden, aus welchen Zahlen sich das Verhältnis Pt : Cl = 1 : 0.987 berechnen läßt.

Titrimetrisch konnte festgestellt werden, daß die Lösung eine zweibasische Säure enthält. Es wurde zu diesem Zwecke $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator angewandt. Der Farbumschlag beim Titrieren ist nicht so scharf infolge der gelben Farbe der Lösung und ist auch das gebildete Neutralsalz möglicherweise ein wenig hydrolytisch gespalten.

1. Eine Lösung, welche 0.1526 g Monochlorplatinsäure enthielt, verbrauchte zur Neutralisation 9.95 ccm statt 9.62 ccm.

2. Eine andere, von der ersteren unabhängig bereitete Lösung, welche 0.1914 g Säure enthielt, verbrauchte dagegen 12.40 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge statt 12.07 ccm.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht befriedigend.

Die Lösung der Monochlorplatinsäure mit den Hydraten der Alkalien und mit den Acetaten der oben angewandten Schwermetalle giebt natürlicherweise die früher beschriebenen Salze wieder. ; Natrium- oder Lithiumhydroxyd neutralisiert, liefert sie nach dem Stehen im Vakuum nur klebrige und zerfließliche Rückstände.

Aus den oben beschriebenen Versuchen kann man mit Sicherheit auf die Existenz einer Monochlorplatinsäure, $\{\text{PtCl}(\text{OH})_5\}\text{H}_2$, schließen und sie der Hexa-, Penta-, Tetra- und Dichlorplatinsäure die Seite stellen.

Turin-Rom, November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1902.

Über die Trichlorplatosäure.

Von

A. MIOLATI und U. PENDINI.

Die Chlorplatosäure H_2PtCl_4 zeigt in Bezug auf Beständigkeit eine bemerkenswerte Verschiedenheit von der Chlorplatinssäure H_2PtCl_6 . Die Lösungen der letzteren können selbst bei 100° ohne irgend welche Zersetzung vollständig eingedampft werden, während die der ersteren Verbindung nicht über eine gewisse Konzentration gebracht werden können, ohne dass eine Entbindung von Chlorwasserstoff beobachtet wird.

In seiner klassischen Untersuchung über die Chlorplatosäure giebt L. F. NILSON¹ an, dass er beim Verdampfen einer Lösung der Säure zuerst bei 50° , dann im Vakuum über Schwefelsäure und Kalihydrat, bis der Rückstand auf konstantes Gewicht gebracht war, ein dunkelbraunes amorphes Produkt erhalten hat, dessen Zusammensetzung der Formel $HCl.PtCl_2 + 2H_2O$ entsprach. Dieser Körper löste sich in Wasser mit rotbrauner Farbe, war zerfließlich und verlor beim Erhitzen auf 100° nebst Wasser auch Chlorwasserstoff unter Bildung von Platinchlorür.

Wir haben das erste Zersetzungsprodukt der Chlorplatosäure etwas näher untersucht, weil es uns einer Verbindung analog erschien, welche zuerst von PRÉON² durch Erhitzen der Chlorplatinssäure bei 100° im Vakuum und bei Anwesenheit von geschmolzenem Kali erhalten wurde und welche sich nach späteren Untersuchungen³ als die Pentachlorplatinssäure erwiesen hat.

Unsere Vermutung hat sich in der That bestätigt; das Verhalten der Verbindung zeigt, dass sie eine zweibasische Säure von

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] 15, 260.

² *Ann. Chim. Phys.* [7] 2 (1894), 433.

³ MIOLATI u. BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* 26, 209.

der Formel $\{\text{PtCl}_3(\text{OH})\}\text{H}_2$ darstellt, welche in Anlehnung an die früher für die chlorierten Platinsäuren vorgeschlagene Nomenklatur Trichlorplatosäure genannt werden kann. Diese Säure nimmt in der Reihe des bivalenten Platins die entsprechende Stellung ein, welche der Verbindung von PRÆON in derjenigen des tetravalenten zukommt. Beide Säuren können in der That als die Additionsprodukte eines Moleküls Wasser und Chlorwasserstoff an das entsprechende Chlorid betrachtet werden.

Behufs Darstellung der Verbindung haben wir im großen und ganzen den von NILSON befolgten Weg eingeschlagen. Die zur Anwendung kommende Chlorplatosäure H_2PtCl_4 wurde teils aus Baryumplatinit und Schwefelsäure, teils aus Silberplatinit und Salzsäure dargestellt. Da die Verdampfung der Chlorplatosäurelösungen lange dauert, so haben wir versucht, diese Dauer abzukürzen, indem wir die Lösung völlig bei $50\text{--}60^\circ$ verdampften und den Rückstand bei derselben Temperatur erhitzen, bis der Geruch nach Salzsäure nicht mehr wahrzunehmen war. Die zurückbleibende Masse enthielt in Wirklichkeit die Verbindung von NILSON, aber es waren dabei beträchtliche Mengen Platinchlorür anwesend, so daß diese Arbeitsweise vor derjenigen von NILSON keinen Vorteil bietet.

Die zur Anwendung kommenden Lösungen der Verbindung NILSON wurden mehrfach durch doppelte Filter filtriert, um sie von etwas in Suspension befindlichem, ganz feinem Platinchlorür völlig zu befreien, und nachher analysiert, d. h. darin bestimmt, ob das Platin zum Chlor in dem Verhältnis 1 : 3 stand.

Die Lösungen besitzen eine deutlich saure Reaktion und werden durch Silber- und Bleiacetatlösungen gefällt.

Silbersalz, $\{\text{PtCl}_3(\text{OH})\}\text{Ag}_3$.

Die Fällung wurde in der Kälte mit einer konzentrierten Lösung von Trichlorplatosäure und einer gesättigten Lösung von Silberacetat vorgenommen. Der braune Niederschlag wurde nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum nach jenen Methoden analysiert, welche schon mehrfach bei den Analysen analoger Verbindungen angewandt worden sind.

- 0.1880 g Substanz nach dem Erhitzen in Wasserstoffstrom hinterließ 0.1450 g Pt + Ag; nach Auskochen dieses Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure blieben 0.0682 g Pt. Das entweichende Chlor gab 0.1525 g AgCl.
- 0.2548 g Substanz ähnlich behandelt, gaben 0.1962 g Pt + Ag und 0.2077 g AgCl.

Daraus erhält man die Procente:

	1.	2.	Ber. für $\text{PtCl}_3(\text{OH})\text{Ag}_2$:
Pt + Ag	77.12	77.0	76.90
Cl	20.05	20.1	19.91
Pt	36.27	—	36.40
Ag	40.85	—	40.41

Bleisalz, $\{\text{PtCl}_3(\text{OH})\}\text{Pb}$.

Man erhält das Salz beim Behandeln der Trichlorplatosäurelösung mit überschüssigem neutralem Bleiacetat. Der Niederschlag, der sich bildet, sieht der Silberverbindung sehr ähnlich, ist nur etwas dunkler. Nach dem Waschen durch Dekantation und Trocknen im Vakuum wurde das Salz nach bekannten Methoden analysiert.

- 0.1318 g Substanz mit konz. Schwefelsäure verdampft, gaben 0.1240 g Pt + PbSO_4 , und nach Ausziehen mit Ammonacetat 0.0486 g Pt.
- 0.2530 g Substanz gaben in ähnlicher Weise 0.2397 g Pt + PbSO_4 und 0.0944 g Pt.
- 0.1319 g Substanz mit Alkalikarbonat aufgeschlossen, lieferten 0.1085 g AgCl.
- 0.2732 g Substanz ähnlich behandelt, gaben 0.2229 g AgCl.

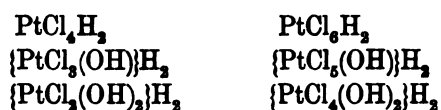
In Prozenten ausgedrückt:

	1.	2.	3.	4.	Ber. für $\text{PtCl}_3(\text{OH})\text{Pb}$:
Pt + PbSO_4	94.09	94.74	—	—	94.80
Pt	36.87	37.31	—	—	37.10
Pb	39.07	39.21	—	—	39.49
Cl	—	—	20.34	20.17	20.24

Wir haben die Lösung von Trichlorplatosäure mit Kaliumhydrat neutralisiert und über Schwefelsäure verdunsten lassen. Hierbei erhielten wir fast schwarze Nadelchen, die aber nicht analysiert werden konnten, weil sie sich erst bildeten, wenn die Lösung sirupdick geworden war.

Es ist interessant, zu konstatieren, daß auch in der Reihe des bivalenten Platins sich dieselben Eigentümlichkeiten zeigen, welche in der Reihe des tetravalenten Platins festgestellt wurden. Wie in letzterem das Produkt, welches ein Molekül Platinchlorid und ein Molekül Salzsäure enthält, keine einbasische Säure ist,

edern durch die Anlagerung eines Moleküls Wasser als zwei-
 ische Säure fungiert, so besitzt auch die Verbindung von NILSON,
 che ein Molekül Platinchlorür und ein Molekül Salzsäure ent-
 t, ein Molekül Konstitutionswasser und das Verhalten einer zwei-
 ischen Säure. Es wird interessant sein zu untersuchen, ob diese
 analogie zwischen den beiden Verbindungsreihen noch weiter geht;
 es möglich sein wird, die Bichlorplatosäure $\{PtCl_2(OH)_2\}H_2$ dar-
 tellen, welche der Tetrachlorplatinsäure entsprechen würde.



Wir glauben, dafs man a priori diese Möglichkeit nicht aus-
 diessen kann; wir können sogar, mit grossem Vorbehalt, hinzu-
 en, dafs wir eine Beobachtung gemacht haben, die uns die
 istenz der Bichlorplatosäure wahrscheinlich macht. Beim Ver-
 ch, die Trichlorplatosäure, wie oben auseinandergesetzt, auf einem
 scheren Wege zu erhalten, erhielten wir einmal, ohne die genauen
 erstellungsbedingungen zu kennen, eine Lösung, welche durch Silber-
 rat einen Niederschlag lieferte, dessen Zusammensetzung, sehr
 he der Formel $PtCl_2(OH)_2Ag_2$ entsprach.

0.1008 g Substanz gaben 0.0792 g Ag + Pt und 0.0459 g AgCl.
 raus berechnet sich in Prozenten Ag + Pt = 78.57 % und Cl =
 .74 %. Für die oben erwähnte Formel berechnet man Ag + Pt
 78.28, Cl = 13.5.

Wegen des Wegganges des einen von uns von Rom, könnten
 ese Versuche nicht weiter geführt werden, aber gelegentlich sollen
 von neuem aufgenommen werden.

Turin-Rom, November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1902.

Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumtetranitritodiaminkobaltit.

Von

A. MIOLATI und F. W. GROTANELLI.

Aus einer Untersuchung, die wir vor der Hand nicht mehr gemeinschaftlich fortsetzen können, seien im folgenden einige Resultate wiedergegeben, welche uns, wenn sie auch nicht von besonderem Interesse sind, doch immerhin mitteilenswert erscheinen. Der Zweck unserer Versuche war, andere dem Kaliumtetranitritodiaminkobaltit $\{\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2\}\text{K}$ analoge Salze darzustellen, da dieses Salz der einzige Repräsentant der entsprechenden Klasse wichtiger Verbindungen ist. Wir haben in erster Linie verschiedene Säuren auf das Salz von ERDMANN einwirken lassen, wie Oxalsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure; das Studium dieser Einwirkung konnte aber nur für die Oxalsäure bis zu einem gewissen Grad zum Abschluss gebracht werden, für die anderen Säuren haben wir indessen einige interessante Erfahrungen gesammelt, welche hier nicht mitzuteilen sind, aber gelegentlich später verwertet werden sollen.

M. VEZES¹ hat gefunden, dass bei der Einwirkung eines Moleküls Oxalsäure auf Kaliumplatonitrit unter Entweichen von Nitrösedämpfen ein Salz von der Formel $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{K}_2$ entsteht. Die Ersetzung der Salpetrigsäurereste durch das Radikal, C_2O_4 , kann unter dem Einfluss eines grossen Überschusses von Oxalsäure und längeren Erhitzens noch weiter gehen, und zwar bis zur Bildung des Kaliumplatoxalats von SÖDERBAUM; bemerkenswert ist aber, dass die Verdrängung der zwei letzten NO_2 -Gruppen schwieriger

¹ *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21 (1899), 143.

und nicht vollständig vor sich geht und dafs bei dieser Reaktion, wie es scheint, sich kein Salz vom Typus PtXY_3K_2 bildet.

ROSENHEIM und ITZIG¹ haben später in analoger Weise das Kaliumpalladooxalonitrit, $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$, dargestellt, welches auch von VEZES und LOISELEUR² auf anderem Wege bereitet worden ist.

Wir haben nun dieselbe Reaktion auf $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\}\text{K}$ ausgedehnt. Man nimmt eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure und löst darin, bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad, nach und nach das fein gepulverte Erdmannsalz: die Lösung trübt sich schön dunkelrot und Nitrosedämpfe entweichen. Das Wasserbad muß nicht kochend sein und die Reaktion muß auch mit keiner zu grossen Menge Substanz vorgenommen werden, weil ein langes Erhitzen der Lösung, wie es bei Anwendung von viel Substanz nötig ist, schädlich wirkt, indem sich Kobaltoxalat bildet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein schön krystallisiertes, dunkelrot gefärbtes Salz ab. Wir haben versucht, das saure Kaliumoxalat und die berechnete Menge Oxalsäure (1 Mol. oder 1 Mol.) auf das Erdmannsalz einwirken zu lassen, haben aber dabei Krystallisationen erhalten, welche keine konstante Zusammensetzung aufwiesen; nur wie oben auseinandergesetzt, bei Anwendung eines Ueberschusses von Oxalsäure konnte ein wohl definiertes Salz erhalten werden.

Es wurden folgende quantitative Bestimmungen ausgeführt. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

0.2786 g Substanz gaben 0.0831 g Co_2O_4 .

0.1059 g Substanz gaben 0.0899 g $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ und dann 0.0272 g Co_2O_4 .

0.5530 g Substanz gaben 0.4320 g $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ und dann 0.1410 g Co_2O_4 .

0.0677 g Substanz gaben 9.7 ccm Stickstoff bei 11° und 752 mm.

0.0740 g Substanz gaben 11.1 ccm Stickstoff bei 10° und 758 mm.

0.1467 g Substanz gaben 0.0420 g CO_2 und 0.0300 g H_2O .

Daraus berechnet man in Prozenten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Berechnet für $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\}\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$:
Co	18.93	18.87	18.70	—	—	—	18.91
S	—	12.70	12.90	—	—	—	12.50
N	—	—	—	18.23	17.88	—	17.94
K	—	—	—	—	—	7.83	7.69
C	—	—	—	—	—	2.30	1.92

¹ Z. anorg. Chem. 23, 29.

² Société des Sciences phys. et natur. de Bordeaux. Séance du 8 Mars 1900.

Das Salz, welches entsteht, bildet sich durch Substitution zweier Nitrogruppen durch eine C_2O_4 -Gruppe. Es wiederholt sich hier dieselbe Erscheinung, die VÉZES am Kaliumplatonitrit beobachtet hat. Wir konnten die Reaktion auch teilweise nicht weiter treiben, weil, wie oben erwähnt worden ist, bei zu starkem und langem Erhitzen eine tiefgreifende Zersetzung erfolgt.

Das analysierte Salz ist in Wasser wenig löslich, seine Lösung ist intensiv rot gefärbt; behandelt man es mit einer kochenden Auflösung von Silbernitrat, so löst es sich schnell und vollständig auf und beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein rotes, kristallinisches Pulver ab, welches das der analysierten Kaliumverbindung entsprechende Silbersalz darstellt.

Die quantitativen Bestimmungen führten zu folgendem Resultate:

1. 0.0960 g Substanz gaben 11.9 ccm Stickstoff bei 752 mm und 11°.
2. 0.1672 g Substanz gaben 0.0607 g AgCl und 0.0359 g Co_2O_4 .
3. 0.6616 g Substanz gaben 0.2417 g AgCl und 0.1363 g Co_2O_4 .
4. 0.1824 g Substanz gaben 0.0430 g CO_2 .

Daraus berechnet man:

	1.	2.	3.	4.	Ber. für $\{Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4\}Ag$:
Co	—	15.45	15.77	—	15.48
Ag	—	27.50	27.97	—	28.30
N	14.61	—	—	—	14.69
C	—	—	—	6.40	6.30

Quecksilberoxydulverbindung. Es wurde in analoger Weise, wie GIBBS bei der Darstellung des Merkurotetranitritodiaminokobaltit verfuhr, das Salz $\{Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4\}K$ in Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte mit Merkuronitrat versetzt. Es scheiden sich sogleich rosarote, nadelförmige, glänzende Krystalle ab, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind, während sie durch heißes Wasser teilweise zersetzt werden.

Analyse:

1. 0.2603 g Substanz gaben 0.1283 g HgS.
2. 0.2750 g Substanz gaben 0.1360 g HgS und 0.0445 g Co_2O_4 .
3. 0.1185 g Substanz gaben 11.65 ccm Stickstoff bei 754 mm und 16°.

In Prozente umgerechnet:

	1.	2.	3.	Ber. für $\{Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4\}Hg$:
Co	—	11.89	—	12.40
Hg	42.10	42.62	—	42.20
N	—	—	11.46	11.80

Bleiverbindung. Die heiße Lösung des Silbersalzes wurde mit einer ebenfalls heißen Bleichloridlösung versetzt, bis sich gerade noch Chlorsilber bildete. Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich das dunkelrote, krystallinische Bleisalz ab.

1. 0.1470 g Substanz gaben 0.1190 g $\text{PbSO}_4 + \text{CoSO}_4$ und daraus nach Auszug mit ganz verdünnter Schwefelsäure 0.0580 g PbSO_4 .
2. 0.1690 g Substanz gaben 20.9 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm.

Und in Procente umgerechnet:

	1.	2.	Ber. für $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\}_2\text{Pb}$:
Pb	26.11	—	26.28
Co	15.80	—	15.60
N	—	14.40	14.78

Durch die untersuchten Salze wird die Existenz des monovalenten Säurekomplexes $\text{Co} \left[\begin{array}{c} (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{array} \right]$ sicher erwiesen.

Turin-Rom im November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1902.

Das System (SbCl₃—HCl—H₂O).

Von

J. M. VAN BEMMELEN

unter Mitwirkung von Dr. P. A. MEERBURG und Dr. U. HUBER NOODT.

Mit 6 Figuren.

Inhalt: Abschnitt I. Historische Einleitung. § 1. Untersuchungen vor DAVY und BERZELIUS S. 272. § 2. Spätere Untersuchungen S. 279. Abschnitt II: Neue Untersuchung. § 1. Einleitung S. 285. § 2. Bereitung und Analyse S. 286. § 3. Einwirkung von Wasser auf SbCl₃; neues Oxychlorür S. 289. § 4. Die regelmäßigen Krystalle S. 296. § 5. Die Lösungskurve von SbCl₃ bei verschiedenen Temperaturen S. 298. § 6. Die Isothermen bei 20° und 50° mit Sb₂O₃(SbOCl)² als feste Phase S. 300. § 7. Die Isotherme bei 20° mit SbOCl und mit dem neuen Oxychlorür als feste Phase S. 301. § 8. Die Isotherme bei 20° mit SbCl₃ als feste Phase S. 303. § 9. Nähere Betrachtung der Isotherme bei 20° S. 304. § 10. Zusammenfassung S. 307.

Vor einigen Jahren ist im hiesigen Laboratorium von Dr. C. HOITSEMA das System (HgO—SO₃—H₂O)¹ und vor kurzem das System (Bi₂O₃—N₂O₅—H₂O) durch Dr. G. RUTTEN untersucht.² Ich habe jetzt mit den Herren MEERBURG und HUBER NOODT die Einwirkung von Wasser auf Antimontrichlorür, mit und ohne Chlorwasserstoff, einer näheren Untersuchung unterzogen.

I. Historische Einleitung.

§ 1. Ältere Untersuchungen vor Berzelius und Davy.

Früher als die meisten chemischen Prozesse ist die Bildung von SbCl₃ und die Einwirkung von Wasser auf dasselbe erklärt und begriffen worden. Die Methode von SbCl₃ zu bereiten ist noch älter, denn BASILIUS VALENTINUS (erste Hälfte des 15. Jahrhunderts) beschreibt dieselbe schon, sowohl durch Destillation von Spiessglanz

¹ *Phys. Chem.* 17 (1895), 651.

² *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 342.

t totem Quecksilber (HgCl_2), als aus Spießglanz, Kochsalz und triol, ja selbst aus Flores Antimonii (Sb_2O_3) und Salzsäure. Es höchst merkwürdig, dafs wir bei GLAUBER — und, soviel wir wssen, zum erstenmal — die richtige Erklärung finden, welche der zigen Formel entspricht:

Antimonsulfur + Quecksilberchlorür = Antimonchlorür + Quecksilbersulfur,

Wenn man unter dem Spiritus, der sich bei dem Mercurius sublimatus befindet, Chlor versteht.

Die Beschreibung des Prozesses ist deutlich:¹ „Das schwere und dicke Oleum Antimonii, welches man Butyrum nennt und vom Mercurio sublimato und Antimonio (= Ant. crudum Sb_2S_3) ist gemacht worden, ist nichts anderes als ein Spiritus Salis (Salzsäure), darin Regulus solviert ist. Denn wenn der Mercurius sublimatus, mit Antimonio vermischt, die Hitze empfindet, so greiffen die Spiritus, welche bei dem Mercurius sublimatus seynd, den Antimonium lieber an und lassen also den Mercurius wieder fallen, und steigt also ein neues Oleum über. Der Sulphur antimonii (der Schwefel in dem Antimonium crudum) aber conjugirt sich mit dem Mercurio vivo (Quecksilber) und giebt einen Cinnober, welcher im Innern der Retorte bleibet. Der übrige Mercurius bleibet zum Theil zurück bei dem Capite mortuo, zum Theil steigt mit über, doch nicht.“

Die Bereitung durch die Destillation von Flores antimonii und Salzsäure ist ihm ebenso deutlich. Er hat beobachtet, dafs erst ein Phlegma (das Wasser mit einer Spur Salzsäure), bei Erstarkung des Feuers ein schwacher Spiritus (Salzsäure mit Wasser) übergeht, und bei noch stärkerer Erhitzung das dicke Öl (SbCl_3), welches sehr dem Butyrum ähnlich ist. Da nun die Flores antimonii aus dem Butyrum erhalten sind durch Behandlung mit vielem Wasser, so besteht das Butyrum aus Regulus Antimonii (Sb) und Geist von Salzsäure) bestehen. Wie sich die Flores zum Regulus verhalten, bleibt hier unerklärt. GLAUBER nimmt an, dafs bei der Bildung des Flores Antimonii aus Butyrum, das Antimon wieder vom Spiritus Salis getrennt wird, weil er beobachtet hat, dafs die Flores, wenn sie in einem Tiegel geschmolzen werden, teilweise in Vitrum Anti-

¹ Novi furni philosophici Frankfurt 1659, S. 23. Die erste Ausgabe ist von 1648.

monii,¹ teilweise in einen Regulus übergehen. Es fragt sich hier, wie und wodurch bei dieser Schmelzung eine Reduktion von Sb_2O_3 zu Sb stattgefunden hat.

Es ist nicht zu verwundern, daß wir diese Erklärung von GLAUBER in den späteren chemischen Lehrbüchern, wie die *Pyrosophia* (1698) von BARHUSEN, Professor zu Utrecht,² und die *Elementa chemiae* (1732) von BOERHAAVE, Professor zu Leiden,³ wiederfinden, und zwar noch besser begriffen und deutlicher ausgedrückt. BOERHAAVE sagt in der beigegeführten Ätiologia des Prozesses (die chemische Erklärung), daß der Prozess leicht zu begreifen ist, weil wir die Zusammensetzung des Antimonium crudum und des Mercurius sublimatus genau kennen.⁴ Auch bemerkt er, daß nur Quecksilber

¹ Wie bekannt wurde das Vitrum erhalten durch Rösten des Antimonium crudum an der Luft, jedoch nicht vollkommen, und darauf durch Glühen desselben in einem Tiegel, bis die Masse geschmolzen war, und Ausgießen. So entstand ein Glas aus Sb_2O_3 und Sb_2S_3 bestehend.

² JOHANNES CONRADUS BARHUSEN lehrte am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts die Chemie an der Universität zu Utrecht (Niederlande). Sein Lehrbuch: *Pyrosophia succincte et breviter Jatrochemiam, rem metallurgicam* (quibus subjuncta est confectura lapidis philosophici) et chrysopociam per vestigans (1698 Lugduni Batavorum impensis CORN. BOUTESTRAN) war auch der Leitfaden seiner Vorlesungen. Am Ende des Buches giebt er unter dem Namen: *Elenchus laborum chemicorum in Laboratorio exantlandorum* den Inhalt an seiner Demonstrationes in den zwei Semestern von 1695, 1696 und 1697 (S. 444—457). Über die Erklärung der Bereitung des Butyrum schreibt er folio 222: *Butyrum igitur antimonii natales trahit ab acido salis et particulis regulinis antimonii, quae minuter corrosae poris salis internataut. Mercurium quam lubentissime sulphuri nubi, sub mercurio fatus sum. Mercurius sulphurem antimonii arripit eique nubit, quae ibi ignis interventus in unum corpus coalescunt jugiter: cinnabarim nobis dictum; qui originem ut dictum petivit ex sulphure antimonii pariter atque mercurio vivo; sicut praeterea id exhibet analysis ejus, quum in haec gemina demum dividatur, perinde ac supra de purificationis mercurii cinnabaris analysis quoque inserui.*

³ *Elementa chemiae*. Lugd. Batav. apud Is. Severinum 1732, Tomus II, Fol. 521.

⁴ Dum ignis movet Mercurium sublimatum, Aqua regia, quae in illo (das Chlor) unit se parti mercuriali, metallinae, regulinae (das Antimonium), deseritque mercurium, cui prius jungebatur, qui currit in fundo. Sublimatur regulus (das Sb) cum spiritu illo salis, et fit vitriolum volatile Antimonii, dictum Butyrum, constans purissimo Stibii regulo et spiritu Salis marini, in vitriolum adunatis. Haec ubi separata et sublimata sunt, restat Sulphur Stibii in retorta, excusso Regulo, et restat Mercurius purus, acido liber, quae bina calore coeunt, et sublimantur in Cinnabarim Liquescit facile in humido aeris, tum amittit pelluciditatem, albet, et pulverem candidum praecipitat.

silber in der Retorte zurückbleibt, wenn das Butyrum aus dem **Regulus** und Sublimat bereitet wird, „quia tum sulphur non adest“. Nur bleibt die Kenntnis des Chlors noch fehlen. Man betrachtete das Sublimat als eine Verbindung von Quecksilber mit der aus Kochsalz bereiteten Salzsäure (Spiritus Salis), oder mit der Säure der **Aqua regia**, und spricht also von der **Aqua regia** (bei Abkürzung statt des Spiritus in der **Aqua regia**), welche im **Mercurius sublimatus** ist. Zwischen diesen beiden Spiritus wird nicht gehörig unterschieden.

Das Produkt der Einwirkung von Wasser auf das Butyrum ist schon von **BASILIUS VALENTINUS** beobachtet. **PARACELsus** (1493 bis 1541) hielt es irrtümlich für eine Quecksilberverbindung: **Mercurius vitae**. Dieser Name ist noch lange gebraucht worden, denn **BARCHUSEN** und **BOERHAAVE** erwähnen denselben, und nicht den Namen: **Pulvis Algaroti**. **VICTOR ALGAROTUS** hat den **Mercurius vitae** am Ende des 16. Jahrhunderts als **Medicamentum** eingeführt und **Pulvis Angelicus** genannt. Nach ihm ist es später **Pulvis Algaroti** genannt und unter diesem Namen bekannt geblieben. **GLAUBER** nannte es **Flores antimonii vomitivi albi**.

GLAUBER beschreibt die Bereitung aus Butyrum und soviel Wasser, bis keine weißen „Flores“ mehr niederfallen. **BARCHUSEN** erklärt diese Erscheinung dadurch, daß die Säure aus dem Butyrum durch das Wasser gelöst wird, denn er findet diese Säure bei der Eindampfung des Wassers zurück und nennt dieselbe sehr eigentümlich **Spiritus salis resuscitatus**. Er sagt: Das Pulver enthält kein Quecksilber und wird irrtümlich **Mercurius vitae** genannt. **BOERHAAVE**¹ giebt die nämliche Erklärung, kann jedoch ebensowenig davon Rechenschaft geben, warum ein Metallkalk von Antimon entsteht. Er sagt nur, daß dieses Pulver einen reinen „**Regulus Antimonij**“ enthält.²

Wie ich oben sagte, ist diese Erklärung der Prozesse bei der Bereitung des Butyrums und des Algarotpulvers und bei einigen analogen Wirkungen eine der ersten gewesen, wobei von einer chemischen Einsicht der Wechselwirkungen die Rede ist. Sie bildet den Glanzpunkt der Chemie in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts. In derselben finden wir jetzt anerkannt, daß Substanzen

¹ Bd. 2, S. 523.

² *Pulvis ille nihil habet omnino mercurii in se, quidquid bonus Billichius pugnet in Paradoxis Psychiatricis, sed purissimum Stibii regulum.*

monii,¹ teilweise in einen Regulus übergehen. Es fragt sich hier, wie und wodurch bei dieser Schmelzung eine Reduktion von Sb_2O_3 zu Sb stattgefunden hat.

Es ist nicht zu verwundern, daß wir diese Erklärung von GLAUBER in den späteren chemischen Lehrbüchern, wie die *Pyrosophia* (1698) von BARCHUSEN, Professor zu Utrecht,² und die *Elementa chemiae* (1732) von BOERHAAVE, Professor zu Leiden,³ wiederfinden, und zwar noch besser begriffen und deutlicher ausgedrückt. BOERHAAVE sagt in der beigefügten Ätiologia des Prozesses (die chemische Erklärung), daß der Prozess leicht zu begreifen ist, weil wir die Zusammensetzung des Antimonium crudum und des Mercurius sublimatus genau kennen.⁴ Auch bemerkt er, daß nur Quecksilber

¹ Wie bekannt wurde das Vitrum erhalten durch Rösten des Antimonium crudum an der Luft, jedoch nicht vollkommen, und darauf durch Glühen desselben in einem Tiegel, bis die Masse geschmolzen war, und Ausgießen. So entstand ein Glas aus Sb_2O_3 und Sb_2S_3 bestehend.

² JOHANNES CONRADUS BARCHUSEN lehrte am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts die Chemie an der Universität zu Utrecht (Niederlande). Sein Lehrbuch: *Pyrosophia succincte et breviter Jatrochemiam, rem metallicam (quibus subjuncta est confectura lapidis philosophici) et chrysopociam perverstigans* (1698 Lugduni Batavorum impensis CORN. BOUTERLIUM) war auch der Leitfaden seiner Vorlesungen. Am Ende des Buches giebt er unter dem Namen: *Elenchus laborum chemicorum in Laboratorio exantlandorum* den Inhalt an seiner Demonstrationes in den zwei Semestern von 1695, 1696 und 1697 (S. 444—457). Über die Erklärung der Bereitung des Butyrum schreibt er folio 222: *Butyrum igitur antimonii natales trahit ab acido salis et particulis regulinis antimonii, quae minuter corrosae poris salis internataut. Mercurium quam lubentissime sulphuri nubi, sub mercurio fatus sum. Mercurius sulphurem antimonii arripit eique nubit, quae ibi ignis interventu in unum corpus coalescunt jugiter: cinnabarim nobis dictum; qui originem ut dictum petivit ex sulphure antimonii pariter atque mercurio vivo; sicut praeterea id exhibet analysis ejus, quum in haec gemina demum dividatur, perinde ac supra depurationi mercurii cinnabaris analysisin quoque inserui.*

³ *Elementa chemiae*. Lugd. Batav. apud Is. Severinum 1732, Tom. II, Fol. 521.

⁴ *Dum ignis movet Mercurium sublimatum, Aqua regia, quae in illo (das Chlor) unit se parti mercuriali, metallinae, regulinae (das Antimonium), deseritque mercurium, cui prius jungebatur, qui currit in fundo. Sublimatur regulus (das Sb) cum spiritu illo salis, et fit vitriolum volatile Antimonii, dictum Butyrum, constans purissimo Stibii regulo et spiritu Salis marini, in vitriolum adunatis. Haec ubi separata et sublimata sunt, restat Sulphur Stibii in retorta, excusso Regulo, et restat Mercurius purus, acido liber, quae bina calore coeunt, et sublimantur in Cinnabarim Liquescit facile in humido aeris, tum amittit pelluciditatem, albet, et pulverem candidum praecipitat.*

silber in der Retorte zurückbleibt, wenn das Butyrum aus dem **Regulus** und **Sublimat** bereitet wird, „quia tum sulphur non adest“. Nur bleibt die Kenntnis des Chlors noch fehlen. Man betrachtete das **Sublimat** als eine Verbindung von Quecksilber mit der aus Kochsalz bereiteten Salzsäure (**Spiritus Salis**), oder mit der Säure der **Aqua regia**, und spricht also von der **Aqua regia** (bei Abkürzung statt des **Spiritus** in der **Aqua regia**), welche im **Mercurius sublimatus** ist. Zwischen diesen beiden **Spiritus** wird nicht gehörig unterschieden.

Das Produkt der Einwirkung von Wasser auf das **Butyrum** ist schon von **BASILIUS VALENTINUS** beobachtet. **PARACELsus** (1493 bis 1541) hielt es irrtümlich für eine Quecksilberverbindung: **Mercurius vitae**. Dieser Name ist noch lange gebraucht worden, denn **BARCHUSEN** und **BOERHAAVE** erwähnen denselben, und nicht den Namen: **Pulvis Algaroti**. **VICTOR ALGAROTUS** hat den **Mercurius vitae** am Ende des 16. Jahrhunderts als **Medicamentum** eingeführt und **Pulvis Angelicus** genannt. Nach ihm ist es später **Pulvis Algaroti** genannt und unter diesem Namen bekannt geblieben. **GLAUBER** nannte es **Flores antimonii vomitivi albi**.

GLAUBER beschreibt die Bereitung aus **Butyrum** und soviel **Wasser**, bis keine weißen „Flores“ mehr niederfallen. **BARCHUSEN** erklärt diese Erscheinung dadurch, daß die Säure aus dem **Butyrum** durch das **Wasser** gelöst wird, denn er findet diese Säure bei der Eindampfung des **Wassers** zurück und nennt dieselbe sehr eigentümlich **Spiritus salis resuscitatus**. Er sagt: Das Pulver enthält kein Quecksilber und wird irrtümlich **Mercurius vitae** genannt. **BOERHAAVE**¹ giebt die nämliche Erklärung, kann jedoch ebensowenig davon Rechenschaft geben, warum ein Metallkalk von Antimon entsteht. Er sagt nur, daß dieses Pulver einen reinen „**Regulus Antimonii**“ enthält.²

Wie ich oben sagte, ist diese Erklärung der Prozesse bei der Bereitung des **Butyrum**s und des **Algarotpulvers** und bei einigen analogen Wirkungen eine der ersten gewesen, wobei von einer chemischen Einsicht der Wechselwirkungen die Rede ist. Sie bildet den Glanzpunkt der Chemie in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts. In derselben finden wir jetzt anerkannt, daß Substanzen

¹ Bd. 2, S. 523.

² Pulvis ille nihil habet omnino mercurii in se, quicquid bonus Billi-chius pugnet in Paradoxia Psychiatricis, sed purissimum Stibii regulum.

wie Zinnober, Antimonium crudum, Mercurius sublimatus (im allgemeinen Sulfure und Chlorüre) aus „Elementa“ bestehen, die miteinander bis in ihren kleinsten Teilen verbunden sind. Diese Elementa sind angegeben. In den Wörtern: conjungere, nubere, calescere, adunire, coire, erkennen wir die chemische Verbindung, in: deserere, in gemina dividere die chemische Zersetzung. Wenn GLAUBER sagt, das derjenige, welcher sich gut auf die Bereitung versteht, alles Quecksilber (aus dem Merc. subl.) als Zinnober zurückerhalten kann, dann erkennen wir darin nicht allein die chemische Ersetzung (Substitution), sondern zu gleicher Zeit das Geständnis, das die Elemente mit ihrem vollen Gewichte in eine Verbindung eingehen und auch wieder daraus kommen, oder in eine andere Verbindung übergehen unter Auswechselung eines anderen Elementes — also den Begriff der „Erhaltung des Gewichtes“! In GLAUBER's Worten: das „der Spiritus salis aus dem Mercurius sublimatus lieber das Antimon angreift und den Mercurius fallen läßt“, erkennen wir den Begriff der Wahlverwandtschaft (Affinitas elativa). Bei BOERHAAVE kommen die Wörter amor, amicitia, copulae cupido, vor, um diese Verwandtschaft zwischen zwei Elementen, die sich verbinden, auszudrücken.

Jedoch diese Begriffe: Element, chemische Verbindung — Zersetzung — Ersetzung, welche wir in ihren Erklärungen lesen, konnten sie noch nicht ableiten. Die Entdeckungen, welche in ihren Erklärungen und Arbeiten sozusagen am Tage lagen, blieben ihnen verborgen. Wir wundern uns jedoch nicht, das sie nicht dazu gekommen sind, denn es ist in ihren Gedanken nicht aufgekommen, das diese Wörter als Begriffe generalisiert werden konnten. Sie haben noch keine charakteristischen Wörter ausgedacht und in Gebrauch genommen, sondern Wörter von unbestimmter Bedeutung benutzt. Es ergibt sich auch hier ein typisches Beispiel, das erst, wenn ein Begriff einer allgemeinen Erscheinung mit einem Worte ausgedrückt wird, welches scharf umschrieben ist und seitdem allgemein benutzt wird, indem es die früheren unbestimmten Wörter verdrängt, das erst dann ein großer Fortschritt gemacht wird. Diesen Fortschritt hat besonders LAVOISIER gemacht, als er die Worte: Element, chemische Verbindung und Zersetzung u. s. w. als allgemeine Begriffe hervorhob.

Auf die oben behandelten chemischen Prozesse hat er jedoch seine Theorie nicht angewandt. In seinem „Traité Elementaire de chimie“ beschreibt er die Chlorüre allein als Salze. Das Antimon-

dortür steht also in der Tabelle der Sels de l'acide muriatique als Verbindung der „base salifiable l'oxyde d'antimoine“ mit „l'acide muriatique“ (Tome I, p. 253). Die Bildung aus Regulus Antimonii mit „l'acide muriatique oxygéné“ (Chlor) war ihm wahrscheinlich unbekannt.¹

§ 2. Spätere Untersuchungen.

1. Zusammensetzung des Algarotpulvers.

Erst im Anfang des vorigen Jahrhunderts, nachdem DAVY das Chlor als Element erkannt hat, ist die Zusammensetzung des Butyrums und ihre Formel festgestellt von DAVY, GÖBEL und im Jahre 1825 von H. ROSE.² Die Zusammensetzung der Produkte, die durch Wasser aus dem Butyrum entstehen, ist sehr lange ungewiss geblieben, ebenso wie es mit dem Magisterium Bismuthi gegangen ist.³ BERZELIUS giebt in seinem Lehrbuch⁴ eine Formel $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{SbO}_3 \cdot 3\text{HO}$, welche nach der heutigen Schreibweise ist: $(\text{SbCl}_3)_3 \cdot (\text{Sb}_2\text{O}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Im Handwörterbuch von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER (1842) werden wir erwähnt, daß das Algarotpulver eine Verbindung von Sb_2O_3 mit SbCl_3 in verschiedenen Verhältnissen ist, jedoch keine Formeln.

Es hat bis zum Jahre 1871 gedauert, ehe die hintereinanderfolgende Bildung von zwei Oxychlorüren entdeckt wurde: SbOCl und $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SbOCl}$. Die älteren Analysen stimmen alle auf das zweite Oxychlorür oder auf ein Zersetzungsprodukt desselben durch längere

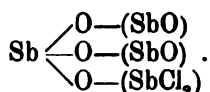
¹ Was LAVOISIER mitteilt über die Bildung von Salzen aus „l'acide muriatique oxygéné“ und den „Bases salifiables“, welche BERTHOLLET bereitet hat, hat Bezug auf die Hypochlorite oder Chlorate (S. 257). Darunter kommt auch eine Antimonverbindung vor, augenscheinlich nur der Analogie wegen angegeben.

² Der Chlorgehalt (berechnet 45.15) wurde gefunden von DAVY 39.6 %, GÖBEL 45.0 % und H. ROSE 46.7 %. (P. A. 3, 441). BERZELIUS giebt in seinem Lehrbuch keine Zahlen, nur die Formel.

³ Das System $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O})$. G. RUTTEN, Z. anorg. Chem. 30 (1902), 3—349.

⁴ Lehrbuch der Chemie. Übersetzt von WÖHLER, 1832, Bd. IV, S. 703. Er sagt, daß diese Formel auf einer Analyse von PHILLIPS beruht (1816). Die prozentische Formel verlangt 70.07 Sb, 15.47 Cl, 10.52 O, 3.94 H_2O . Doch PHILIPPS giebt 7.80 % Cl an.

Einwirkung von Wasser.¹ In der 5. Auflage von GMELIN's Handbuch steht dann auch eine Formel, die mit der jetzigen $Sb_4O_5Cl_3$ übereinstimmt.² In GEUTHER's Lehrbuch der Chemie von 1890 wird nur ein Oxychlorür erwähnt und daran zuerst eine Strukturformel gegeben:



Diese Formel hat für die Struktur wohl keinen Wert, wenn man bedenkt, daß GEUTHER auf alle anorganischen Verbindungen eine Strukturformel anwandte, indem er den Elementen jedesmal diejenige Valenz gab und diejenigen Radikale annahm, welche für die Formel erheischt wurde.

Obgleich PÉLIGOT dem Niederschlag, der durch Behandlung von $SbCl_3$ mit kaltem Wasser entstand (nachdem derselbe nach einigen Tagen krystallinisch geworden und mit kaltem Wasser ausgefällt war) die Zusammensetzung $Sb_4O_5Cl_3$ gab, so vermutete er doch, daß der durch kaltes Wasser zuerst erhaltene Niederschlag eine einfachere Zusammensetzung als das Algarotpulver besaß und der Formel $SbOCl$ entsprach. (Cl = 19.6 % nach den alten Atomgewichten, jetzt 20.65 %) Er gab jedoch keinen Beweis, so daß der Berichterstatter im Jahresbericht von 1847—48³ richtig bemerkt: Eine solche Zusammensetzung ist für Algarotpulver bisher nicht nachgewiesen.

Berechnet		Gefunden						
nach den alten Atomgewichten O = 8, Sb = 129		BUCHHOLZ 1806	DUFLOS	JOHNSTON 1835	MALAGUTI 1835	PÉLIGOT 1847	PHILLIPS 1816	GROU- VELLE
Sb ₄	77.38	—	—	76.82	76.8	76.5	76.8	79.02
Cl ₃	10.62	10.05	10.37	11.25	11.5	11.1	11.4	8.11
O ₅	12.00	—	—	—	—	—	—	—

JOHNSTON giebt eine Formel, die jetzt gleichsteht mit $4SbCl_2 \cdot 9Sb_2O_3$, GROUVELLE eine Formel gleichstehend mit $2SbCl_2 \cdot 7Sb_2O_3$.

¹ GMELIN schreibt: $SbCl_2(SbO_3)_3$. Bd. II, S. 771. Nach den neuen Atomgewichten ist diese Formel $(SbCl_2)_2(Sb_2O_3)_3 = 3(Sb_4Cl_2O_5) = 3[(SbOCl)_2Sb]$

² J. B. von LIEBIG und KOPP. S. 247.

2. Bildung und Zusammensetzung des ersten Oxychlorürs.

Im Jahre 1868 erhielt L. SCHAEFER¹ durch Erhitzung von 1 Mol. SbCl_3 mit 1 Mol. absolutem Alkohol auf 160° in einem geschlossenen Rohr während mehrerer Stunden Krystalle, welche 20.7% Cl enthielten, und welche durch Lösung in heissem Wasser Salzsäure abgaben und Algarotpulver absetzten. Also war zuerst die Verbindung SbOCl bereitet und krystallinisch erhalten. SCHAEFER behauptete dabei, dafs sie auf andere Weise nicht zu erhalten war. Aus einem Gemisch von 1 Mol. SbCl_3 und 3 Mol. Alkohol entstanden auf obige Weise Krystalle von $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$ (= 11.26% Cl).²

Im Jahre 1871 endlich hat SABANEJEV³ zuerst angezeigt, dafs die Verbindung SbOCl das erste Produkt der Einwirkung von Wasser auf SbCl_3 , und dafs aus dieser durch gröfsere Mengen Wasser der Pulvis Algaroti ($\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$) entsteht. Die Zersetzung von SbCl_3 ist also keine allmähliche, sondern sie geht sprungweise.

Er bereitete das SbCl_3 aus Sb_2S_3 durch Lösen in Salzsäure und dreifache Destillation, und behandelte 1 Mol. desselben mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3 u. s. w. bis 10 und mehr Mol. Wasser. Es ergab sich, dafs bei wenig Wasser (bis 2 Mol.) das SbCl_3 vollständig gelöst wird, und dafs diese Lösung über Schwefelsäure wieder Krystalle von SbCl_3 absetzt. Bei mehr Wasser entstanden amorphe Niederschläge, die nach einigen Wochen krystallinisch wurden, wenn die Menge Wasser zwischen 2 und 8 Mol. Wasser betrug. Gemische mit 9 und 10 Mol. lieferten einzelne Krystalle in der amorphen Masse; in Gemischen mit mehr Wasser blieb der Niederschlag monatelang amorph.

Die Analysen der zwischen Löschpapier ausgeprefsten und schwefelsäuretrockenen Niederschläge ergaben keine befriedigenden Zahlen (obgleich die krystallinischen fast mit SbOCl stimmten), bevor sie mit CS_2 oder mit Äther ausgewaschen waren. Das anhängende SbCl_3 wurde dadurch gelöst, ohne dafs das Oxychlorür angegriffen wurde, und die Zusammensetzung entsprach jetzt genau der Formel SbOCl :

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1, 135.

² Im Jahre 1877 wurden diese Versuche wiederholt durch COOKE, und beide Oxychlorüre erhalten. Gefundener Chlorgehalt in SbOCl : 20.37%. Siehe: „Contributions from the Chem. Labor. of Harvard College“ in den „Proceedings of the American Acad. of Arts and Sciences“ Vol. 133, p. 71. (Jahresbericht 1877, 284.)

³ Zeitschr. f. Chem. 1871, 204.

Berechnet: Gefunden:

Sb 70.04 % 69.84 % — Mittel aus 4 Bereitungen,
Cl 20.64 % 20.42 % — „ „ 12 „

Dagegen ergaben alle Gemische von 1 Mol. SbCl_3 auf 62 bis 620 Mol. Wasser (= 1 auf 5 bis 50 Gewichtsteile) einen Niederschlag, welcher der Formel $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ entsprach:

Berechnet: Gefunden:

Cl 11.22 % 11.24 % — Mittel aus 6 Bereitungen.

Diese Niederschläge, erst amorph, änderten sich langsam in seidartige Nadeln.

Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt die Bildung des zweiten Oxychlorürs, so daß bei Erhitzung der Gemische von 1 Mol. SbCl_3 und 12—36 Mol. Wasser die Gallerte in Krystalle desselben umgesetzt wird.

3. Andere Oxychlorüre.

Diese sind wohl in der Litteratur erwähnt, jedoch ist ihre Existenz nicht bewiesen, wie die folgende kurze Übersicht lehrt.

SCHNEIDER¹ hat 1 Teil Sb_2O_3 in 15 Teile SbCl_3 bei Siedhitze gelöst und eine perlgraue krystallinische Masse bekommen von der Zusammensetzung $\text{Sb}_3\text{OCl}_{12} = (\text{SbCl}_3)_7 \cdot \text{SbOCl}$, welche durch Behandlung mit Alkohol übergeht in $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, das zweite Oxychlorür. WILLIAMS² sollte durch Einwirkung von siedendem Wasser auf SbCl_3 erhalten haben $(\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2)_{10} \cdot \text{SbCl}_3$. Ohne Zweifel ist das Produkt von SCHNEIDER unreines Butyrum und das Produkt von WILLIAMS unreines Algotpolver. Eine Verbindung also die zwischen SbCl_3 und SbOCl , oder die zwischen SbOCl und $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ steht, ist bis jetzt noch nicht gefunden.

4. Die weitere Zersetzung des zweiten Oxychlorürs durch Wasser.

Durch wiederholtes Kochen mit erneutem Wasser wird das Algotpolver zu chlorfreiem Oxyd, ebenso wie das Magisterium Wismuthi zu Bi_2O_3 . HENRY, DUFLOS, MALAGUTI haben schon diese Beobachtung gemacht, und SABANEJEV hat dieselbe bestätigt. Das

¹ *Pogg. Ann.* 108 (1859), 411.

² *Chem. News* 24, 255; *Jahresbericht* 1871, 328.

cyd erhielt er in prismatischen Krystallen, als er SbCl_3 mit Wasser f. 150° erhitzte.

Es bleibt die Frage, ebenso wie beim Wismuthnitrat, ob ischen dem zweiten Oxychlorür und dem Oxyd noch Verbindungen stehen können. Eine Verbindung mit 5.65 % Cl, die der Formel $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SbOCl})^2$ entsprechen würde, wird von COOKE erwähnt, aber nicht bewiesen.¹ SABANEJEW erhielt aus 1 Mol. SbCl_3 mit 940 Mol. O eine undeutliche krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop prismatische Krystalle von $\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$, nebst amorphen Massen ergab. Er hielt diese letzten für Sb_2O_3 , hat aber nicht bewiesen, ob sie chlorfrei waren. Im Gegenteil fand er, dass die amorphen Massen, aus 1 Mol. SbCl_3 und 1250 Mol. Wasser gebildet, noch 5 % Cl enthielten.

5. Ältere Versuche über das System (SbCl_3 , HCl , H_2O).

Schon vor 1840² hatte man beobachtet, 1. dass bei der Bildung von SbOCl aus SbCl_3 die freigewordene Menge Salzsäure einen Teil der letzteren in Lösung hält, 2. dass eine Zufügung von mehr Salzsäure mehr SbCl_3 gelöst hält, 3. dass eine zu große Menge Wasser einen Teil des entstandenen Niederschlages wieder in Lösung bringt.

Im Jahre 1856 fand BAUDRIMONT, dass man durch Salzsäure einen Niederschlag von SbOCl wieder in Lösung bringen kann, und dass 1 Mol. HCl auf 75 Mol. des Wassers dazu genügend waren. Diese Stärke besitzt Salzsäure von 2.6 % HCl und diese Säure würde also eine Grenzstärke haben und SbCl_3 ohne Zersetzung auflösen. Eine Zufügung von etwas Wasser bringt darin wieder einen Niederschlag hervor; eine Zufügung einiger Tropfen Salzsäure (stärker als 2.6 %) löst diesen Niederschlag wieder. BAUDRIMONT konnte diese Zufügungen wohl zwanzigmal wiederholen, bemerkte jedoch, dass allmählich eine größere Menge Wasser nötig war, um wieder einen Niederschlag zu erzeugen.

¹ Er erhielt es, als er SbCl_3 mit vielem Wasser zersetzte, mit etwas Salpetersäure versetzte, und während eines Sommers an die Sonne stellte. Allmählich wurde es zu krystallinisch kleinen monoklinen oder rhombischen Körnern. Die Absonderung der Krystalle und die Analyse ist sehr wahrscheinlich genau gewesen.

² Handwörterb. von LIEBIG, POGGENDORFF und WÜHLER, 1842, Bd. I, S. 190.

Es ist zu beachten, daß diese Versuche nur für die gewöhnliche Temperatur gelten.

DIRTE¹ hat auch gemeint, eine Grenzstärke bestimmen zu können. Er giebt an, daß, wenn soviel SbCl_3 durch Wasser zersetzt ist, daß das Wasser 159 g HCl im Liter Flüssigkeit enthält (wobei sich SbOCl abgesetzt hat und SbCl_3 gelöst ist), diese Lösung im stande ist, weitere Mengen von SbCl_3 ohne Zersetzung zu lösen. Diese Lösung enthält nach meiner Berechnung 1 Mol. HCl auf 12.5 Mol. H_2O (= 6 Mol. HCl auf 100 Mol. H_2O). Nimmt man Salzsäure verschiedener Stärke und bringt darin ein Übermaß von SbOCl , dann findet man nach DIRTE: Jede Flüssigkeit, die eine kleinere Menge HCl enthält als oben angegeben, zersetzt noch zugefügtes SbCl_3 , und zwar so lange, bis die Grenzstärke erreicht ist. Dagegen: Jede Flüssigkeit, die mehr Salzsäure enthält, setzt wieder SbOCl zu SbCl_3 um, und löst es, bis die Grenzstärke erreicht ist. Bei einer gegebenen Temperatur bleibt also diese Grenzstärke konstant und regelt allein den Gang der Reaktion.

Diese Vorstellung stimmt überein mit derjenigen, welche DIRTE über die Grenzstärke der Salpetersäure gegenüber Wismuttrinitrat gegeben hat.² Wie bei dieser, kann diese Grenzstärke allein dann gelten, wenn DIRTE dabei ein Gleichgewicht erhalten hat zwischen den anwesenden zwei festen Phasen (im vorliegenden Falle SbCl_3 und SbOCl) und der Flüssigkeit (die SbCl_3 und HCl gelöst enthält). Denn in diesem einzigen Falle ist ein Quadrupelpunkt³ verwirklicht, wobei nur eine einzige Lösung möglich ist, d. h. ein einzelnes Verhältnis zwischen den Bestandteilen der Lösung (SbCl_3 , HCl und H_2O).

Jedoch, es ist unsicher, ob er diesen Fall erreicht hat. Jedoch falls ist es unrichtig, daß in einem ternären System die Zusammensetzung der Lösung (an HCl und H_2O) unabhängig werden kann von dem Gehalt derselben an SbCl_3 — wie DIRTE zu meinen scheint — und daß also eine Säure der obigen Grenzstärke, welche sich aus der Zersetzung von SbCl_3 durch Wasser gebildet hat, nachher noch SbCl_3 ohne Zersetzung lösen kann.

Die Untersuchungen von BAKHUIS BOOZEBOOM (1885) nach GIBBS' Phasenregel waren damals noch unbekannt, und so fehlte es DIRTE noch ganz an einem theoretischen Leitfaden.

Die Behauptung von BERTHELOT (1887),³ daß SbCl_3 bei der

¹ *Compt. rend.* 79 (1874), 959.

² Wo das System invariant ist.

³ *Ann. Chem. Phys.* [6] 10, 133.

wöhnlichen Temperatur in jedem Verhältnis in einer Salzsäure auf 1 Mol. HCl auf 3.73 Mol. H₂O¹ ohne Zersetzung löslich ist, welche nur der Vollständigkeit wegen mit. Hier ist allein von der festen Phase SbCl₃ die Rede, und also kann SbCl₃ nicht in diesem Verhältnis gelöst werden. Es muß ein bestimmter Gehalt an SbCl₃ und HCl in der Lösung entstehen, wonach sich das feste SbCl₃ nicht mehr löst. Diese gesättigte Lösung bildet dann einen Punkt der Tripelkurve (SbCl₃ fest — Lösung — Dampf) bei der wöhnlichen Temperatur.

So spät noch wie im Jahre 1891 und 1898 hat CAUSSE² über diese Grenzstärke gehandelt, ohne Kenntnis der Phasenregel. Aus seinen Versuchen mit Sb₂O₃ und Salzsäure hat er gemeint, diese Grenzstärke der Säure (worin also SbCl₃ sich unzersetzt löst) ableiten zu können und findet dafür 150 g HCl in 1 Liter Flüssigkeit, ungefähr 3 DITTE. Da bei seinen Versuchen Sb₂O₃ die feste Phase ausfällt, und es ungewiß ist, ob dabei auch festes SbOCl sich bilden hat, und weil die Stärke der Säure nicht konstant gewesen ist, kann diesen Versuchen schwerlich einiger Wert zuerkannt werden.³

¹ = 35 % HCl, spez. Gew. 1.1785.

² *Compt. rend.* 113 (1891), 142; *Ann. Chim. Phys.* 14 (1898), 581.

³ CAUSSE nahm Salzsäure zunehmender Stärke (Spalte I), und bestimmte wieviel Sb₂O₃ darin zu lösen war (Spalte II), indem er ein Übermaß davon zusetzte und das nicht gelöste zurückwog. Weil 1 Mol. Sb₂O₃, 6 Mol. HCl verlangt, also 288 Gewt. Sb₂O₃, 222 Gewt. HCl verlangen, wurden die Zahlen der Spalte II mit $\frac{222}{288} = 0.76$ multipliziert, und dadurch die Zahlen der Spalte III erhalten; durch Subtraktion dieser Zahlen von denen der Spalte I wurde Spalte IV erhalten.

I	II	III	IV
In 100 ccm Gramm HCl	Gelöstes Sb ₂ O ₃	HCl, welches SbCl ₃ gebildet hat	Freies HCl
5	0.280	0.212	4.788
10	2.128	1.617	8.383
15	5.530	4.850	10.150
20	13.000	9.930	10.070
25	18.768	14.263	10.737
30	24.300	18.468	11.532
35	30.800	23.424	11.576

Wie deutlich hervortritt, nimmt die Menge freier Salzsäure fortwährend ab, wenn auch in abnehmender Menge. Es ist unsicher, ob ein Gleichgewicht erreicht ist, und welches.

6. Die Versuche von LE CHATELIER.

Der einzige, der bis jetzt über das System ($\text{Sb}_2\text{Cl}_3 - \text{H}_2\text{O}$) brauchbare Versuche angestellt hat, ist LE CHATELIER gewesen (1885).¹

Er begriff schon, daß bei der Zersetzung von Salzen durch Wasser (wie HgSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, SbCl_3), wobei ein basisches Salz entsteht, die Menge des aufgelösten Salzes von der Menge Säure abhängig ist, welche sich bildet und in Lösung kommt. Er verwurft also schon die unrichtige Meinung seiner Vorgänger, daß: sobald eine gewisse Stärke der Säure erreicht ist, das Salz sich danach unzersetzt lösen kann. Er meinte jedoch, daß Salz und Säure in Unbestimmte wachsen können, wie seine Versuche scheinbar lehrten. Er wußte damals noch nicht, daß eine Grenzstärke für beide Bestandteile bestehen muß, wenn zwei feste Phasen — in diesem Falle $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ und SbOCl , oder SbOCl und SbCl_3 — neben der Lösung anwesend sind und diese Lösung mit beiden in Gleichgewicht gekommen ist.²

Er fand auch schon, daß die Konzentration der Lösung an Salz und Säure von der Zusammensetzung des Oxychlorürs (SbOCl oder $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) abhängig war — also wie wir jetzt sagen, von der Zusammensetzung der festen Phase.

LE CHATELIER bestimmte die Stärke einiger verdünnten Lösungen bei zwei Temperaturen (15° und 50°), also einige Punkte auf diesen Isothermen (siehe unten die Tab. III u. IV S. 300 u. 302). Er fand, daß bei 15° , die stärkste Säure, welche mit $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ins Gleichgewicht gebracht ist, die meist verdünnte Säure ist, welche mit SbOCl in Gleichgewicht bestehen kann, und daß dieser Punkt der Isotherme irgendwo gelegen ist zwischen den Konzentrationen 37 und 27 Mol. H_2O auf 1 Mol. HCl .

Da muß also die Säure mit beiden festen Phasen ein Gleichgewicht bilden. Diesen Punkt nennen wir jetzt Quadrupelpunkt. Bei 50° fand LE CHATELIER, daß derselbe zwischen 50° und 42° Mol. H_2O gelegen ist. Bezeichnet A das Gewicht der freien Säure, S das Gewicht des gelösten Salzes, so leitete er aus seinen Beobachtungen die folgende Formel für die zwei Isothermen ab:

$$A^{0.8} = kS \quad \dots \quad A^8 = k'S,$$

wo k und k' Konstanten sind.

¹ *Compt. rend.* 100, 737.

² Durch BAKHUIS ROOZBOOM schon nachgewiesen im „Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas“ 6 (1887), 292.

Außerdem fand er seinen Grundsatz bestätigt, der bekanntlich ist: Wenn eine chemische Wirkung Wärme erzeugt, muß die Wirkung ab- oder zunehmen, wenn die Temperatur zunimmt; umgekehrt, wenn die Wirkung Wärme verbraucht, muß sie zu- oder abnehmen, wenn die Temperatur zu- oder abnimmt.

Also muß die Zersetzung eines gelösten Salzes zu- oder abnehmen durch die Erhöhung der Temperatur, je nachdem diese Zersetzung Wärme verbraucht oder erzeugt. Die Zersetzung von Sb_2O_3 durch Wasser erzeugt Wärme; also muß sie abnehmen bei Erhöhung der Temperatur, was durch seine Beobachtungen bestätigt wurde. Das Umgekehrte fand er damals für $HgSO_4$, dessen Zersetzung durch Wasser Wärme verbraucht.

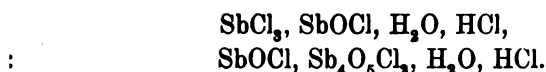
Da diese Bestimmungen LE CHATELIER's ein wirkliches Gleichgewicht ergeben, sind unsere Untersuchungen den seinigen angeeignet. Stärkere Lösungen als von 6.8 Mol. $SbCl_3$ und 5.2 Mol. in 100 Mol. H_2O ¹ hat er nicht analysiert; die unserigen waren stärker.

II. Neue Untersuchungen.

§ 1. Einleitung.

Nach der Phasenregel muß bei jeder Temperatur, zwischen bestimmten Grenzen, eine Reihe von Lösungen existenzfähig sein, im Gleichgewicht mit den festen Phasen $Sb_4O_5Cl_2$, $SbOCl$, $SbCl_3$ — drei Isothermen.

Bei diesen Systemen sind vier Stoffe, entweder:



jedoch zwei derselben immer aus den zwei anderen entstehen, brauchen nur drei Komponenten in Rechnung gezogen zu werden für die Phasenregel. Da die Zahl der Komponenten also beträgt, kann für jede Temperatur eine Tripelkurve in drei Zweigen bestehen, und die stabileren Teile der Zweige müssen

¹ Umgerechnet nach L. CH. Angaben: 85 T. und 10.7 T. auf 100 T.

durch Quadrupelpunkte getrennt sein. Die Quadrupelpunkte bei verschiedenen Temperaturen bilden Quadrupelkurven.

Die Lösungen mit $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ als feste Phase sind schon für zwei Temperaturen (15° und 50°) von LE CHATELIER bestimmt; die Quadrupelpunkte, wo $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ und SbOCl die festen Phasen sind, bestimmte er annähernd (siehe unten S. 300).

Die folgenden Untersuchungen betreffen bis jetzt nur die Tripelkurve für die Löslichkeit von SbCl_3 in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, und die Isotherme bei 20° der Lösungen bei Anwesenheit der festen Phasen SbOCl , SbCl_3 und einer neuen festen Phase: eine Verbindung von SbCl_3 mit SbOCl .

§ 2. **Bereitung und Analyse.**

Das SbCl_3 wurde nach HENSGEN bereitet.¹ Auf diese angezeichnete Weise werden lose, ganz trockene Krystalle erhalten, die ohne Berührung mit feuchter Luft in eine Flasche gesammelt und später aus dieser wieder in eine Wägefiasche übergebracht werden können. Die Beobachtung ist dabei gemacht, dass das reichliche Sublimieren zu losen Krystallen nicht gelingt, wenn nur Spuren von Feuchtigkeit der zu sublimierenden Masse anhängen.

Die Analyse der Lösungen oder der festen Phase geschah auf verschiedene Weise.

A) Lösen der festen Phase mit Hilfe von gesättigter NaCl -Lösung. Fällung des Antimons in den Lösungen mit H_2S und Bestimmung desselben auf die gewöhnliche Weise als Sb_2S_3 . Titrieren der Salzsäure im Filtrat mit Kalilösung, nachdem das H_2S unter sanfter Erwärmung durch einen Luftstrom ausgetrieben war. Indikator: Phenolphthalein. Bei der Filtration wurde die verbrauchte Lösung nicht gemessen, sondern immer gewogen.

B) Versetzen der gewogenen Lösung (die mit Wasser in einen Kolben übergebracht ist) so lange mit kleinen Mengen NaHCO_3 , unter sanfter Erwärmung, bis alles Oxychlorür zu Sb_2O_3 zersetzt ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Verdünnte Salpetersäure zufügen, bis die Flüssigkeit sauer ist durch freie Kohlensäure. Dekantieren und Filtrieren derart, dass der Niederschlag soviel wie möglich im Kolben zurückbleibt. Auswaschen mit 5%iger Salpetersäure, zuletzt mit Wasser. Fällung des Chlors als AgCl im Filtrat

¹ Beschrieben im „Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas“ 9 (1890), 301. Sur la prépar. et la sublim. du SbCl_3 .

wägen (was noch genauer war als die Titration nach VOLLHARD).
 en des Niederschlages von Sb_2O_3 in ± 10 ccm gesättigter Lösung
 Weinsteinsäure, unter Erwärmung; verdünnen und mit Salzsäure
 setzen. H_2S durchleiten u. s. w.

Wenn es sich nötig erwies, wurde im Filtrat des Chlorsilbers,
 h Entfernung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure, Spuren
 Antimon durch H_2S gefällt und bestimmt.

Die folgenden Probeanalysen wurden gemacht mit Lösungen
 2 bis 3 g $SbCl_3$ und 2 g Salzsäure von 10%. (H. N. = HUBER
 DT, M. = MEEBURG.)

A) Titrieren nach VOLLHARD.

	I (H. N.)			II (H. N.)		
	Ber.	Gef.	Differ.	Ber.	Gef.	Differenz
At. Sb	9.11 ¹	9.16	+0.05	9.04		
At. Cl	27.30 ²	} 32.67	-0.11	27.12	} 32.41	-0.02 ³ HCl
ol. HCl	5.30 ⁴			5.32		

B) Wägen des Chlorsilbers.

	I (H. N.)			II (H. N.)		
	Ber.	Gef.	Differ.	Ber.	Gef.	Differenz
At. Sb	9.05	9.06	+0.01	8.93	8.94	+0.01
At. Cl	27.15	} 32.43	-0.2	26.79	} 32.5	+0.02 HCl
ol. HCl	5.45			5.66		

	III (M.)			IV (M.)		
	Ber.	Gef.	Differ.	Ber.	Gef.	Differenz
At. Sb	6.35 ⁴	6.36 ⁶	+0.01 ²	11.18 ⁵	11.20 ³	+0.01 ⁴
At. Cl	19.06 ²	19.01 ³	-0.05 ⁵	33.57 ⁰	33.48 ⁷	-0.08

Hieraus erhellt, dass der Fehler der Analyse, nämlich im Chlor-
 alt, bis zu 0.2 mg At. Cl (= 7 mg) steigen kann, wenn er auch
 diesen sechs Probeanalysen) meist unter 0.1 mg At. ist. Man
 fs dabei in Betracht ziehen, dass eine große Genauigkeit nötig

Denn in den nachfolgenden Bestimmungen des Gehaltes der
 sung an freier Salzsäure muss der Wassergehalt berechnet werden
 ch Subtraktion der Summe von $SbCl_3$ und HCl vom Gesamt-
 richt der Lösung. Die Summe der Bestimmungsfehler von Sb
 l Cl häuft sich also auf das Wasser an. Deren Einfluss auf das
 wasser und also auf die Berechnung des Gehaltes an $SbCl_3$ und HCl
 100 Mol. Wasser ist groß; um so größer, je nachdem die

Menge Wasser geringer und also die Konzentration der analysierten Lösung größer ist. Bei konzentrierten Lösungen, wie sie in Tabelle IV (Seite 302) unter Nr. 9 bis 20 vorkommen, kann Menge HCl und SbCl₃ wohl 1—2 Mol. zu wenig oder zu viel tragen auf 100 Mol. Wasser.¹

¹ Der Einfluss eines Fehlers im Atomgehalte auf den Gehalt an Chlorwasserstoff, auf 100 Mol. Wasser (Einheit: 1 mg-Mol.) wird dargestellt durch die Formel

$$\frac{dy}{da} = \frac{-\frac{A - (a + b)}{18} \times \frac{3}{120} \times 100 + \left\{ \frac{b - \frac{3a}{120} \times 35.4}{35.4} \times 100 \right\} \frac{1}{18}}{\left(\frac{A - (a + b)}{18} \right)^2}$$

y = Mol. ClH auf 100 Mol. H₂O.

A = Gewicht der Lösung.

a = Gewicht des Antimons.

C = Gewicht des Chlors.

Dieselbe Formel gilt für $\frac{dx}{dC}$, wenn x bedeutet die Zahl der At- Sb auf 100 Mol. Wasser.

Man sieht aus der Formel, dass, wie kleiner der Nenner, also die Zahl der mg-Mol. Wasser $\left(\frac{A - (a + b)}{18} \right)$ in der Lösung ist, um so größer der Einfluss des Fehlers auf die Chlorbestimmung ($= dy$) ist. Da die Probeanalysten gelehrt hatten, dass die Fehler wohl $\frac{1}{10}$ mg-At. betragen konnten, habe ich den Einfluss davon für verschiedene Mengen Wasser berechnet.

Ein Versuch hatte ergeben bei einer Menge Wasser von ungefähr 20 mg-Mol. Wasser in der analysierten Menge Flüssigkeit:

61.3 mg-At. Sb
6.5 mg-Mol. HCl } auf 100 mg-Mol. Wasser.

Die Berechnung, wie diese Zahlen werden, wenn man annimmt, dass die Fehler $\frac{1}{10}$ mg-At. zu viel oder zu wenig im Sb- oder im Cl-Gehalt betragen, oder in beiden, ergibt, dass das Ergebnis der Analyse in diesen Fällen zu hoch (+) oder zu niedrig (-) ist:

Nr.	Für einen Fehler von	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Bemerkung
1	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu viel	+2.3	-1.3 ^s	Die Atome und Moleküle sind mg-At. und mg-Mol.
2	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu wenig	-2.8	+1.4	
3	$\frac{1}{10}$ At. Cl zu viel	+2.5	+0.7 ⁶	
4	$\frac{1}{10}$ At. Cl zu wenig	-0.6	-0.6	
5	$\frac{1}{10}$ At. zu viel von beiden	+3.0	-0.7 ⁴	
6	$\frac{1}{10}$ At. zu wenig v. beiden	-1.6	+0.6	
7	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu viel und $\frac{1}{10}$ At. Cl zu wenig	+1.4	-2.2	
8	$\frac{1}{10}$ At. Sb zu wenig und $\frac{1}{10}$ At. Cl zu viel	-0.2	+1.8	

1. Die Einwirkung von Wasser auf SbCl_3 . Ein neues Oxychlorür.

Wie auf S. 279 erwähnt, löst sich das SbCl_3 in geringen Mengen Wasser ohne Abscheidung von SbOCl . Es zerfließt dann auch an Luft, zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, und bei Zunahme des gezogenen Wasserdampfes bildet sich ein kolloidaler Niederschlag, der bilden sich Krystalle.

Diese Bildung ist abhängig von der Menge Wasser und der Temperatur. Bei Zimmertemperatur kann die Menge Wasser steigen $\pm 4\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. SbCl_3 , bevor die Opalisation gleich anfängt. Der Übergang des Kolloids in Krystalle geschieht allmählich und dauert eine um so längere Zeit in Anspruch, je nachdem die Menge Wasser größer ist.

$T \pm 15^\circ$	Abscheidung des Kolloids	Bildung der Krystalle
Sättigte Lösung $\text{SbCl}_3 + 1.38\text{H}_2\text{O}$	Keine	Nach einig. Wochen fängt die Absetzung von Krystallen an
$\text{SbCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Nach 2 Tagen	Nach 8 Tagen ist der Niederschlag ganz krystallinisch
$\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Nach $\frac{1}{2}$ Stunde	Nach 2 Wochen ist der Niederschlag ganz krystallinisch
$\text{SbCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	Die Opalisation fängt gleich an. Nach einigen Minut. ein kolloidaler Niederschlag der nach ± 1 Stde. abgesetzt ist.	Nach ± 6 Wochen ist d. Niederschlag ganz krystallinisch
$\text{SbCl}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	Gleich ein kolloidaler Niederschlag	Nach ± 10 Wochen ist d. Niederschlag ganz krystallinisch

Die Fehler in den gefundenen Konzentrationen können also sehr groß sein: 0.6 bis ± 3 At. Sb und 0.6 bis 2.2 Mol. HCl. Beträgt die Menge Wasser 18 Mol., wie in verschiedenen Analysen der Fall war, dann ist der Einfluß geringer. Bei einer Analyse, welche ergab:

$$\left. \begin{array}{l} \text{At. Sb} \quad 10 \\ \text{Mol. HCl} \quad 2.83 \\ \text{Mol. H}_2\text{O} \quad 33.3 \end{array} \right\} \text{Also auf 100 Mol. H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ At. Sb} \\ 8.5 \text{ Mol. HCl,} \end{array} \right.$$

rechnet sich, daß, unter denselben Annahmen, in den äußersten Fällen Gehalt an HCl 0.8 Mol. zu hoch, oder 0.7 Mol. zu niedrig gefunden ist. In den Versuchen die Menge, 50 bis 100 Mol. betrug, kann ein Fehler $\frac{1}{10}$ mg-At. Sb oder Cl nur einen Fehler von < 0.5 Mol. HCl in der Zusammensetzung der Lösung zur Folge haben.

Bei $4\text{H}_2\text{O}$ ist ungefähr die Grenze, wo der kolloidale Niederschlag, der beim Vermischen zuerst entsteht, durch Umschütteln wieder verschwindet. In den ersten 5 Minuten fängt die Opalesation an und ist nach 10' schon stärker geworden. Nach 30' ist die Flüssigkeit ganz trübe, nach 45' ist schon ein Niederschlag da, welcher nach $1\frac{1}{2}$ Stunden abgesetzt ist, so daß die Lösung sich geklärt hat.

Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Zersetzung durch Wasser, denn wenn ein Mol. SbCl_3 mit 4 Mol. H_2O vermischt wird bei 15° und danach auf 50° erwärmt, so ist nach 10' die Trübung schon stark und nach 50' der Niederschlag schon abgesetzt. Hat die Vermischung bei 50° statt, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr vollständig und ist schon ganz abgesetzt nach 25'. Auch der Übergang des kolloidalen Niederschlages in Krystalle wird durch die Temperatur beschleunigt. In vier Tagen war der durch $2\text{H}_2\text{O}$ hervorgebrachte Niederschlag, bei 50° , ganz krystallinisch geworden. Die klaren Lösungen von SbCl_3 in Aq. stellen also ein labileres Gleichgewicht dar, als wenn das Oxychlorür sich daraus abgesetzt hat.

Bei welchen Verhältnissen zwischen SbCl_3 und H_2O sich SbOCl oder $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$ absetzt, ist durch SABANEJEW schon beschrieben (S. 279). Jedoch bei der Bestimmung der Isotherme von 20° wurde für die sehr konzentrierten Lösungen eine Zusammensetzung erhalten, die mit der Bildung von SbOCl nicht stimmte, wenn die Menge Wasser weniger als 3 oder als $2\frac{1}{2}$ Mol. betrug. Es drang sich die Hypothese auf, daß in diesem Falle eine krystallinische Verbindung von SbCl_3 mit SbOCl entstand und sich absetzte. Nun hatte HERT HUBER NOODT bemerkt, daß bei diesen konzentrierten Lösungen die Krystalle eine etwas andere Form besaßen, daß sie mit der Mutterlauge ($8\text{H}_2\text{O}$) kein Gleichgewicht machten, und (von der Mutterlauge befreit) für Wasser empfindlicher waren als SbOCl . Eine genaue Untersuchung lehrte das folgende:

Krystalle von SbOCl . Aus Lösungen von 8, 4, $3\text{H}_2\text{O}$ entstehen pseudorhomboëdrische Krystalle (Fig. I D), zweiachsig, mit einem zentrischen Achsenbild und einem Auslösungswinkel von $42^\circ 30'$, und einem Brechungsindex, der höher ist als von einer Lösung von Schwefel in Methylenjodür. Die Analyse dieser Krystalle

¹ Im folgenden benenne ich zur Abkürzung die Mutterlauge der Mischungen von 8, 4, 2, 1.4 Mol. H_2O mit 1 Mol. SbCl_3 mit den Zahlen: 8, 4, 2 und gesättigt.

haben, nachdem der erst entstandene kolloidale Niederschlag vollkommen kristallinisch geworden war. Sie wurden abfiltriert, ausgereift und auf einem porösen Stein im Exsikkator über Schwefelre getrocknet.

1. Aus SbCl_3 und $8\text{H}_2\text{O}$ entstanden:

274 mg ergaben 69% Sb (HUBER NOODT)

302 „ „ 69.3% „ „

2. Aus SbCl_3 und $4\text{H}_2\text{O}$ entstanden:

268 mg ergaben 70% Sb (H. N.)

312 „ „ 68% „ „

Die Krystalle waren also SbOCl , das 70% Sb enthält. Sowohl makroskopisch als mikroskopisch wurden sie durch Wasser während 10 Tagen nicht angegriffen, am dritten Tage waren sie zerfallen.

In verdünnter Salzsäure ($1/10$) lösten sich die kleinen Krystalle (unter dem Mikr.) bald, die größeren langsam, so daß sie nach einer Woche noch nicht ganz gelöst waren.

Krystalle aus den konzentrierten Lösungen. Verdünnung von SbOCl mit SbCl_3 . Aus den Lösungen $2\text{H}_2\text{O}$ und $1.38\text{H}_2\text{O}$ (die gesättigte) entstanden, unterscheiden sich diese von den vorigen, indem sie Säulen bilden mit zwei scharfen Spitzen (Fig. II). Sie zeigen kein zentrisches Achsenbild; der Auslöschungswinkel beträgt $39^\circ 50'$.¹ Zur Abkürzung nenne ich dieselben Krystalle X.

1. Versuch. Zuerst wurde eine Menge von 1.430 g Krystalle analysiert, welche sich aus einer gesättigten Lösung abgesetzt hatten und $1\frac{1}{2}$ Jahr alt waren. (MEERBURG.) Sie wurden zwischen Filtrierpapier geprefst und soviel wie möglich von Mutterlauge befreit.

Tabelle I.

	Gefunden in %	I Berechnet für (SbOCl) ¹ . SbCl_3	II Berechnet für (SbOCl). SbCl_3	III Berechnet für (SbOCl) ¹⁺⁶ . SbCl_3
Sb	62.0	63.24	60.36	62.3
Cl	32.2	31.14	35.64	32.57
O	5.8	5.62	4.0	5.12
	100.0	100.0	100.0	100.0

¹ Sie differieren also fast 3° mit den vorigen. Diese Werte sind Mittelwerte aus zwei Reihen von 20 Beobachtungen. Die Summen der beiden Reihen differieren für die Krystalle von SbOCl (welche analysiert sind) $1\frac{1}{2}^\circ$, für die anderen Krystalle 1° . (H. N.)

Die Analysezahlen stehen näher bei der Formel von 2 Mol. SbOCl auf 1 Mol. SbCl_3 und entsprechen ungefähr der dritten Berechnung: 1.6 Mol. SbOCl auf 1 Mol. SbCl_3 . Da noch eine kleine Menge Mutterlauge zwischen den Krystallen eingeschlossen gewesen sein kann und eine hohe Genauigkeit nicht zu erwarten ist, so ist die erste Formel die wahrscheinlichste.

Auch wurde die Lösung sowohl wie die daraus abgesetzten Krystalle mit anhängender Mutterlauge analysiert. Aus diesen zwei Analysen wurde nach der von SCHREINEMAKERS angegebenen graphischen Methode¹ die Zusammensetzung der Krystalle abgeleitet.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 81. Schon angewandt von RUTTEN bei seiner Untersuchung über das System (Bi_2O_3 , N_2O_5 , H_2O). *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1902), 352.

In unserem Fall diente dazu ein Viereck (Fig. IV), dessen Seiten in 100 Tle. verteilt sind. Die Eckpunkte A, B, C, D stellen vor: A 100 Mol. $(\text{H}_2\text{O})^3$, B 100 Mol. $(\text{HCl})^6$, C 100 Mol. $(\text{SbCl}_3)^3$, D 100 Mol. Sb_2O_3 in Übereinstimmung mit der Formel:



Die Punkte auf der Seite AB stellen also vor: alle Gemische von Mol. $(\text{H}_2\text{O})^3$ und $(\text{HCl})^6$, BC alle Gemische von Mol. $(\text{HCl})^6$ und $(\text{SbCl}_3)^3$, u. a. w. für CD und DA ; die Punkte im Dreieck ABC alle Gemische von $(\text{H}_2\text{O})^3$, $(\text{HCl})^6$ und $(\text{SbCl}_3)^3$; die Punkte im Dreieck CDA alle Gemische von $(\text{SbCl}_3)^3$, Sb_2O_3 , $(\text{H}_2\text{O})^3$; die Diagonale AC alle Gemische von $(\text{SbCl}_3)^3$ und $(\text{H}_2\text{O})^3$. Die Summe der Mol. in jedem Punkte beträgt 100.

Auf der Seite CD hat der Punkt E die Zusammensetzung von SbOCl , der Punkt F die Zusammensetzung des zweiten Oxychlorürs $(\text{SbOCl})^2\text{Sb}_2\text{O}_3$. Verbindungen oder Gemische von SbOCl und SbCl_3 entsprechen Punkten zwischen C und E ; Gemische von SbOCl mit Sb_2O_3 entsprechen Punkten zwischen E und D .

Zuerst wurde die Lösung analysiert, und die erhaltenen Zahlen von Sb und Cl als $(\text{SbCl}_3)^3$, $(\text{HCl})^6$ und $(\text{H}_2\text{O})^3$ auf eine Summe von 100 Mol. berechnet. Diese drei Werte ergaben als Ordinate einen Punkt a im Dreieck ABC . Die Analysezahlen der Krystalle mit anhängender Mutterlauge konnten nicht auf den Gehalt an 1° fester Phase, 2° gelöstem SbCl_3 und HCl , und 3° Wasser berechnet werden, weil es unbekannt war, wie groß die Menge Mutterlauge bei den Krystallen war. Jedoch diese Kenntnis war entbehrlich, um den Punkt im Dreiecke zu finden, welcher dem analysierten Komplex von Krystallen mit Mutterlauge entsprach. Im allgemeinen: wenn die Analyse dieses Komplexes mehr Cl ergibt, als zur Formel SbCl_3 nötig, dann entspricht die Zusammensetzung des Komplexes einem Punkt im Dreieck ABC ; wenn sie aber (wie wohl immer der Fall sein wird) weniger Cl ergibt, so entspricht die Zusammensetzung einem Punkte im Dreiecke CDA . Wir brauchen also die gefundene Menge Sb und Cl nur auf $(\text{SbCl}_3)^3$ und auf Sb_2O_3 zu berechnen, und die Summe dieser Mengen von dem Gewicht des analysierten Komplexes ab-

2. Versuch. 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. SbCl_3 . Analyse der Lösung und der Krystalle nach 7 Wochen. (M.)

3. Versuch. Gesättigte Lösung von SbCl_3 . Analyse nach 1 Jahr. (M.)

Die Krystalle in beiden Versuchen zeigten die Form von X unter dem Mikroskop. Die Zusammensetzung der Lösung und des Komplexes von Krystallen mit etwas Lösung wird graphisch in Fig. IV vorgestellt durch die Punkte a und b (Versuch 2), a' und b' (Versuch 3); die Schnittpunkte der durch a und b , oder durch a' und b' gezogenen Gerade mit der Seite CD , c und c' , geben die Zusammensetzung der Krystalle oder feste Phase an. Diese Punkte entsprechen:

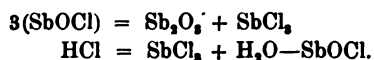
1. $(\text{SbOCl})^{1.04}.\text{SbCl}_3$, 2. $(\text{SbOCl})^{0.94}.\text{SbCl}_3$,

also den Formeln: 2 und 1 Mol. SbOCl auf 1 Mol. SbCl_3 .

Obgleich die Formel $(\text{SbOCl})^2.\text{SbCl}_3$ nicht unwahrscheinlich ist nach den Analysen der Versuche 1 und 2, so weist Versuch 3 auf $\text{SbOCl}.\text{SbCl}_3$. Die Zusammensetzung von X bleibt also noch ungewiss, obgleich es feststeht, daß X eine Verbindung von SbOCl mit SbCl_3 darstellt. Kann diese Verbindung sich in verschiedenen festen Verhältnissen oder können sich Mischkrystalle bilden? Eine viel ausführlichere Untersuchung ist nötig, um diese Frage zu lösen, und diese wird sehr beschwerlich sein, weil das Erreichen des Gleichgewichts noch so viel Unsicherheit darbietet, weil die Krystalle sich so langsam bilden, und wegen der hohen Genauigkeit der Analysen, die erheischt wird. Einige neue Versuche darüber, die wir im Gange gestellt haben, werden wir erst später mitteilen können.

Eigenschaften und Bildung der Krystalle von X . Sie sind für Wasser empfindlicher als SbOCl . Unter dem Mikroskope mit einer kleinen Menge Wasser zusammengebracht, wurden sie

zuziehen, um das Wasser $(\text{H}_2\text{O})^3$ zu berechnen. Mit diesen Ordinaten wird im Dreieck $CD A$ der Punkt b konstruiert, welcher der Zusammensetzung des Komplexes ganz entspricht. Denn wenn auch kein Sb_2O_3 , sondern SbOCl in den Krystallen und HCl in der Lösung anwesend ist, so können diese als Sb_2O_3 und SbCl_3 berechnet werden. Denn:



Zieht man nun eine Gerade durch die Punkte a und b , so muß diese die Seite CD in einem Punkte c schneiden, welcher der Zusammensetzung der festen Phase entspricht. Der Punkt c wird also ausgemessen, und dessen Gehalt an $(\text{SbCl}_3)^2$ und Sb_2O_3 umgerechnet auf SbOCl und SbCl_3 .



nach einigen Stunden merkbar angegriffen. Unter eine dünne Schicht Wasser gestellt und von der Luft abgeschlossen, waren sie am nächsten Tage zersetzt. Dies wurde wiederholt beobachtet bei aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Krystallen. Was am wichtigsten scheint, ist, daß sie durch die Mutterlauge von $8\text{H}_2\text{O}$ angegriffen wurden, wie unter dem Mikroskop wiederholt beobachtet ist. Die Lösung also, welche mit SbOCl in Gleichgewicht gekommen, war mit der Verbindung X nicht im Gleichgewicht, sondern zersetzte dieselbe. Nach einer halben Stunde waren die Krystalle merkbar kleiner geworden und die Form geändert, insofern als die Spitzen verschwanden. Nach drei Stunden waren alle Krystalle in SbOCl -Krystalle umgesetzt, insoweit sich das aus ihrer Form ableiten ließ.

Nun war wiederholt beobachtet, daß, wenn SbOCl und SbCl_3 als feste Phasen in eine gesättigte Lösung gebracht wurden, die Menge Krystalle von SbCl_3 allmählich, und zwar makroskopisch, abnahm. Die mikroskopische Beobachtung ergab dann X -Krystalle, die sich also aus SbOCl und SbCl_3 gebildet haben.¹ Für diese Umwandlung ist eine lange Zeit nötig.

Auch wenn Krystalle von SbOCl in eine gesättigte Lösung gesät sind, findet man diese nach einigen Wochen in die X -Form übergegangen und noch vermehrt, indem sich eine neue Menge aus der Lösung abgesetzt hat.

Es wurde wiederholt versucht, ob diese Absetzung von X durch das Einsäen beschleunigt wird, doch wurde davon nichts bemerkt.

Mit diesen Ergebnissen stimmen die folgenden mikroskopischen Beobachtungen von Krystallen von SbCl_3 , von SbOCl und X , und von Mutterlauge, welche der Luft ausgesetzt oder über Schwefelsäure gestellt wurden.

Gesättigte Lösung über Schwefelsäure. SbCl_3 krystallisierte wieder aus. Nach 3 Tagen war kein Chlorwasserstoffgas im Exsikkator bemerkbar. Wurde nach einigen Tagen der Exsikkator noch zweimal geöffnet, so war das erste Mal eine Spur, das zweite Mal eine geringe Menge HCl bemerkbar, was wahrscheinlich dem Eintritt der feuchten Luft zuzuschreiben war. Die gesättigte Lösung von SbCl_3 verdampft also bei $\pm 15^\circ$, ohne daß HCl frei wird und entweicht. Dies ist dagegen der Fall bei der:

¹ Die Veränderung von SbOCl war makroskopisch nicht zu beobachten. Die Krystalle sind zu wenig verschieden.

Mutterlauge ($8\text{H}_2\text{O}$) über Schwefelsäure. Der Exsikkator füllt sich mit HCl -Gas, je nachdem die Flüssigkeit verdampft, und nach einigen Tagen bleibt eine trockene Masse, die unter dem Mikroskop Krystalle von SbCl_3 zeigt; Krystalle von SbOCl oder von X konnten dabei nicht gut unterschieden werden, obgleich sie sich in der Masse vorfinden mußten.

Gesättigte Lösung an der Luft. Wenn diese bereitet oder durch Zerfließen von Krystallen an der Luft entstanden ist, und dann unter dem Mikroskop beobachtet wird, so wird zuerst noch mehr Wasser aus der Luft angezogen. Oft entsteht am Rande des Tropfens ein mehr oder weniger amorpher Niederschlag. In der Mitte entstehen in der ersten Stunde zuerst einzelne kleine reguläre Krystalle (Fig. III, Oktaëder, Tetraëder, Rhombendodekaëder, hexagonale Platten).¹ Allmählich entstehen daneben höchst kleine Stäbchen, welche wachsen (Fig. I A), so daß nach zwei Stunden das Feld mit Säulchen erfüllt ist (Fig. I B). Die regelmäßigen Krystallformen sind dann größtenteils verschwunden. Am Tage nachher sind die Säulchen weiter gewachsen zu den Rhomben von SbOCl (Fig. 1 C). Bisweilen bleiben einzelne Oktaëder noch sichtbar. Nach 1—2 Tagen ist der Tropfen eingetrocknet. Die Mutterlauge von $2\text{H}_2\text{O}$ zeigte ganz dieselben Erscheinungen.

Diese Beobachtungen unter dem Mikroskop sind wiederholt gemacht worden.

Wie dieselben lehren, ist die durch das angezogene Wasser aus SbCl_3 entstandene verdünnte Salzsäure an der Luft verdampft, zu gleicher Zeit als das Wasser, und dabei alles SbCl_3 in SbOCl umgewandelt, so daß eine trockene Masse zurückbleibt.

Die Bildung von X scheint nicht oder nur in dickeren Schichten auf dem Objektgläschen sichtbar zu werden, weil die Wasseranziehung so schnell vor sich geht. Bei einer (wiederholten) Beobachtung in einer dickeren Schicht wurden nach $\frac{1}{4}$ Stunde einige Krystalle von X (Fig. II) beobachtet,² jedoch die meisten waren nach 4 Stunden verschwunden oder hatten ihre Spitzen verloren, indem nur SbOCl zur Ansicht kam, ganz auf dieselbe Weise wie oben beschrieben

¹ Diese regelmäßigen Krystalle sind wahrscheinlich durch eine Ursache von außen entstanden, und also kein Oxychlorür. Wir verweisen dafür nach Seite 296.

² Auch einige oktaëdrische Formen bildeten sich, die später teilweise verschwanden, indem die nach einiger Zeit übrigbleibenden unter den Säulchen schwer zu finden waren: sie wurden jedoch am Tage nachher noch erkannt.

(Fig. I A B C). Einen Tag später waren noch nicht alle X-Krystalle in SbOCl übergegangen, nach zwei Tagen wohl; erst nach drei Tagen war der Tropfen ganz eingetrocknet und nur die ausgewachsene Krystalle von SbOCl übrig (Fig. I C).¹

Aus allen diesen Beobachtungen folgt:

1. Dafs aus den konzentrierten Lösungen von SbCl₃ in Wasser (1 Mol. SbCl₃ auf ± 2 —1,4 Mol. H₂O) sich bei $\pm 15^\circ$ nach längerer Zeit eine krystallinische Verbindung von SbCl₃ mit SbOCl absetzt. Das Verhältnis dieser beiden Bestandteile ist noch nicht gewifs.

2. Dafs SbOCl sich in einer gesättigten Lösung von SbCl₃ in diese Verbindung umsetzt, umsomehr, als festes SbCl₃ und SbOCl in dieser Lösung zusammen sind.

3. Dafs diese Verbindung in verdünnteren Lösungen in SbOCl übergeht. Aus Lösungen von SbCl₃ in mehr als $\pm 2\frac{1}{2}$ Mol. H₂O wird SbOCl abgesetzt, zuerst als amorpher kolloidaler Niederschlag, welcher um so langsamer krystallinisch wird, je nachdem die Lösung verdünnter ist.

4. Dafs aus den gesättigten und sehr konzentrierten Lösungen von SbCl₃ sich zuerst einige regelmäfsige Krystalle absetzen, wenn diese Lösungen Wasser aus der Luft anziehen, oder wenn reines SbCl₃ an der Luft zerfließt; diese regelmäfsigen Krystalle werden im folgenden Paragraph besprochen.

§ 4. Die regelmäfsigen Krystalle.

Wir haben auf verschiedenen Wegen versucht, die Zusammensetzung derselben nachzuspüren. Es wäre möglich, dafs sie ein krystallinisches Hydrat von SbCl₃ wären;² es wäre auch möglich, dafs sie durch Ammoniak oder Salmiak aus der Luft entstanden wären. Denn 1. aus einer Lösung von 1 Mol. SbCl₃ und 2 Mol. NH₄Cl, und ebenso bei der Zumischung eines Tropfens Salmiaklösung zu den wässerigen Lösungen von SbCl₃, bekamen wir unter

¹ Aus einem Fläschchen mit gesättigter Lösung worin X abgesetzt war, und das einen Rifs bekommen hatte, worin Luft allmählich eindrang, wurde die Krystallmasse mit anhängender Mutterlauge unter dem Mikroskop beobachtet. Es zeigten sich einige Nadeln, Oktaëder, Krystalle von X, und von SbOCl. An der Luft verschwanden die drei ersten, und vermehrten sich die Krystalle von SbOCl und wuchsen.

² So bildet SnCl₄ mit Wasser Hydrate in vier Verhältnissen.

Dem Mikroskope Tetraëder und Oktaëder mit gelbem Schein,¹ 2. bei der Untersuchung des Systems (Fe_2Cl_6 , NH_4Cl , H_2O) haben BAKHUIS-BOOZEBOOM und MOHR² die Erfahrung gemacht, daß der Salmiak der Luft in einer Lösung von Fe_2Cl_6 eine Bildung von Krystallen $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)_2(\text{NH}_4\text{Cl})^1\cdot\text{H}_2\text{O}$ hervorrufen kann.³

Da die oktaëdrischen Krystalle nicht abzusondern und in genügender Menge zu bekommen waren, wurde erst versucht, ob sie in einer reineren Luft, als die des Laboratoriums, nicht entstünden. An zwei verschiedenen Tagen wurden im Garten Krystalle aus der Vorratflasche genommen, auf ein Objektgläschen gelegt, und dort, sobald sie zerflossen waren, unter dem Mikroskop beobachtet. Keine Oktaëder zeigten sich.

Einige reine Krystalle von SbCl_3 wurden gestellt:

1. im Garten, und dort unter dem Mikroskop beobachtet;
2. über ausgekochtem Wasser, in einem ammoniakfreien Exsikkator;
3. über Wasser, das auf 150 ccm einen Tropfen gewöhnlichen Ammoniak enthielt;
4. in einem abgeschlossenen Raume neben 1 Mol. Wasser (auf 1 Mol. SbCl_3).

In 1. und 2. wurden keine Oktaëder beobachtet; der Verlauf der Erscheinungen beim Trockenwerden der verflüssigten Krystalle war übrigens wie oben. In 3. war nach einer halben Stunde schon ein kolloidaler Niederschlag gebildet, und unter dem Mikroskop ent-

¹ DÉHERAIN hat durch Leiten von NH_3 über SbCl_3 schwarzes SbCl_3NH_3 und weißes (mit gelbem Schein) krystallinisches $\text{SbCl}_3\cdot 2\text{NH}_3$ erhalten. Aus dem ersten hat er durch HCl erhalten: $\text{SbCl}_3\text{NH}_4\text{Cl}$ in langen weißen Nadeln; aus dem zweiten: „un beau chlorosel jaune en lames hexagonales“.

JACQUELAIN und auch POGGIALE hat aus einer Lösung von SbCl_3 in Salmiaklösung durch langsames Eindampfen erhalten: „hexaèdres ou pyramides hexaèdres d'une régularité parfaite“ (DÉHERAIN, *Compt. rend.* 52 (1861), 735; POGGIALE, *Compt. rend.* 20 (1845), 1181).

Wir haben aus einer Lösung von 2 Mol. NH_4Cl und 1 Mol. SbCl_3 , über Schwefelsäure eingeengt, prächtige regelmässige Krystalle bekommen: Würfel, viel Tetraëder und andere reguläre Formen.

² Siehe die Beschreibung dieses höchst interessanten Falls: Gleichgewichtsstudien über das System: Wasser, Salmiak, Eisenchlorid von E. C. J. MOHR (1898). *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 206. 209 u. 211.

³ In einem Tropfen von 1 ccm braucht nur $\frac{0.05}{1000}$ mg Salmiak vorhanden zu sein, um Krystalle dieser Verbindung zu liefern. *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 211.

standen in der Flüssigkeit prächtige Oktaëder neben einigen Säulchen. Später erschienen auch an den Rändern des kolloidalen Niederschlages Gruppen von feinen Nadeln.¹ Der Ammoniak hatte sich natürlich mit der Salzsäure verbunden, welche bei der Bildung von SbOCl (im Exsikkator) freigeworden war.

Obgleich in diesem Fall die Oktaëder aus dem Salmiak entstanden sind, beweist solches noch nicht, daß die in den obigen Fällen beobachteten Krystalle es enthalten. Nur die Abwesenheit derselben im Falle 1 und 2 spricht dafür, umso mehr, weil Herr MEERBURG in der Ferienzeit zweimal keine oktaëdrische Krystalle im Laboratoriumszimmer beobachtet hat und wir dagegen an einem Tage, als mehrere Laboranten anwesend waren und qualitative Analysen machten (wobei Ammoniak benutzt wurde), eine schnelle und starke Bildung von oktaëdrischen Krystallformen unter dem Mikroskop beobachteten.

In Versuch 4 verflüssigte sich das SbCl_3 allmählich, indem es das Wasser anzog. Als das Wasser (1 Mol.) verdampft war, ergab es sich, daß keine neuen Krystalle entstanden waren, und also auch kein Hydrat von SbCl_3 mit 1 Mol. H_2O . Die Flüssigkeit zeigte danach unter dem Mikroskop alle oben beschriebenen Erscheinungen.

Wir haben also bis jetzt keinen Beweis gefunden, welcher der Hypothese widerspricht, daß die regelmässigen Krystalle ein Doppelsalz sind von SbCl_3 und H_4NCl .

§ 5. Die Lösungskurve von SbCl_3 in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

In dem System (SbCl_3 , H_2O) können wir die Salzsäure außer Betracht lassen, wenn es auch möglich ist, daß nicht alle Mol. SbCl_3 unzersetzt gelöst (mehr oder weniger ionisiert), sondern auch einige dissociiert zu SbOCl und 2HCl in Lösung sind. Von dem Zustande einer Substanz wie SbCl_3 in wässriger Lösung wissen wir nichts Genaues.

SbCl_3 ist hier die feste Phase; mit der Lösung und dem Dampf sind also zwei Komponenten in drei Phasen zusammen. Das System ist monovariant. Es bildet in der graphischen Vorstellung² eine

¹ DÉHERAIN beschreibt lange weisse Nadeln von der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, die aber sehr hygroskopisch sind.

² In einem dreieckigen gleichseitigen Prisma, auf die bekannte Weise. Die Tripelkurve liegt also auf der Seitenfläche des Prismas wo die Temperatur, SbCl_3 und H_2O die Koordinate sind.

Tripelkurve, die im Schmelzpunkt von SbCl_3 endet. Dieselbe ist abgebildet in Fig. IV; jedoch mit rechteckigen Koordinaten, indem die Summe von Wasser- und SbCl_3 -Mol. immer 100 beträgt.

Zur Bestimmung dieser Kurve wurde reines SbCl_3 (im Übermaß) in gut schließenden Flaschen mit Wasser geschüttelt, bei zehn Temperaturen zwischen 0° und 60° während 5 bis 6 Stunden. Die Temperatur wurde innerhalb $\frac{1}{4}^\circ$ konstant gehalten. Nach ungefähr 2 Stunden war die Sättigung schon erreicht. Bei einigen Versuchen (Nr. 3 und 6) wurde erst die Temperatur $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 35° gehalten und dann langsam bis 20° und 15° abgekühlt. In beiden Fällen wurde wieder derselbe Gehalt bekommen, als Nr. 2 bei 15° , und Nr. 4 und 5 bei 20° ergeben hatten. Zu den Versuchen Nr. 9—13 wurde der Inhalt desselben Fläschchens benutzt und jedesmal eine Menge Flüssigkeit zur Analyse auspipettiert. Zwischen den aufeinanderfolgenden Versuchen kühlte sich die Flüssigkeit immer wieder zu $\pm 15^\circ$ ab.

Die analysierten Mengen betragen zwischen 2 und 3 g. Die Pipette, worin die zu analysierende Flüssigkeit aufgesogen wurde, war vorher auf die Temperatur des Versuches erwärmt.

Tabelle II. (MEERBURG.)

Folge- nummer	Tempe- ratur in $^\circ$	In 100 Mol. Wasser gelöst Mol. SbCl_3	1 Mol. SbCl_3 löslich in Mol. Wasser	100 Teile SbCl_3 löslich in Teilen Wasser
1	0	47.9	2.09	16.6
2	15	{ 65.2	1.53 ⁴	12.3
3		{ 64.7	1.54 ⁶	
4		{ 72.1	1.38	
5		{ 72.8	1.37	
6	20	{ 74.1 ¹		10.9 ⁶
7	25	78.6	1.27	10.1
8	30	84.9	1.18	9.4
9	35	91.6	1.09	8.7
10	40	108.8	0.92	7.3
11	50	{ 152.2	0.65	5.2
12		{ 152.9	0.66	
13	60	360.4	0.28	2.2 ³
14	72	∞	0	0

¹ In diesem Versuche ist das Antimon bestimmt, in den übrigen das Chlor.

Die Figur zeigt, daß die bestimmten Punkte 1—14 eine stetige Kurve bilden. Die Lösung, welche mit der festen Phase SbCl_3 in Berührung ist, kann erhitzt und wieder abgekühlt werden, ohne daß eine übersättigte Lösung entsteht und SbOCl sich absetzt. Es kristallisiert wieder SbCl_3 heraus.

§ 6. Die Isothermen bei 20° und 50° mit $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{SbOCl})^2$ als feste Phase.

Zwei Isothermen, bei 15° und bei 50° , sind schon von LE CHATELIER¹ bestimmt. Ich habe seine Zahlen umgerechnet in Mol. auf 100 Mol. Wasser. Er behandelte SbCl_3 mit verschiedenen Mengen Wasser und analysirte die Lösungen von 15° erst nach drei Monaten, die von 50° nach acht Tagen, wobei die Flaschen sehr oft geschüttelt wurden.

Tabelle III.

Auf 100 Mol. Wasser gelöst.

Folge- nummer der Versuche	15°		Folge- nummer der Versuche	50°	
	Mol. SbCl_3	Mol. HCl		Mol. SbCl_3	Mol. HCl
1	0.0009	0.42 ⁵	5	0.0008	0.18
2	0.0015	0.46	6	0.008	1.58
3	0.0029	2.0	7	0.012	2.00
4	0.0167	2.76	8	0.046	2.76
Bei der folgenden Konzentration ist schon SbOCl die feste Phase.					
5	0.080	3.66	9	0.172	3.35

Zwischen den Punkten 4 und 5 und den Punkten 8 und 9 müssen also die zwei Quadrupelpunkte (für 15° und 50°) liegen, wo die zwei festen Phasen $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ und SbOCl mit derselben Lösung in Gleichgewicht bestehen können, und zwar bei 15° zwischen dem Gehalt von ungefähr 2.8 und 3.6 Mol. HCl auf 100 Mol. Wasser; bei 50° zwischen 2.8 und 3.3 Mol.

Bei der graphischen Vorstellung mit rechtwinkligen Koordinaten (SbCl_3 als Abszisse, HCl als Ordinate) steigt die Isotherme stärker bei 15° als bei 50° . Bei Zunahme der Temperatur nimmt also

¹ *Compt. rend.* 100 (1885), 737.

der Gehalt an HCl ab für denselben Gehalt an SbCl_3 , im Gleichgewicht mit der festen Phase $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$. Stellt man die beiden Isothermenflächen im Raume auf, mit der Temperatur als dritte rechtwinklige Ordinate, und verbindet man die beiden Isothermen durch eine Fläche (welche also eine gebogene Tripelfläche wird), dann sieht man, daß diese Tripelfläche (welche durch die Isothermen bei den Temperaturen zwischen 15° und 50° gebildet wird) mit steigender Temperatur herabfällt. In dieser Fläche liegen die zwei Quadrupelpunkte, durch welche die Quadrupelkurve gezogen werden kann. Diese hat nur eine schwache Neigung.

§ 7. Die Isothermen bei 20° mit SbOCl und mit der Verbindung (X) von SbOCl und SbCl_3 als feste Phasen.

Der Zweig der Isotherme, wo SbOCl die feste Phase ist, fängt (allerdings in ihrem stabilen Teil) bei dem im vorigen Abschnitte erwähnten Quadrupelpunkt an. Er endet in einem Quadrupelpunkt, wo X auftritt als feste Phase, und ein neuer Zweig der Isotherme anfängt. Dieser endet in einem Quadrupelpunkt, wo die feste Phase SbCl_3 auftritt (Fig. V).

Zur Bestimmung von Punkten auf diesen Kurven wurden Lösungen bereitet von 1 Mol. SbCl_3 in 8, 4, 3, $2\frac{1}{2}$, 2 Mol. H_2O , und eine gesättigte Lösung ($1.38 \text{ H}_2\text{O}$). Die Lösungen wurden nicht analysiert, bevor der entstandene kolloidale Niederschlag sich ganz in Krystalle umgesetzt hatte, und (falls die Lösung im Anfang klar war) bevor der sich bildende krystallinische Absatz nicht mehr zunahm. Dazu waren Wochen bis Monate nötig. Da die Versuchsfäschchen über Nacht die Temperatur der Umgebung annahmen, wurden sie vor der Analyse noch einige Stunden auf 20° gehalten.

Bei einigen Versuchen wurden die Lösungen bereitet durch Behandlung von SbOCl -Krystallen mit einer Lösung von SbCl_3 in Salzsäure, solcherweise, daß SbOCl im Übermaße blieb.¹ Das Gleichgewicht stellte sich dann bald ein. Die Zahlen dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle IV kursiv gedruckt.

Lösungen mit mehr als $8\text{H}_2\text{O}$ wurden nicht bereitet, weil diese Versuche schon von LE CHATELIER gemacht waren.

¹ Die Stärke der Salzsäure wurde so gewählt, und so viel SbCl_3 zugesetzt, daß der beabsichtigte Gehalt an HCl und SbCl_3 nahe erreicht wurde. Nur wenig SbOCl brauchte dann noch gelöst zu werden, um Gleichgewicht zu erhalten, indem doch SbOCl als feste Phase übrig blieb.

Tabelle IV.

M. = MEERBURG. H. N. = HUBER NOODT.

Folgenummer	In 100 Mol. H ₂ O gelöst SbOCl als feste Phase				Analy- siert nach einer Zeit von	Erhalten aus 1 Mol. SbCl ₃ auf Mol. H ₂ O	Mikrosk. Beobachtung der festen Phase	8
	1	2	3	4				
	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbOCl	Mol. HCl				
LE CHATELIER bei 15°								
1	0.08	3.66						
2	0.27	4.40						
3	0.89	4.78						
4	2.56	4.85						
5	4.75	5.20						
6	6.68	5.24						
M. bei 20°		H. N. bei 20° ²						
7	8.7	7.2			8 Mon.	8 H ₂ O	} Krystalle von SbOCl	
7'	8.6	7.5			1 Jahr			
7''			9.8	6.9	1 1/2 Mon.			
8			16.1	7.9	2 Tage			
9	19.6	8.0			1 1/2 Mon.	} 4 H ₂ O	} Krystalle von SbOCl	
9'	19.8	8.9			1 1/2 Mon.			
10			{ 21.7	{ 7.4	1 Mon.			
11			{ 21.7	{ 7.4	1 Mon.			
12			25	8.8	1 1/2 Jahr	3 H ₂ O	n. b. ¹	
			28.0	8.6	4 Tage		"	
(SbOCl) _x ·(SbCl ₃) _y als feste Phase								
12'			32.0	7.9	10 Tage		n. b.	
13			35.8	7.9 ⁵	1 Mon.	2 1/2 H ₂ O	"	
14	37.5	8.7			1 Mon.	2 H ₂ O	"	
15	44.0	6.8			7 Woch.	2 H ₂ O	Kryst. v. X	
16			59.5	6.4	3 Tage			
17			61.0	6.5	19 Tage	1.5 H ₂ O		
18	63.7	6.2			1 Mon.	} Gesättigte Lösung 1.88 Mol. H ₂ O	} " " " "	
18'			62.7	4.4	2 Mon.			
18''	69.1	5.6			8 Mon.			
19	66.1	4.6			1 Jahr			
19'	69.8	5.3			8 Mon.		"	
SbCl ₃ und (SbOCl) _x ·(SbCl ₃) _y als feste Phasen								
20	69.3	4.3			8 Mon.	Gesätt. Lsg. mit Kryst. v. X u. SbCl ₃	} Krystalle von SbCl ₃ u. Kryst. X	
20'	69.3	3.6			3 T. später	Noch mehr Krystalle v. SbCl ₃ zuge- fügt		

¹ n. b. = nicht beobachtet, weil damals die Krystallform von X noch nicht bekannt war.

² Die Bestimmungen des Herrn HUBER NOODT datieren aus dem Anfang der Untersuchung; die Analysen 7'' und 10 haben gewifs einen zu niedrigen Chlorgehalt ergeben. Ob 12 und 12⁵ zu der festen Phase SbOCl oder (SbOCl)_x·(SbOCl)_y gehören, ist unsicher. Sie liegen wahrscheinlich ganz in der Nähe des Quadrupelpunktes B.

176

Bei den konzentrierten Lösungen ergab es sich, wie oben schon mitgeteilt, daß die Verbindung X die feste Phase war. Fig. V enthält die Kurven AB und BC , welche den Bestimmungen der Tab. IV S. 302 entsprechen. Die nähere Betrachtung derselben folgt S. 304.

Für den Isothermenzweig bei 50° mit $SbOCl$ als feste Phase hat LE CHATELIER drei Bestimmungen gemacht. Es ergibt sich heraus, daß die Löslichkeit von $SbCl_3$ mit der Temperatur zunimmt, es heißt, daß geringere Mengen HCl im stande sind, dieselbe Menge $SbCl_3$ in Lösung zu halten. Wir haben diesen Zweig noch nicht weiter verfolgt.

In 100 Mol. Wasser löslich:

Nr.	Mol. $SbCl_3$	Mol. HCl
1	0.172	3.35
2	0.396	3.82
3	2.640	4.24

Bei 15° fand LE CHATELIER 2.56 Mol. $SbCl_3$, gelöst in 100 Mol. Wasser und 4.85 Mol. HCl .

§ 8. Die Isotherme bei 20° mit $SbCl_3$ als feste Phase.

Eine gewogene Menge Salzsäure verschiedener Stärke, deren Gehalt an ClH genau bestimmt war (als Chlorsilber), wurde mit einem Übermaß von $SbCl_3$ in einem konstanten Wasserbade bei 20° während 4—5 Stunden behandelt, und danach von neuem abgetrennt. Das Gewicht war unverändert; also war keine Salzsäure zugegeben. Ein gewogener Teil der Lösung wurde analysiert.

Da die Salzsäure und das Wasser dasselbe Verhältnis behalten, so konnte dieses als bekannt in Rechnung gebracht werden, und aus dem gefundenen Chlorgehalt, nach Abzug des Chlors der Salzsäure, der Gehalt an $SbCl_3$ auf 100 Mol. H_2O berechnet werden. Auf diese Weise wurde für die Zusammensetzung der Lösungen Tabelle V erhalten, und als Mittel aus dieser und noch zwei anderen Berechnungsweisen¹ (A, B, C) die folgenden Werte abgeleitet:

¹ Da die Chlorbestimmung als die genaueste betrachtet werden darf, so wurde diese Berechnung (A) zwei anderen Berechnungsweisen vorgezogen. Bei der einen (B) wurde die Zusammensetzung der Lösung abgeleitet

Tabelle V. (MREBURG.)

A nach der Stärke der Salzsäure		Mittel aus A, B, C	
Mol. HCl	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbCl ₃
0	72.1—72.8		
2.4	73.0	2.4	71.2
6.5	67.5	6.1	69.9
{ 8.4	67.6	{ 8.3	68.2
{ 8.6	66.5	{ 8.2	68.7
9.8	65.0	9.1	68.9
12.2	65.3	11.7	68.1
29.6	54.5	28.7	62.8

Die Kurve ist abgebildet in Fig. V (DCE). Die Analysen lassen auch hier keine größere Genauigkeit zu als bis $\pm 1-2$ Mol. SbCl₃ auf 100 Mol. Wasser. Es ergibt sich jedoch genügend, dass die Löslichkeit desselben mit der Zunahme an HCl abnimmt von 72.5 auf 54 Mol., indem die Salzsäure zunimmt von 0 bis 29.6 Mol.

§ 9. Nähere Betrachtung der Isotherme bei 20°.

Die Bestimmungen der Lösungen von Tabelle III—V sind auf Fig. V graphisch vorgestellt durch eine Kurve mit vier Zweigen. Sie ist die Isotherme des Systems bei 20°.

aus der bekannten Zusammensetzung der Salzsäure und aus der Bestimmung des Sb-Gehaltes. Bei der anderen (C) wurde die Zusammensetzung der Lösung abgeleitet aus den beiden Bestimmungen des Sb- und des Cl-Gehaltes, indem das gefundene Sb als SbCl₃, und das übrige Cl als HCl berechnet wurde; das Wasser ergab sich durch Subtraktion dieser Mengen SbCl₃ und HCl vom Gewicht der analysierten Substanz. Auf diese Weise wurde erhalten auf 100 Mol. H₂O:

A		B		C	
Mol. HCl	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbCl ₃	Mol. HCl	Mol. SbCl ₃
0	72.1—72.8	0	74.1		
2.4	73.0	2.4	71.0	2.3 ¹	71.0
6.5	67.5	6.5	71.8	5.2	70.3
{ 8.4	67.6	{ 8.4	68.6	{ 8.0 ¹	68.3
{ 8.6	66.5	{ 8.6	70.5	{ 7.4	69.0
9.8	65.0	9.8	72.1	7.6 ¹	69.9
12.2	65.3	12.2	70.2	10.6 ¹	68.8
29.6	54.5	29.6	66.9	26.9	64.9

¹ Die letzte Säure hat einen HCl-Gehalt nahe an dem Gehalte der gesättigten wässrigen Lösung von HCl bei 15° (31.2 Mol. auf 100 Mol. Wasser = 39%). Dieser Punkt konnte auf Fig. V nicht abgebildet werden.

OA ist die Kurve für $Sb_4O_3Cl_3$ als feste Phase.¹ A ist ungefähr der Quadrupelpunkt, wo $SbOCl$ als feste Phase auftritt. AB ist die Kurve für $SbOCl$ als feste Phase; sie steigt erst stark und nähert sich bald einer horizontalen Richtung.

Zunahme von $SbCl_3$	Zunahme von HCl
0.1 bis $8^5 = 8^4$ Mol.	3.6^6 bis $7^5 = 4$ Mol.
8^5 „ 25 = 16^6 „	7.5 „ $\pm 9 = 1^6$ „

Indem also das $SbCl_3$ verdreifacht wird (von 8 auf 25), nimmt die Menge Salzsäure nur wenig zu (von 7^5 auf ± 9), wie die Versuche mit 8, 4, 3 H_2O auf 1 $SbCl_3$ ergaben (Nr. 7—11).²

Von da aus nimmt der Gehalt an $SbCl_3$ noch bis 72 Mol. zu, jedoch die Salzsäure bis ± 4 Mol. ab. Da nun die konzentrierteren Lösungen, welche aus 2, 1.5, 1.38 (gesättigt) Mol. H_2O entstanden sind (Nr. 15—19, wahrscheinlich auch Nr. 12—14), worin nicht die feste Phase $SbOCl$, sondern die neue Phase X abgesetzt ist, so muß ein Quadrupelpunkt B bestehen in der Nachbarschaft des Punktes, der einer Lösung von 25 Mol. $SbCl_3$ und ± 9 Mol. HCl entspricht, und muß die neue Phase in B auftreten. Wenn also bei dieser Lösung mehr $SbCl_3$ gebracht wird, so bewirkt dieses, daß die anwesende feste Phase $SbOCl$ sich mit etwas Salzsäure aus der Lösung verbindet und der Salzsäuregehalt also vermindert, der $SbCl_3$ -Gehalt vermehrt wird. Lösungen, die von Anfang an weniger Salzsäure enthalten, können mehr $SbCl_3$ lösen. Geht man von einer gesättigten Lösung aus (Punkt D), so setzt diese nach Verlauf einiger Zeit die Phase X ab; es entsteht also etwas Salzsäure und $SbOCl$; aus diesem $SbOCl$ und etwas $SbCl_3$ der Lösung bildet sich eine kleine Menge von X als feste Phase; die restierende Lösung entspricht dann einem Punkte der Kurve BC .

Es läßt sich jetzt gut erklären, daß die früheren Untersucher (wie DITTE) gemeint haben, daß das $SbCl_3$ sich unzersetzt löste in einer Säure, die eine gewisse Konzentration besaß, und diese die Grenzstärke benannten. DITTE gab dafür eine Stärke an von ungefähr

¹ Diese ist von LE CHATELIER bei 15° bestimmt; jedoch bei diesen verdünnten Lösungen macht eine Differenz von 5° wenig aus. Überdies sind die Werte von $SbCl_3$ auf der Kurve OA zu gering, um in Fig. 4 angegeben zu werden. Die Versuche von LE CHATELIER Nr. 4, 5 und 6 haben wohl einen etwas zu geringen Chlorgehalt; auch diese sind bei 15° gemacht.

² Über die Versuche Nr. 7'' und Nr. 10, siehe die Bemerkung 3 auf Seite 302.

8 Mol. HCl auf 100 Mol. H₂O (S. 282), und diese liegt in der Nähe von Nr. 8, wo die Kurve fast horizontal verläuft.

Obgleich es sicher steht, daß, wenn der Gehalt ± 25 Mol. SbCl₃ erreicht ist: 1. bei einer weiteren Steigung das Gleichgewicht erreicht, daß die Salzsäure von ± 9 bis ± 4 abnimmt; 2. daß die Kurve in einem Quadrupelpunkt *C* endet, wo SbCl₃ als feste Phase auftritt, so ist doch der Lauf der Kurve *BC* schwerlich genau anzugeben. Ich habe dieselbe darum schematisch punktiert. Die Analysen 15—19 zeigten zu große Schwankungen, welche bei so stark konzentrierten Lösungen sich erklären lassen, da Fehler von 1—2 Mol. möglich sind. (Siehe S. 285.) Doch brauchen die Abweichungen nicht allein den Analysefehlern zugeschrieben zu werden; die langsame Einstellung des stabilsten Gleichgewichtes erhöht die Unsicherheit der erhaltenen Zahlen.

Nach den Analysen von *X* (S. 293) ist dafür keine konstante Zusammensetzung gefunden, und bleibt es vorläufig unsicher, ob nur eine oder zwei Verbindungen von SbOCl und SbCl₃ bestehen. Besteht nur eine, dann ist beim Versuch 15 oder beim Versuch 19 noch kein Gleichgewicht erhalten.¹ Bestehen zwei Verbindungen, dann muß noch ein Quadrupelpunkt bestehen zwischen *B* und *C*. Sind Mischkrystalle möglich, dann muß eine kontinuierlich veränderliche Lösung mit einer kontinuierlich veränderlichen festen Phase Gleichgewicht herstellen.

Die Kurve *BC* muß enden in einen Quadrupelpunkt, wo neben *X* das SbCl₃ als feste Phase auftritt, und wo die Kurve *BC* die Kurve *DE* schneidet, welche letztere die Lösungen vorstellt, welche mit der festen Phase SbCl₃ Gleichgewicht machen. Sie ist auf Fig. V nach den Bestimmungen der Tabelle IV konstruiert.

Die Analyse Nr. 20 muß der Lösung in *C* entsprechen, denn bei diesem Versuch ist die gesättigte Lösung von SbCl₃ mit SbOCl und SbCl₃ im Übermaß eine lange Zeit in Berührung gelassen, daß SbOCl ganz in *X* übergegangen und noch festes SbCl₃ übriggeblieben war. Beim Versuch Nr. 20' ist noch eine Menge SbCl₃ zugesetzt. Die Analysen lehren, daß in diesem Quadrupelpunkte *C* die Lösungen ± 68 —69 Mol. SbCl₃, und daß in der Nähe desselben die Lösungen fast ebenso stark sind. Die Genauigkeit der Analysen ist wieder nicht groß genug, um den Quadrupelpunkt

¹ Obgleich unter dem Mikroskop nur eine Art Krystalle zu sehen war, in beiden Fällen von derselben Form *X*.

C scharf zu bestimmen. Jedoch die Kurve *CDE* weist an, daß er ungefähr bei 69 Mol. SbCl_3 und ± 4 Mol. HCl liegen muß, wie sich aus der folgenden Betrachtung ergibt.

Die Kurve *CDE*, wo SbCl_3 die feste Phase ist, zeigt, daß die Löslichkeit von SbCl_3 in verdünnter Salzsäure abnimmt, wenn das HCl zunimmt; zuerst wenig, und wenn die Säure stark wird, mehr:

	Mol. HCl	Mol. SbCl_3
Auf 100 Mol. H_2O	0—11	72 ⁵ —66
	11—30	66 —54

Nun enthält die Lösung mit:

2.4 Mol. HCl	± 71 Mol. SbCl_3
6.5 „ „	$\pm 68^5$ „ „
8.4 „ „	± 67 „ „

Also muß auch der Quadrupelpunkt auf der Kurve *DCE* ungefähr in *C* liegen, wo die Lösung ± 69 Mol. SbCl_3 und ± 4 Mol. HCl enthält. In der Nähe von *C* nahen sich die beiden Kurven so sehr, daß die Analysen Nr. 18', 18'', 19 und 19' für die graphische Vorstellung in dieser Strecke fast unbrauchbar sind.

Weil die gesättigte wässrige Lösung von SbCl_3 bei 20° (Punkt *D*) weniger stabil ist als die Lösungen der Kurve *CB*, und mit der Zeit in eine derselben übergeht unter Absetzung von *X*, so darf man stellen, daß der Teil der Kurve *DC* labil ist gegenüber der Kurve *CB*, und erst der Teil *CE* stabil ist.

Die lange Zeit, welche die gesättigte Lösung braucht, um Gleichgewicht mit SbOCl zu erreichen, läßt vorhersehen, daß es noch viel länger dauern wird, ehe eine Lösung, die Salzsäure enthält (irgend zwischen *D* und *C*), dieses Gleichgewicht erreichen würde, und ehe man davon sicher ist. Dies und die Ungenauigkeit, welche der geringe Wassergehalt in den so konzentrierten Lösungen der Kurven *BC* und *DCE* in der Nähe von *C* notwendig zur Folge hat, sind Ursache, daß es beschwerlich ist, in der Nähe von *C* schärfere Resultate zu bekommen.

§ 10. Zusammenfassung.

Durch die Einwirkung von Wasser auf Antimontrichlorür entsteht nicht allein, in Abhängigkeit der Menge Wasser $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$ und SbOCl , sondern auch eine krystallinische Verbindung von SbCl_3

mit SbOCl aus Lösungen, die konzentrierter sind als von ± 25 — 30 Mol. SbCl_3 auf 100 Mol. Wasser.

Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Oxychlortire hängt von der Verdünnung und der Temperatur ab, so dafs gesättigte Lösungen klar sind und erst, bei gewöhnlicher Temperatur, nach einigen Wochen Oxychlorür absetzen.

Die Löslichkeit von SbCl_3 in Wasser nimmt zu mit der Temperatur, bis sie beim Schmelzpunkt unendlich groß wird. (Fig. VI.)

Die Löslichkeit von SbCl_3 in verdünnter Salzsäure nimmt ab, wenn SbCl_3 feste Phase ist, mit der Zunahme an Chlorwasserstoff; sie nimmt dagegen zu, wenn SbOCl oder $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ feste Phase ist.

Die Isotherme des Systems $[\text{SbCl}_3, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}]$ bei 20° besteht aus vier Zweigen mit: $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbOCl , der Verbindung von SbOCl mit SbCl_3 , und SbCl_3 als feste Phase. Sie hat drei Quadrupelpunkte und einen Tripelpunkt; sie ist abgebildet in Fig. V. Die Kurve DCE hat einen labileren Teil DC und einen stabileren Teil CE .

Abbildungen.

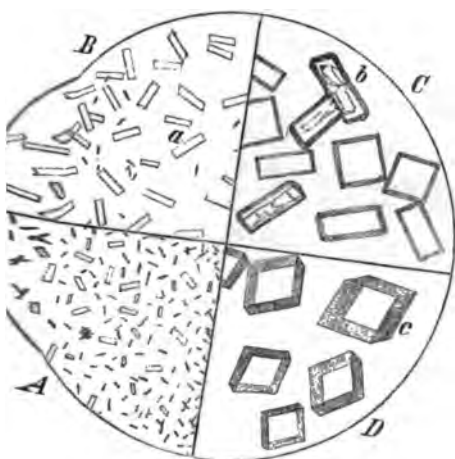


Fig. I.
 $a \pm 0.1 \text{ mm}$
 $b \pm 1 \text{ mm}$
 $c 0.6-0.8 \text{ mm}$

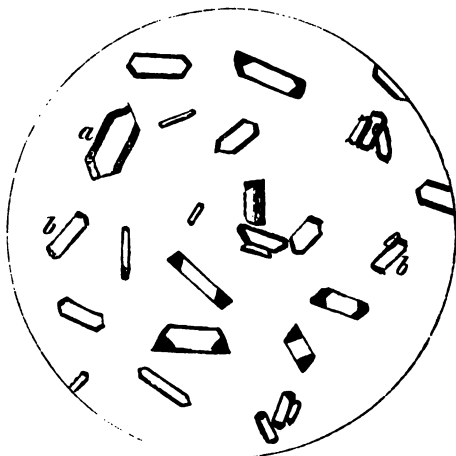


Fig. II.
 $a \text{ Länge } 0.4 \text{ mm}$

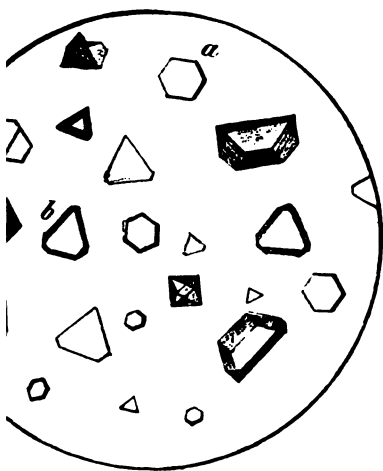


Fig. III.
 $a = 0.25 \text{ mm}$
 $b = 0.20 \text{ mm}$

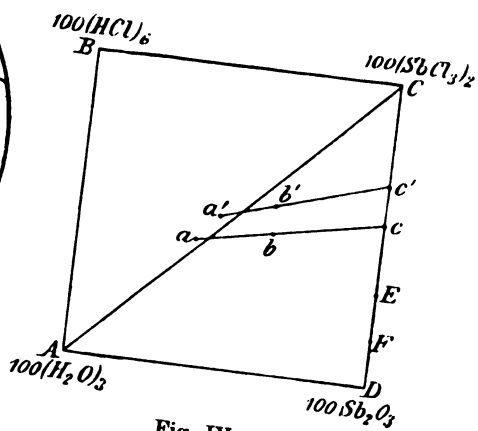


Fig. IV.

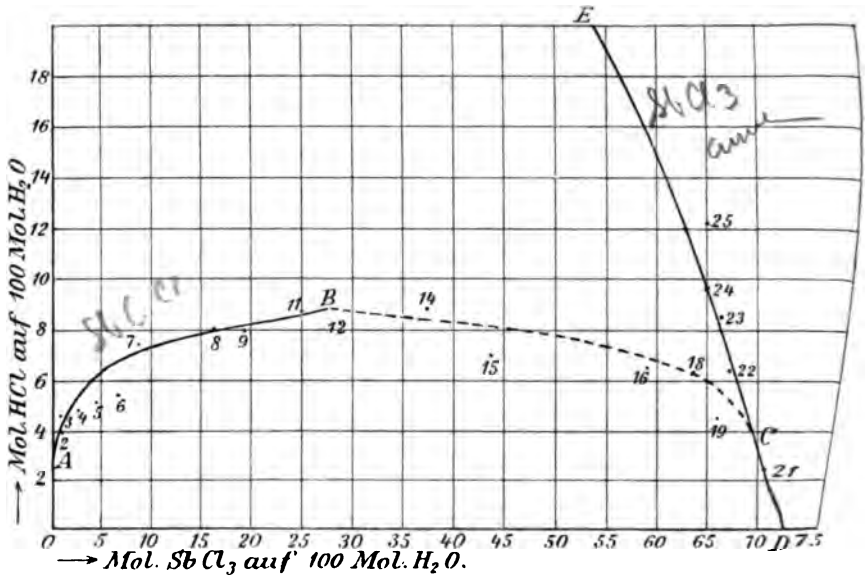


Fig. V.

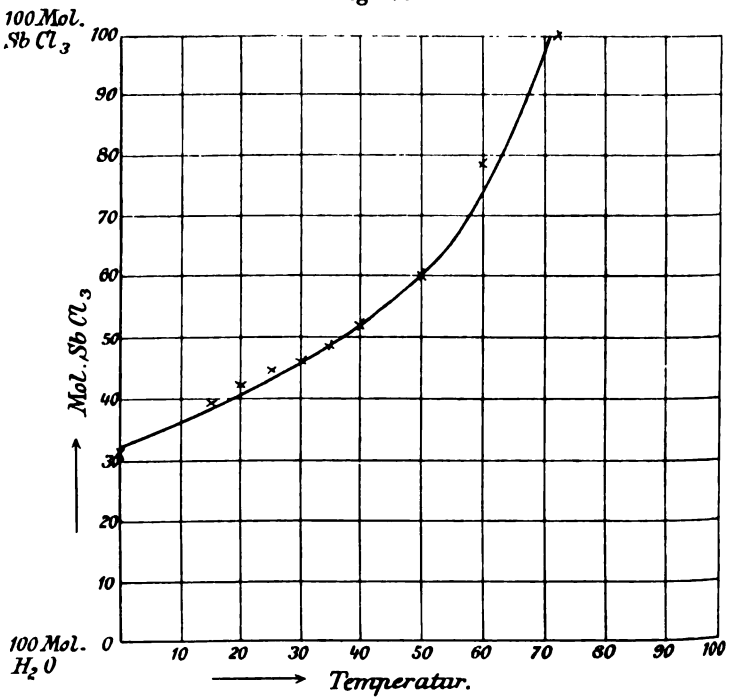


Fig. VI.

Leiden, Anorg. Labor. der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1902.

Über die Merkurierung aromatischer Verbindungen.

Von

O. DIMROTH.

In dieser Zeitschrift hat kürzlich¹ L. PÈSCI mich wegen meiner unter demselben Titel an anderem Orte² erfolgten Publikationen angegriffen. Es sei mir gestattet, in aller Kürze die wesentlichen Unrichtigkeiten, welche seinen Ausführungen zu Grunde liegen, festzustellen. Die Sachlage ist folgende:

Seit 1892 studierte PÈSCI mit seinen Schülern die Quecksilberverbindungen aromatischer Amine, und es kommt ihm, worauf ich stets hingewiesen habe, das Verdienst zu, erkannt zu haben, daß in vielen derselben Quecksilber in den Benzolkern eingetreten ist, daß also aus aromatischen Aminen und Merkurisalzen unter bestimmten Umständen Derivate des Quecksilberphenyls entstehen.

Seit dem Jahre 1898 habe ich nun Arbeiten veröffentlicht, deren Resultate ich dahin zusammengefaßt habe, daß aromatische Verbindungen ebenso allgemein, wie sie nitrierbar, bromierbar u. s. w. sind, auch „merkurirt“ werden können, wobei unter Merkurierung Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch die einwertige Gruppe HgX (X = Säurerest) verstanden ist.

Bei sehr oberflächlicher Betrachtung könnten diese meine Untersuchungen als Eingriff in PÈSCI'S Arbeitsgebiet erscheinen — dies ist der Vorwurf, den Herr PÈSCI mir macht —; sobald aber die Entwicklung der Dinge eingehender ins Auge gefaßt wird, ergibt sich, daß diese Anschuldigung eine durchaus unhaltbare und ungerechtfertigte ist.

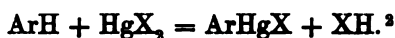
¹ Band 32, 227—234.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 2154; 32 (1899), 758; 35 (1902), 2082; *Habilitationsschrift*, Tübingen 1900, seither noch *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2858.

Bis zu meiner Publikation hat nämlich PRESCR ausschließlich aromatische Amine und Anilide in den Kreis seiner Untersuchung gezogen.¹ In seinen 6 Jahre lang fortgesetzten zahlreichen und außerordentlich umfangreichen Arbeiten findet sich nicht die leiseste Andeutung davon, daß er auch andere aromatische Verbindungen zu untersuchen gedenke oder von ihnen ähnliche Reaktionen erwarte. Zudem sind die von PRESCR aufgestellten — von mir als unrichtig erwiesenen — Formeln seiner Quecksilberverbindungen aromatischer Amine so beschaffen, daß sie eine Übertragung auf andere aromatische Verbindungen, etwa Kohlenwasserstoffe, überhaupt nicht gestatteten. Zur Zeit, als ich meine Untersuchung aufnahm, war also die Sachlage so, daß aus den PRESCR'schen Arbeiten ein Analogieschluss oder ein verallgemeinernder Schluss auf das Verhalten anderer aromatischer Verbindungen noch nie gezogen war und auch nicht wohl gezogen werden konnte. Es mußte nach dem damaligen Stand der Dinge die direkte Bildung von Quecksilberkohlenstoffverbindungen als eine charakteristische Eigentümlichkeit der aromatischen Amine erscheinen.

So wurden auch von PRESCR die schon länger bekannten Phenolquecksilberverbindungen niemals erwähnt. Diese Körper, deren Eigenschaften nicht mit der ihnen zugeschriebenen Konstitution übereinstimmten — sie galten als Phenolsalze —, und deren Bearbeitung, da sie von pharmazeutischer Wichtigkeit sind, dringend war, sind der Ausgangspunkt meiner Arbeiten gewesen. Es haben also nicht, wie PRESCR meint, seine Untersuchungen den Anlaß dazu gegeben.

Es wurde von mir festgestellt, welcher Art die Reaktion zwischen Merkurisalzen und Phenolen ist, dann beobachtet, daß auch aromatische Kohlenwasserstoffe und andere Substitutionsprodukte, Nitroverbindungen, Ketone u. s. w. sich analog verhalten. In allen Fällen tritt Merkurierung ein nach der Gleichung:

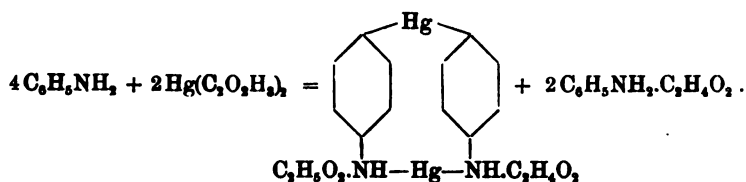


Nur die von PRESCR untersuchten Amine fügten sich, nach seinen Arbeiten zu schließen, nicht der allgemeinen Regel, sie verhielten sich zu den von mir beobachteten Thatsachen nicht als etwas Gleichartiges, sondern als etwas das sonst allgemein gültige Gesetz Stören-

¹ Verbindungen, die wie Harnstoff, Piperidin, Pyridin, Chinolin keine Kohlenstoffquecksilberverbindungen gaben, kommen hier nicht in Betracht.

² Ar = aromatischer Rest, X = Säurerest.

les, denn nach PÉSCI gilt für die aromatischen Amine folgende Gleichung (Beispiel: Anilin und Quecksilberacetat):



anz im Gegensatz zu meinen Beobachtungen sollten hier also Verbindungen entstehen, in welchen Quecksilber mit beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist und die außerdem noch Quecksilberstickstoffbindung enthalten.

Bei der für mich notwendig werdenden Nachprüfung der PÉSCI'schen Konstitutionsformeln habe ich es mit Sorgfalt vermieden, irgendwie weiter in dieses Arbeitsgebiet PÉSCI's¹ einzugreifen, als es zur Aufstellung von den Thatsachen Rechnung tragenden Konstitutionsformeln unbedingt notwendig war. Das Resultat war, daß die von mir gefundene Merkurierungsgleichung auch hier Geltung hat, es reagiert beispielsweise Anilin mit Quecksilberacetat nach:



Es wurde also von mir nachgewiesen, daß die Einwirkungsprodukte von Quecksilberacetat auf Anilin und Dimethylanilin (und damit alle anderen aromatischen Amine, denn sie verhalten sich alle völlig gleichartig) nur die Hälfte des von PÉSCI angenommenen Molekulargewichtes und eine ganz andere Bindungsweise des Quecksilbers besitzen.

Während nun PÉSCI für die aus Quecksilberacetat und Acetanilid erhältliche Verbindung seit längerer Zeit² (immerhin fast 10 Monate nach meiner ersten Publikation)³ die monomolekulare Formel annimmt, hält er für die übrigen Quecksilberverbindungen aller Amine auch jetzt noch, wenn auch nicht in sehr bestimmter Weise, an seinen alten Formeln fest. Er unterscheidet nunmehr zwischen Quecksilberverbindungen, die in der Wärme, und solchen, die in der Kälte dargestellt werden. Letztere sollen noch die bimere Formel mit einem doppelt an Kohlenstoff und einem

¹ Nur die Bearbeitung der Amine war PÉSCI's Arbeitsgebiet.

² *Gazz. Chim. Ital.* 29 I, 394 (3. Mai 1899).

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 2154 (10. August 1898).

zweiten doppelt an Stickstoff gebundenen Quecksilberatom besitzen. Er begründet dies damit, daß dieselben, mit einer wässrigen Lösung von Jodkalium behandelt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilber verlieren, welches sich in Form von Jodmerkurat löst,¹ eine Reaktion, welche für Stickstoffquecksilberverbindungen charakteristisch ist, während Verbindungen, welche nur Quecksilber an Kohlenstoff gebunden enthalten, sie im allgemeinen nicht geben. Nach den Formeln PESCÉ's müßte demnach aus den Quecksilberverbindungen der Amine die Hälfte des Quecksilbers durch Jodkalium abgespalten werden.

Ich habe nun die Angabe PESCÉ's an zwei „in der Kälte dargestellten“ Verbindungen, dem p-Aminophenylquecksilberacetat $H_2N.C_6H_4.HgCO_2CH_3$ und dem p-Dimethylaminophenylquecksilberacetat $(CH_3)_2N.C_6H_4.HgCO_2CH_3$ ² nachgeprüft und folgende Resultate erhalten.³

1. Versuch: 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat in sehr fein gepulvertem Zustand wurden während 14 Stunden mit einer Lösung von 20 g Jodkalium in 100 ccm Wasser bei Zimmertemperatur digeriert. Es blieben 5.4 g eines feinen, fast weißen Pulvers ungelöst, jedenfalls das von PICCININI⁴ beschriebene p-Aminophenylquecksilberjodid. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei 0.21 g Quecksilbersulfid erhalten wurden.

2. Versuch: 2 g p-Aminophenylquecksilberacetat wurden mit einer wässrigen Lösung von 5 g Jodkalium zum Kochen erhitzt. Ein Teil der Substanz ging in Lösung und schied sich beim Erkalten als feines Pulver wieder ab. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff keine wägbare Menge Quecksilbersulfid.

3. Versuch: 5 g p-Dimethylaminophenylquecksilberacetat wurden mit einer Lösung von 20 g Jodkalium in 100 g Wasser 4 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert. Man erhielt 5 g Dimethylaminophenylquecksilberjodid, das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff eine Spur Quecksilbersulfid.

4. Versuch: 5 g p-Dimethylaminophenylquecksilberacetat wurden in warmem Spirit gelöst, die Lösung in überschüssige Jodkalium-

¹ Das im Filtrat durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann: *Gazz. Chim. Ital.* 29 I, 398.

² Ich lege meine Formeln und Bezeichnungen zu Grunde.

³ Vergl. PICCININI, *Gazz. Chim. Ital.* 24 II (1894), 457.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* 24 II, 459.

sung eingegossen und eine Zeitlang damit digeriert. Ausbeute: 3 g Jodid, Spuren von Quecksilbersulfid.

Das p-Dimethylaminophenylquecksilberjodid wurde mit einem nach MICHAËLIS und RABINERSON¹ aus p-Quecksilberdimethylanilin und Quecksilberjodid hergestellten Präparat verglichen und als identisch gefunden.

Es ergibt sich also, daß die beiden Quecksilberverbindungen in Aminen durch Jodkalium nicht in irgendwie nennenswerter Weise gespalten werden. Dadurch wird den Formeln PÉSCI's auch der letzte Stützpunkt entzogen.

PÉSCI hat die Meinung ausgesprochen, die Frage nach der Konstitution der Anilinoquecksilberverbindungen könne nur durch Molekulargewichtsbestimmungen gelöst werden, und weist darauf hin, daß er mich vor 1½ Jahren benachrichtigt habe, daß er einige vorläufige kryoskopische Bestimmungen ausgeführt habe, welche für eine monomolekulare Formel sprechen. Seltsamerweise ist er seit dieser Zeit über diese „vorläufigen Bestimmungen“ nicht hinauskommen.

Im übrigen können nach meiner Ansicht Molekulargewichtsstimmungen nichts Neues mehr sagen, da das chemische Verhalten schon genügt, um die Entscheidung zu treffen. Wenn die definierten Versuche ausgeführt sein werden, dürften sie die von mir gezogenen Schlüsse wohl nur mehr bestätigen.

PÉSCI beklagt sich ferner in seiner Mitteilung darüber, daß er über bestimmte Merkurierungsversuche, welche er unternommen hat, lange Zeit nach seiner Publikation auch von meiner Seite Veröffentlichungen erfolgt sind. Dies betrifft einerseits die Diqucksilberverbindung des Benzols, über welche er in den *Atti Acc. Lincei* am 5. Februar 1899 berichtet hat, während ich am 11. März desselben Jahres an die Redaktion der *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* eine Abhandlung eingesandt habe, in welcher unter anderem dieselbe Substanz beschrieben wird. Da mir die genannte italienische Zeitschrift leider nicht zugänglich ist und das *Centralblatt* erst am 22. März erschien, war mir zur Zeit meiner Publikation PÉSCI's Arbeit unbekannt.

Des weiteren habe ich im Jahre 1900 etwa ½ Jahr nach PÉSCI's Mitteilung über die Merkuribenzoösäure² ebenfalls eine Untersuchung über diese Substanz veröffentlicht. Diese war zur Zeit der

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 2342.

² *Chem. Centrbl.* 1900 I, 1097, nach *Atti Acc. Lincei* 9 I, 255.

Veröffentlichung Pesci's durchaus abgeschlossen gewesen. Ich hatte um so weniger Grund, meine Versuche unveröffentlicht zu lassen, als ich zu einem abweichenden Resultat über die Konstitution dieser Verbindung gelangt war. Während Pesci Parastellung der Quecksilbergruppe annahm, hatte ich gefunden, daß Orthostellung vorliegt. Nachträglich¹ wurde dies auch von Pesci bestätigt.

Zudem hat Pesci erst begonnen, über die Quecksilberderivate anderer aromatischer Verbindungen als der Amine zu arbeiten, nachdem von mir schon nachgewiesen war, daß die Merkurierung eine allgemeine Reaktion der Benzolderivate ist. Ich kann deshalb Pesci's Ansprüche nicht gelten lassen; er hat zwar durch seine Untersuchungen nachgewiesen, daß aus aromatischen Aminen und Quecksilbersalzen Verbindungen mit Quecksilberkohlenstoffverkettung entstehen, aber die von ihm für diese Verbindungen aufgestellten Konstitutionsformeln waren unrichtig, und den Kernpunkt, nämlich das allgemeine Gesetz, welches der Reaktion zu Grunde liegt, hat Pesci nicht herausgefunden.

¹ *Chem. Centrbl.* 1901 II, 108, nach *Atti Acc. Lincei* 10 I, 862 (5./V. 1901).

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1902.

Das Atomgewicht des Lanthans.

Eine Antwort an Herrn H. C. Jones.

Von

BOHUSLAV BRAUNER.

Im Septemberheft des „Journal of the Chemical Society“¹ erschien eine Abhandlung „Revision of the Atomic Weight of Lanthanum“ von BRAUNER und PAVLIÓEK, aber schon zwei Monate früher wurde das Resultat derselben von Herrn H. C. JONES,² dem allerdings nur eine kurze und sich nur auf den ersten Teil unserer Arbeit beziehende vorläufige Mitteilung — und diese, wie aus dem Citat ersichtlich, nur im Auszuge — bekannt war, einer vernichtenden Kritik unterworfen. Herr JONES erklärt unsere, die Bildung des sauren Lanthansulfats betreffenden Beobachtungen für „einen Schlufs, der auf einem ungenügenden Studium der Thatsachen beruht!“ Es ist zwar begreiflich, dafs unter dem Eindrucke dieser ganz abfälligen Beurteilung unserer Arbeit auch der Referent im „Chemischen Centralblatt“ denselben Standpunkt einnimmt, indem er³ sagt: „Ihre (B. und P.'s) Annahme, dafs das Sulfat stets saures Sulfat enthält, ist aber nicht zutreffend“ — aber mir kann dies nicht gleichgültig sein. Ich habe mit der Veröffentlichung dieser Zeilen zurückgehalten, in der Erwartung, dafs Herr JONES nach Durchlesen unserer ganzen Arbeit zu einem gerechteren Standpunkt gegenüber derselben gelangen wird, aber dies ist weder öffentlich noch privatim geschehen.

In der citierten Arbeit fanden wir zunächst für das Atomgewicht des Lanthans die Zahl $La = 138.78$ und Herr JONES findet

¹ *Chem. Soc. Trans.* 1902, 1243—69.

² *Am. Chem. Journ.* 28, 23—24.

³ *Chem. Centrbl.* 1902 II, 689.

ganz genau dieselbe Zahl. Als wir jedoch den Einfluss der ungeheueren Hygroskopizität des wasserfreien Lanthansulfats nach und nach eliminierten, fanden wir, dass das Atomgewicht höher wird, und als das Sulfat, bei 600—650° vollständig entwässert, in absolut trockener Luft erkalten gelassen und in solcher Luft auch gewogen wurde, gelangten wir zu der richtigen und höchsten Zahl $La = 139.04$. Da in der Arbeit des Herrn JONES von den hier nur kurz angedeuteten Vorsichtsmaßnahmen, die ein gründliches Studium des Gegenstandes erforderten, keine Spur zu finden ist, so schliesse ich mit vollem Recht, dass seine Zahl $La = 138.78$ aus demselben Grunde unrichtig ist, wie unsere zuerst erhaltene Zahl $La = 138.7$. Aber dies sieht Herr JONES heute noch nicht ein.

Gegenüber unseren mit dem denkbar reinsten Lanthanmaterial ausgeführten Versuchen stellt Herr JONES seine Versuche, welche mit einem Material ausgeführt wurden, das deutliche Spuren von Cer enthielt. Es wäre Herrn JONES wohl leicht gewesen, dieselben in der Weise, wie wir es auch gethan haben, völlig zu entfernen. Da das Cer nicht nur chemisch, sondern auch durch Spektralanalyse nachweisbar war, so wird es wohl in gröfserer Menge als 0.01% anwesend gewesen sein.

Herr JONES hat sein (nicht ganz reines) Lanthanoxyd zunächst im Porzellantiegel geglüht (auf diese Weise lässt sich aber die letzte Spur von Wasser und Kohlensäure nicht entfernen) und erst dann „schnell“ in einen Platintiegel übertragen und gewogen, eine Operation, die mit Rücksicht darauf, wie leicht das Lanthanoxyd aus der (Laboratoriums-)Luft Wasserdampf und Kohlensäure anzieht, mindestens für bedenklich erklärt werden muss. Herr JONES hat ferner das Lanthanoxyd in starker Schwefelsäure gelöst, wobei eine heftige, mit Umherspritzen verbundene Reaction eintritt. Doch wurden die Resultate, bei denen solches Herumspritzen entdeckt wurde, nicht zu Ende geführt.

Gegenüber dem von uns ausgeführten möglichst gründlichen Studium des sauren und normalen Lanthansulfats bei verschiedenen, ziemlich genau gemessenen Temperaturen zwischen 400—650°, wobei wir fanden, dass das saure Sulfat erst zwischen 600—650° völlig zersetzt wird, und dass das normale Sulfat erst bei dieser Temperatur vollständig entwässert wird, aber auch schon beginnende Zersetzung erleidet, sagt Herr JONES einfach, dass das saure Sulfat von ihm „hoch genug erhitzt wurde, um alle gebildeten sauren Sulfate zu zerstören“. Temperaturangaben, selbst annähernde, oder

andere „Feinheiten“, wie Reduktionen der Wägungen auf den luftleeren Raum, finden sich in der Abhandlung des Herrn JONES überhaupt nicht.

In einigen unserer Versuche wurde ein Teil der „halbgebundenen“ Schwefelsäure des saueren Sulfats durch Glühen des wasserfreien Salzes in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat entfernt. Von den auf S. 1258 zur definitiven Berechnung des Atomgewichtes von mir selbst mit der denkbar größten Sorgfalt, ja mit einem Raffinement angestellten Versuchen (von denen ein einzelner gegen eine Woche in Anspruch nahm) wurde das Sulfat nur in Versuch 20, 21 und 22 mit Ammoniumkarbonatdämpfen behandelt, während in den Versuchen 23, 24, 25 und 26 dieser Prozeß nicht angewendet wurde. Es wurde dies in der Abhandlung nicht speziell angeführt, da die Versuche mit oder ohne Ammoniumkarbonat genau das gleiche Resultat ergaben.

Herr JONES glaubt unsere Versuche zu wiederholen, indem er das feste Lanthansulfat mit einigen Tropfen einer Ammoniumkarbonatlösung begießt, das Sulfat dann wieder stark erhitzt und nach frischem Zusatz von Ammoniumkarbonatlösung das Erhitzen wiederholt, und mutet mir zu, auch so gearbeitet zu haben. Es ist gar nicht zu verwundern, daß bei diesem Verfahren Lanthankarbonat und Ammoniumsulfat gebildet wird, daß das letztere beim Erhitzen sich verflüchtigt und ein mit basischem Salz gemischtes Lanthansulfat zurückbleibt, welches sich nicht mehr in Wasser klar löst. Ich müßte nicht die elementarsten Regeln der Doppelzersetzen kennen, wenn es mir eingefallen wäre, auf diese Weise die überschüssige Schwefelsäure aus dem sauren Salze entfernen zu wollen! Hingegen muß ich bemerken, daß bei der von uns angewandten Methode, d. i. bei der Einwirkung von mit Luft, Kohlensäure und Wasserdampf verdünntem Ammoniakgas auf das trockene Sulfat bei 400—500° keine Spur von Lanthankarbonat gebildet wurde und werden konnte, was auch daraus hervorgeht, daß das so behandelte Lanthansulfat meistens mit saurer, seltener mit neutraler Reaktion, aber stets ohne den geringsten Rückstand sich in Wasser löste.

Daraus ist ersichtlich, daß Herr JONES gar kein Recht hatte, zu behaupten: „Dies ist die wahrscheinliche Erklärung der von BRAUNER und PAVLIČEK hervorgehobenen Thatsache, daß, wenn man zum Lanthansulfat, welches auf 450° erhitzt worden ist, Am-

moniumkarbonat hinzufügt (!), ein weiterer Verlust von Schwefelsäure stattfindet.“

Gegenüber unseren mit größter Sorgfalt ausgeführten Versuchen, in denen das nach jeder einzelnen Atomgewichtsbestimmung erhaltene Lanthansulfat auf das Verhalten zum äthylorangehaltigen Wasser bei einzelnen Stadien seiner Auflösung in demselben geprüft wurde, wobei sich ergab, daß in keinem der 27 ausgeführten Versuche ein in allen seinen Teilen homogenes oder neutrales Sulfat erhalten werden konnte, selbst wenn sich das Sulfat endlich in Wasser mit völlig neutraler Reaktion löste, demnach scheinbar neutral gewesen ist, prüft Herr JONES, ohne die Methode, ja selbst nur den Namen des von ihm benutzten Indikators zu erwähnen, die Lösung seines Sulfats auf saure oder basische Reaktion und findet sein Sulfat „völlig neutral, ohne die geringste Spur von sauren oder basischen Eigenschaften“.

So glaubt Herr JONES nachgewiesen zu haben, daß es, im Gegensatz zu unseren Angaben (!), möglich ist, ein neutrales Lanthansulfat zu erhalten, während in unserer Abhandlung sich noch etwas mehr über diesen Punkt findet, was aber Herrn JONES bei seiner etwas rascheren Arbeitsweise entgangen ist.

Will man das Resultat einer Experimentaluntersuchung, welche, wie die unserige, mehrere Jahre in Anspruch genommen hatte, durch seine eigene Experimentaluntersuchung richtigstellen und auf Grund derselben auch kritisieren, so sollte man zunächst das Erscheinen der Abhandlung abwarten und sie selbst — ich bedaure, es sagen zu müssen — in extenso lesen, was Herr JONES nicht einmal mit unserer vorläufigen Notiz gemacht hat, und ferner muß man etwas Besseres und Gründlicheres der „mangelhaften“ Arbeit entgegenstellen. Auch dies hat Herr JONES nicht gethan, denn seine Arbeit bedeutet kaum einen Fortschritt gegenüber den schon früher ausgeführten 26 Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans. Er erhielt genau dieselbe Zahl, welche nicht nur BAUER und BERTENDORFF, sondern auch BRAUNER und PAVLIČEK anfangs erhalten haben, als sie, gerade wie es auch Herr JONES gethan hat, die Wägungen nach der alten Methode ausführten.

Ich habe schon oben erklärt, warum ich, als ich mich eines speziell konstruierten Exsikkators bediente, für das Atomgewicht des Lanthans die richtige, von der von JONES gefundenen um +0.27 differierende Zahl erhielt und bemerke noch, daß ich, indem ich die beim Lanthan beobachteten Fehlerquellen auch beim Praseodym

vermieden habe, für dieses Element nach mehreren, von einander unabhängigen Methoden als Atomgewicht die Zahl $\text{Pr} = 140.95$ erhielt, welche von der von JONES gefundenen Zahl sogar um $+0.49$ differiert. Da beide Differenzen positiv sind, so können beide Untersuchungen als sich gegenseitig bestätigend angesehen werden. Herr JONES hat demnach aus ein und demselben Grunde sowohl das Atomgewicht des Lanthans, als auch das des Praseodyms zu niedrig gefunden!

Schließlich bemerke ich noch, daß man gegenwärtig eine genaue Atomgewichtsbestimmung auch mit der Absicht ausführt, um die internationale Atomgewichtstabelle zu verbessern. Ich bin überzeugt, daß die Atomgewichtskommission nur Resultate von Arbeiten berücksichtigen wird, welche von unzweifelhaft nachgewiesenen Fehlerquellen frei sind.

Der vorliegende Fall beweist wiederum, daß unsere Wissenschaft absolute Resultate nicht erreichen läßt; dieselben nähern sich vielmehr der Wahrheit mehr oder weniger, je nachdem die Ansprüche, die der Chemiker an seine Gründlichkeit stellt, größer oder geringer sind.

Prag, am 25. November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1902.

Zur Kenntnis der Manganite.

Von

MAX SALINGER.

Litterarischer Teil.

Gleich den Dioxyden von Germanium, Zinn und Blei besitzt das Mangandioxyd, wenn auch in geringerem Grade, die Eigenschaften einer Säure und bildet Salze, die sich von der manganigen Säure H_2MnO_3 ableiten, die also mit den Salzen der Germanium-, Zinn- und Bleisäure (H_2GeO_3 , H_2SnO_3 und H_2PbO_3) zusammengestellt werden können.

In noch höherem Maße ist das Kobalt zum Vergleiche heranzuziehen. Denn während dieses gleich dem Mangan in der Oxyd- und Sesquioxydstufe (RO und R_2O_3) auftritt und mit Säuren Salze bildet, ist außerdem von seinem Dioxyd ein Baryumsalz $BaCoO_3$ von ROUSSEAU¹ dargestellt worden, und dieses Salz der noch wenig bekannten kobaltigen Säure H_2CoO_3 entspricht den Salzen der manganigen Säure, von denen die vorliegende Arbeit handelt.

Das Mangandioxydhydrat rötet im feuchten Zustande stark Lackmuspapier, nimmt aus Lösungen von Kali-, Kalk- und Barythydrat erhebliche Mengen der Basen auf, setzt aus kohlensauren Alkalien, gefälltem kohlensauren Kalk und Baryt, ja selbst aus Marmor Kohlensäure in Freiheit.² Es macht neutrale Kalk-, Baryt-, Mangan- und Silbersalzlösungen sofort deutlich sauer.³ Unmittelbar nach der Darstellung soll das nach verschiedenen Methoden erhaltene Produkt wesentlich die Zusammensetzung H_2MnO_3 besitzen, verliert aber an der Luft, rascher über Schwefelsäure, Wasser.⁴ Am meisten

¹ *Compt. rend.* 109, 64.

² VAN BEMMELN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 23, 324.

³ GORGEU, *Ann. Chim. Phys.* [3] 66, 154.

⁴ WRIGHT und MENKE, *Chem. Soc. Journ.* 1880, 45.

scheint dieser Zusammensetzung das durch Elektrolyse gewonnene Mangandioxydhydrat nahe zu kommen.

Die übrigen Bildungs- und Darstellungsmethoden beruhen erstens auf der Oxydation von Manganosalzen, zweitens auf der Reduktion von Permanganaten und drittens auf der Wechselwirkung zwischen beiden. Die so gewonnenen Dioxydhydrate besitzen aber zum Teil nicht den vollen Sauerstoffgehalt, oder aber sie enthalten Alkali oder auch andere Basen, so daß diese Körper als Manganomanganite, als Alkalimanganite, Alkalimanganomanganite oder Gemische der genannten bezeichnet werden müssen. Diese Salze sind von den Hydraten H_2MnO_3 , $H_2O(MnO_2)_n$ oder $2H_2O(MnO_2)_n$ abzuleiten.

Darstellung aus Manganosalzen.

1. Durch Brom und Kalilauge oder Kaliumkarbonat oder Kaliumbromat wird ein kalihaltiges Mangandioxyd aus Oxydulsalzen gefällt;¹

2. ferner durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak^{2 3} und

3. durch Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung.⁴ Auf die beiden letzten Bildungsweisen gründen sich quantitative Methoden zur Manganbestimmung, da die erhaltenen Dioxyde den vollen Sauerstoffgehalt besitzen, wohl aber sind sie nicht frei von Metalloxyden.

4. Einleiten von Chlor durch in Wasser suspendiertes Manganokarbonat und Auskochen mit 10%iger Salpetersäure liefert ein Produkt, das nicht den vollen Sauerstoff besitzt.^{5 6 7}

5. Durch Oxydation von Manganoxydulsalzen mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk wird ein stark alkali- bzw. kalkhaltiges Produkt erhalten.^{8 9 10} Nach GORGEU enthält der Niederschlag bei Verwendung von Chlorkalk als Fällungsmittel alles Mangan als Dioxyd, jedoch 11.8% CaO. Ebenso fanden WRIGHT und MENKE¹¹

¹ RAMMELSBURG, *Pogg. Ann.* 55, 57.

² BRODIE, *K. Soc. Proc. London* 12, 209; *J. B.* 1862, 115.

³ FRIEDRICH, *Zeitschr. analyt. Chem.* 38 (1899), 681.

⁴ v. KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, Heft 46.

⁵ BERTHIER, *Ann. Chem. Phys.* 20, 187.

⁶ GORGEU, *Ann. Chem. Phys.* [3] 66, 154; *J. B.* 1862, 155.

⁷ OTTO, *Ann. Pharm.* 93, 377.

⁸ R. PHILIPP'S *Phil. Mag. Ann.* 5, 216.

⁹ E. DINGLER, *Kastners Archiv* 18, 252.

¹⁰ WINKELBLECH, *Ann. Pharm.* 13, 262.

¹¹ *Chem. Soc. Journ.* 1880, 41.

in dem mit Brom und Kaliumacetat erhaltenen Niederschlag alles Mangan als MnO_2 , jedoch 13.03% K_2O (für den wasserfreien Zustand berechnet).^{1 2}

Es scheint hiernach die Anwesenheit einer Base dem Dioxyd den vollen Sauerstoffgehalt zu sichern.

Darstellung aus Permanganaten.

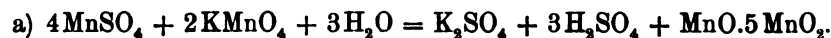
1. Aus Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung durch H_2O_2 ;³

2. durch Kochen von Permanganat mit Schwefel- oder Salpetersäure (MITSCHERLICH). RAMMELSBERG⁴ zersetzt eine Mischung von Permanganat und Schwefelsäure allmählich mit Wasser.⁵ Die Produkte enthalten Wasser und Alkali in wechselnden Mengen, nach VAN BEMMELEN⁶ auch Manganoxydul (10 MnO_2 , MnO).

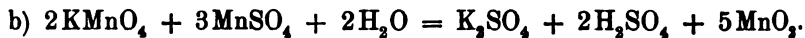
3. Durch organische Substanzen in neutraler Lösung, wie Äthylalkohol, Rhodankalium, Glycerin und Kaliumoxalat erhielten MORAWSKI und STINGL⁷ Niederschläge von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{ MnO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$; nach WRIGHT und MENKE⁸ ist die Zusammensetzung wechselnd, z. B. $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ MnO} \cdot 9 \text{ MnO}_2$, und ähnlich.

Wechselwirkung zwischen Manganosalzen und Permanganaten.

Die Ausfällung des Mangans ist bei Wechselwirkung verdünnter Lösungen von Manganosalzen und Permanganaten eine vollständige, doch ist der Verlauf der Reaktion ein verschiedener, je nachdem man die Mangansalzlösung zur Permanganatlösung hinzufliessen läßt oder umgekehrt. Im ersten Falle (Manganosalz zu KMnO_4) zersetzen 4 Moleküle MnSO_4 2 Mol. KMnO_4 nach der Gleichung:



Im letzteren Falle (Permanganat zu Mangansulfat) zersetzen 2 Mol. KMnO_4 3 Mol. MnSO_4 nach der Gleichung:



¹ Vergl. BÜTTGER, *Jahrb. d. Phys. Ver. zu Frankfurt a/M.* 58 (1857), 47; *J. B.* 1859, 202.

² *Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeft.* 60, 297 (Brom u. Natriumacetat).

³ GORGEU, *Compt. rend.* 110, 958.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 293; *J. B.* 1875, 212.

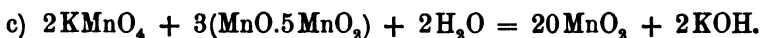
⁵ FRÉMY, *Compt. rend.* 82, 231; *J. B.* 1876, 249.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1466.

⁷ *Journ. prakt. Chem.* [2] 18, 78.

⁸ *Chem. Soc.* 1880, 35.

Bei weiterem Zusatz von Permanganat zu dem unter a) erhaltenen Niederschlag erfolgt weitere Zersetzung nach der Gleichung b) derart, daß der als MnO im Niederschlag enthaltene sechste Teil des Mangans auf Kosten des zufließenden Permanganats quantitativ zu MnO_2 oxydiert wird nach der Gleichung:



Durch Zusatz von Calciumkarbonat ist die Flüssigkeit stets neutral zu erhalten, besonders bei Anwendung von Manganochlorid, es entwickelt sich hierbei weder Sauerstoff noch Chlor.^{1 2} Schon GUYARD hatte die Umsetzung b) zur Grundlage eines Titrierverfahrens gemacht.³ VOLHARD⁴ fand jedoch, daß der Niederschlag am besten mit dem vollen Sauerstoffgehalt gewonnen wird, wenn nicht oxydierbare Metalloxyde oder deren Salze, wie Zink-, Magnesiumsulfat u. dergl. vorhanden sind. Hiermit stimmen auch die Angaben von MORAWSKI und STINGL⁵ und WRIGHT und MENKE überein, daß der Niederschlag immer Wasser und Alkali enthält und gewissermaßen der volle Sauerstoffgehalt durch die Anwesenheit von Alkali oder einer anderen Basis garantiert wird.⁶

Manganomanganite.

Diejenigen Oxyde, die ihrem Sauerstoffgehalt nach zwischen Mn_2O_3 und MnO_2 stehen, sind als Manganomanganite aufgefaßt worden

1. $MnO.2MnO_2$ bleibt als Rückstand beim Erhitzen von Manganokarbonat an der Luft auf 300° .⁷

2. $MnO.4MnO_2$ und $MnO.5MnO_2$ entstehen in hydratischer Form aus Kaliumpermanganat und einem Manganosalz bei Gegenwart starker Säuren,⁸ ferner bei Einwirkung von Chlorwasser auf Manganokarbonat,⁹ wobei auch $MnO.MnO_2$ erhalten wurde.

¹ FORCHHAMMER, *Overs. over. K. Dansk. Vid. Selsk. Forh.* 1856, 91.

² GORGEU, *Ann. Chem.* [3] 66, 159.

³ *Bull. Soc. Chim.* 6, 81; *J. B.* 1863, 679; [2] 1, 88.

⁴ *Ann. Pharm.* 198, 327.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* [2] 18, 90 ff.

⁶ HABICH, *Fresenius' analyt. Zeitschr.* 3, 474; *J. B.* 1865, 713.

⁷ REISSIG, *Ann. Pharm.* 103, 27.

⁸ GORGEU, *Bull. Soc. Chim.* 51, 1.

⁹ GORGEU, *Compt. rend.* 106, 948.

3. $3(\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2) + 10\text{H}_2\text{O}$ entsteht bei Einwirkung von Chlor auf alkalifreies gelöstes Manganacetat bei 52° .¹

4. $2\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_5\text{O}_8$ entsteht durch Zersetzen der Verbindung $2\text{Mn}_5(\text{SO}_4)_8 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$ mit viel Wasser.²

5. Manganigsaure Alkalien und manganigsaurer Kalk setzen sich mit Manganosalzen zu Manganomanganiten um.³

6. Durch Wechselwirkung von 1 Mol. KMnO_4 mit 5, 4 bzw. 3 Mol. Manganoxydulsalz entstehen alkalihaltige, braunviolette Niederschläge von der Zusammensetzung $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$, $3\text{MnO} \cdot 2\text{MnO}_2$ bzw. $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$.⁴

Alkalimanganomanganite.

1. Durch Fällen eines Manganosalzes mit Kalilauge und Einleiten von Luft wurde eine braune Substanz annähernd von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 0.25\text{MnO} \cdot 0.27\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erhalten.^{5 6}

2. Durch Reduktion von Permanganat in neutraler Lösung mit Alkohol, Glycerin, Rhodankalium, Kaliumoxalat haben MORAWSKI und STINGL⁷ konstant $\text{K}_2\text{O} \cdot 0.8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Nach WRIGHT und MENKE⁵ ist die Zusammensetzung wechselnd, z. B. $\text{K}_2\text{O} \cdot 0.3\text{MnO} \cdot 9\text{MnO}_2$, $2\text{K}_2\text{O} \cdot 0.13\text{MnO} \cdot 0.22\text{MnO}_2 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot 18\text{MnO}_2$.

3. Durch schweflige Säure wurde aus kalter Permanganatlösung $\text{K}_2\text{O} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot 0.12\text{MnO}_2$ erhalten.⁵

4. Aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffsperoxyd erhielt SWIONTOWSKI Alkalimanganomanganite von wechselnder Zusammensetzung.⁸

Kaliummanganite.

A) Wasserfreie Alkalimanganite wurden bei höheren Temperaturen von ROUSSEAU erhalten.⁹

1. Durch Schmelzen von 3 g Kaliummanganat mit 15 g Chlorkalium im offenen Platintiegel bei Kupferschmelzhitze und Ausziehen

¹ VELEY, *Chem. Soc. Journ.* 1880, 581.

² FRANKE, *Journ. prakt. Chem.* 36, 166.

³ GORGEU, *Ann. Chem. Phys.* [3] 66, 161.

⁴ GUYARD, *Bull. Soc. Chim.* 6, 81; *J. B.* 1863, 679.

⁵ WRIGHT und MENKE, *Chem. Soc. Journ.* 1880, 40.

⁶ POST, *Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gew. Fl.* 60, 297.

⁷ *Journ. prakt. Chem.* [2] 18, 78.

⁸ *Ann. Pharm.* 141, 205.

⁹ *Compt. rend.* 103, 201.

r Masse mit Wasser wurde $K_2O.10MnO_2$ dargestellt. Dunkle, in Wasser unlösliche Krystalle.

2. $K_2O.8MnO_2$ entsteht aus Kaliummanganat oberhalb Dunkelrotglut im Wasserdampf krystallisiert.

3. $K_2O.7MnO_2$, schwarze, glänzende Blättchen, entsteht wie 1, doch bei niedrigerer Temperatur. Ein zweites, gleich zusammengesetztes Salz wie 2 entsteht bei Dunkelrotglut krystallisiert in Nadeln. Auch Kaliumpermanganat giebt, andauernd geglüht, ein ebenso zusammengesetztes Salz in bräunlich-schwarzen, mikroskopischen Krystallen.

B) Wasserhaltige Alkalimanganite.

1. Annähernd $K_2O.2MnO_2$ ist der Glührückstand von $KMnO_4$. Hinterläßt, mit Wasser gewaschen, $K_2O.5MnO_2.xH_2O$,¹ nach MORAWSKI und STINGL² wird durch Waschen mit heißem Wasser $K_2O.8MnO_2.3H_2O$ erhalten.³

2. Annähernd $K_2O.5MnO_2.xH_2O$ ist der gelbe Niederschlag, der im Einleiten von Kohlensäure in alkalische Kaliummanganatlösung entsteht.⁴ Wäscht man statt mit Wasser mit 0.3—1%iger Kalilauge, so erhält man $K_2O.4MnO_2$ bzw. $K_2O.3MnO_2$.⁵

3. $K_2O.15MnO_2.xH_2O$ (annähernd) erhielt GORGEU⁶ durch Dieren von Mangandioxydhydrat mit verdünnter Kalilauge oder Kaliumkarbonatlösung in der Wärme oder Kälte.

4. $4K_2O.21MnO_2.19H_2O$ erhielten WRIGHT und MENKE⁷ als Zusammensetzung dieses Niederschlages, nachdem sie ihn mit heißem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz trocknet hatten.

5. MORAWSKI und STINGL⁸ dagegen fanden für das in derselben Weise dargestellte Präparat nach dem Trocknen bei 100° $K_2O. MnO_2.3H_2O$.

¹ RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 232.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 18, 93.

³ POST, *Verh. Bef. d. Gew. Fl.* 58, 468; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 53.

⁴ GORGEU, *Ann. Chem. Phys.* [3] 66, 58.

⁵ GORGEU, *Compt. rend.* 84, 77; vergl. Post l. c.; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1459.

⁶ *Ann. Chem. Phys.* [3] 66, 157.

⁷ *Chem. Soc. Journ.* 1880, 35.

⁸ *Journ. prakt. Chem.* [2] 18, 78.

Natriummanganite.

A) Wasserfreie Natriummanganite.

1. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MnO}_2$, schwarze seidenglänzende Nadeln, in Wasser unlöslich, entstehen, indem man im Platintiegel über dem Bunsenbrenner 3 g Natronhydrat schmilzt, 15 g trockenes Manganchlorür einträgt und Natriumnitrat, 4 Stunden auf Kupferschmelztemperatur erhält und schliesslich mit Wasser auszieht.¹

2. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{MnO}_2$, schwarze Rhomboëder, unlöslich in Wasser, entsteht wie 1, jedoch bei niedrigerer Temperatur, wenn man in dem Momente, wo das Alkali verflüchtigt ist, 10 g trockenes Natriumchlorid hinzufügt und dieses rasch abraucht. (ROUSSEAU l. c.)

B) Die wasserhaltigen Natriummanganite entstehen analog der Kaliumverbindungen, z. B. analog B 3 des vorigen Abschnittes $\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.²

Calciummanganite.

A) Wasserfreie Calciummanganite.

1. $\text{CaO} \cdot 5\text{MnO}_2$, unlösliches schwarzes krystallinisches Pulver; entsteht bei Rotglut aus Kaliumpermanganat und Chlorcalcium und bleibt nach dem Ausziehen der Masse mit Wasser zurück.³ Dasselbe wurde von ROUSSEAU⁴ erhalten, indem er Chlorcalcium, Calciumoxyd und Manganchlorür bei Luftzutritt unter Einhaltung bestimmter Temperatur erhitzte.

2. In derselben Weise wurde aus Chlorcalcium, Kalk und Manganchlorür von ROUSSEAU⁴ bei niedrigerer Temperatur $\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$ dargestellt, ferner durch Änderung der Temperatur $\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ und bei Weifsglut $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$.

B) Wasserhaltige Calciummanganite.

1. $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde beim Eingieffen von Mangannitratlösung in sehr überschüssigen Chlorkalk, wobei die Flüssigkeit alkalisch reagierte, von GORGEU⁵ erhalten. Waschen mit Wasser zersetzt.

2. Die beim WELDON'schen Braunsteinregenerierungsverfahren aus Manganlaugen mit Kalk erhaltene Masse enthält Calciummanganomanganite.

¹ ROUSSEAU, *Compt. rend.* 103, 201.

² GORGEU, *Ann. Chem. Phys.* [3] 66, 157.

³ RISLER, *Bull. Soc. Chim.* [2] 30, 110; *J. B.* 1878, 274.

⁴ *Compt. rend.* 101, 167.

⁵ GORGEU, *Ann. Chem. Phys.* [3] 66, 157.

Strontiummanganite.

1. $\text{SrO} \cdot 5\text{MnO}_2$ wurde analog dem Calciumsalz von RISLER¹ gewonnen.

2. $\text{SrO} \cdot 2\text{MnO}_2$ und $\text{SrO} \cdot \text{MnO}_2$ wurden von ROUSSEAU² aus Strontiumchlorid, Strontiumhydroxyd und Manganchlorür erhalten. Über 1100° geht das Dimanganit in das Manganit und bei Weisglut in SrMnO_4 über.

Baryummanganite.

A) Wasserfreie Baryummanganite.

$\text{BaO} \cdot 5\text{MnO}_2$ wurde von RISLER¹ und ROUSSEAU², $\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_2$ und $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$ von ROUSSEAU² nach den bei den Calcium- und Strontiumsalzen angegebenen Verfahren gewonnen. $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$ wurde auch von ROUSSEAU und SAGLIER³ aus Baryummanganat und Chlorbaryum erhalten.

B) $\text{BaO} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ giebt MORAWSKI und STINGL an, aus dem Kaliumsalz $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch Kochen mit Chlorbaryum erhalten zu haben, doch sind von GORGEU und WRIGHT und MENKE andere Zusammensetzungen für das Kaliumsalz angegeben (vgl. Kaliummanganite B 3, 4 und 5).

Magnesiummanganite.

1. Beim Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Manganchlorür unter Luftzutritt nach WELDON entsteht nach der Gleichung $2\text{MgCl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{MgO} \cdot \text{MnO}_2 + 3\text{Cl}_2$ ein Manganit.⁴

2. Beim Ausfällen von Mangansalzlösungen mit Permanganat wird nach VOLHARD das Mangandioxyd vollständig und mit dem vollen Sauerstoffgehalt am besten bei Gegenwart von Metallsalzen wie Calcium-, Baryum-, Magnesium-, Zink- und Kupfersalzen gefällt, wobei sich Manganite bilden (vgl. oben Wechselwirkung zwischen Mangansalzen und Permanganaten).^{5 6}

¹ RISLER, *Bull. Soc. Chim.* [2] 30, 110; *J. B.* 1878, 274.

² *Compt. rend.* 101, 167.

³ *Compt. rend.* 99, 139.

⁴ Die Angabe LEMOINE, *Ann. Mines* [7] 3, 5 ist bei DAMMER u. GJELIN-KRAUT irrtümlich, i. e. ist nur von $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ (ohne Analyse) die Rede, nicht von Magnesium.

⁵ VOLHARD, *Ann. Pharm.* 198, 321.

⁶ WRIGHT und MENKE, *Chem. Soc. Journ.* 1880, 89.

Zinkmanganit.

$\text{ZnO} \cdot 5\text{MnO}_2$ wurde von RISLER¹ wie die analogen Erdalkaliverbindungen erhalten.

Bleimanganit.

1. $\text{PbO} \cdot 5\text{MnO}_2$ wie $\text{ZnO} \cdot 5\text{MnO}_2$, RISLER¹ l. c.

2. $\text{PbMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist nach JOLLES² der braune Niederschlag, der durch Bleiacetat in Permanganatlösung entsteht. Er soll in Wasser suspendiert ein Manganit PbMnO_3 geben und beim Glühen wieder in Manganat übergehen.

Silbermanganit.

1. Ag_2MnO_3 entsteht nach GORGEU durch gemäßigte Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf eine kaltgesättigte Lösung von Silberpermanganat als brauner Niederschlag.³

2. $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Kochen der von MORAWSKI und STINGL erhaltenen Kaliumverbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit einem Silbersalz, ebenso soll ein Quecksilbersalz $\text{HgO} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entstehen.⁴

Experimenteller Teil.

Gelegentlich der Ausarbeitung einer quantitativen Manganbestimmung hat Prof. G. v. KNORRE⁵ folgendes gefunden. Mangansalze werden durch Ammoniumpersulfatlösung zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Siedehitze vollständig als Mangandioxydhydrat gefällt. Löst man daher den abfiltrierten Mangandioxydniederschlag in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Ferrosulfat, Oxalsäure oder Wasserstoffsperoxyd auf und titriert mit Permanganatlösung zurück, so ist es in einfacher Weise möglich, den Mangan Gehalt beispielsweise in Stahl und Eisen, Ferromangan u. s. w. zu bestimmen.

¹ *Bull. Soc. Chim.* [2] 30.

² *Chem. Centrbl.* 1888, 58.

³ GORGEU, *Compt. rend.* 110, 958.

⁴ GORGEU, *Ann. chem. Phys.* [3] 66.

⁵ G. v. KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, Heft 46.

Diese Methode ist nur bei Anwesenheit von Kobaltsalzen nicht ohne weiteres anwendbar, da diese durch Persulfat als Kobaltoxydhydrat^{1,2} gefällt werden und dieses (Co₂O₃) ebenfalls wie Mangandioxyd auf Oxalsäure u. s. w. in saurer Lösung oxydierend wirkt. Ebenso würde die Anwesenheit von Bleisalzen stören, da das zunächst entstehende Bleisulfat beim Kochen mit Persulfat in Bleilioxydhydrat verwandelt wird und dieses ebenfalls Sauerstoff abgeben würde. Alle übrigen Metallsalze wie Zink-, Kupfer-, Aluminium-, Eisen- und Nickelsalze werden in saurer Lösung für sich allein durch Persulfat nicht gefällt. Calcium-, Baryum- und Strontiumsalze werden zwar als Sulfate niedergeschlagen, beeinflussen jedoch die Titration nicht. Trotzdem reißt der Mangandioxydniederschlag bei Gegenwart von Metallsalzen infolge seines säuerartigen Charakters stets nicht unerhebliche Mengen der betreffenden Metalloxyde mit nieder, deren Anwesenheit die Titration nicht beeinflusst. Wie groß die Menge der selbst in schwefelsaurer Lösung nitrgerissenen Metalloxyde ist, davon geben bereits einige Versuche von KNORRE's (l. c.) eine ungefähre Kenntnis. Auf 0.13033 g Mn, also 0.20615 g MnO₂, wurden

	annähernd 0.0328 g CuO
	0.0169 g NiO,
auf 0.1338 g Mn, also 0.2116 g MnO ₂ , wurden . .	0.0217 g ZnO
und selbst nach Auflösen des einmal gefällten Niederschlages in Wasserstoffsuperoxyd und nochmaligem Fällen mit Persulfat	0.0175 g NiO
mit niedergeschlagen.	

Für die vorliegende Arbeit interessierte nun nicht die analytische Bedeutung dieser Versuche, sondern es sollte im Anschluß an dieselben und auf Anregung von Prof. v. KNORRE zunächst untersucht werden, ob es möglich ist, Mangandioxydhydrat bei Gegenwart von Metallsalzen mit Persulfat derart auszufällen, daß zwischen dem Mangandioxydhydrat und dem Metalloxyd ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis besteht.

1.

Fällungen von Mangansulfatlösungen mit Persulfat bei Anwesenheit von Kupfersalzen.

Für die folgenden Versuche wurde eine Lösung von 42.54 g Manganammoniumsulfat in 2000 ccm verwendet. Der Mangangehalt

¹ E. HÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 92—102.
² MAWBOW, *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 263 ff.

wurde nach der ENGELS'schen Methode elektrolytisch^{1 2} ermittelt. 50 ccm der Lösung wurden mit einer solchen von 10 g Ammoniumacetat und 1.5—2 g Chromalaun versetzt, auf ca. 150 ccm in einer gewogenen mattierten Platinschale aufgefüllt, auf ca. 80° erwärmt und mit 1 Amp. (3.1—3.4 Volt Spannung) etwa 1½ Stunden elektrolysiert. Nach dieser Zeit war in einer Probe mit Bleidioxid und Salpetersäure kein Mangan mehr nachzuweisen. Die Schale wurde zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen. Es wurde

0.2160 g Mn_2O_4 entsprechend 0.15558 g Mn und
 0.2144 g Mn_2O_4 „ 0.15443 g Mn,

im Mittel 0.15505 g Mn in 50 ccm gefunden.

1. 50 ccm dieser Lösung wurden mit 1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 ccm Wasser und 50 ccm einer Ammoniumpersulfatlösung versetzt, die ca. 3 g Persulfat in 50 ccm enthielt. Bei langsamem Erwärmen färbte sich die klare blaue Lösung erst chromgrün, wurde dann allmählich trüber und blaugrün, schliesslich entsteht ein brauner Niederschlag. Hierauf wurde 5 Minuten im Sieden erhalten, wobei sich der Niederschlag mit schwarzbrauner Farbe vermehrt, und dann abfiltriert. Im blau gefärbten Filtrat ist mit Persulfat durch weiteres Kochen kein Niederschlag oder Trübung nachzuweisen. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser weder Kupfer noch Schwefelsäure nachweisbar waren, darauf in eine gewogene Platinschale gespült und das Filter mit einer Mischung von Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd quantitativ in die Platinschale hinein ausgewaschen. Durch gelindes Erwärmen wurde der Niederschlag in der Platinschale vollständig in Lösung gebracht und bei 1 Amp. und 60—70° in 1½—2 Stunden elektrolysiert. Der gesamte Salpetersäurezusatz (spez. Gew. 1.16) betrug etwa 25 ccm bei 125—150 ccm Schaleninhalt. Gefunden wurde 0.0213 g Cu.

Die folgenden Versuche wurden in derselben Weise wie der eben beschriebene durchgeführt mit der Abänderung, dass der Kupfersulfatzusatz stetig gesteigert wurde.

Bei Versuch 2 wurden 2 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser zu 50 ccm der Mangansulfatlösung hinzugefügt und mit 50 ccm derselben Persulfatlösung (enthaltend 3 g in 50 ccm) gefällt. Der Kupfergehalt des Niederschlages betrug 0.0298 g.

¹ B. NEUMANN, Theorie u. Praxis der analyt. Elektrolyse, S. 136.

² ENGELS, Zeitschr. Elektrochem. 2 (1895), 410.

Für Versuch 3 wurden 3 g Kupfersulfat in 150 ccm Wasser angewendet, der Kupfergehalt des Niederschlages betrug 0.0322 g.

4. Bei Zusatz von 4 g Kupfersulfat in 200 ccm Wasser wurden 0.0322 g Cu gefunden.

5. Bei Zusatz von 5 g Kupfersulfat in 250 ccm Wasser 0.0249 g Cu.

6. Bei Zusatz von 6 g Kupfersulfat in 300 ccm Wasser 0.0350 g Cu.

Es liegt also, wie hieraus hervorgeht, bei der Fällung dieser Niederschläge die Tendenz vor zur Bildung von Manganiten von der Form $\text{CuO} \cdot x \text{MnO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Da nun der Mangangehalt der Lösung bekannt war und dieses als Dioxydhydrat vollständig gefällt worden ist, so kann man folgende Proportion aufstellen: 0.15505 g Mn, d. i. der Mangangehalt von je 50 ccm der Lösung, verhält sich zu der gefundenen Menge Cu wie = $55x : 63.6$.

$$\text{Also } x = \frac{0.15505 \cdot 63.6}{\text{gefundene Kupfermenge} \cdot 55}$$

Hieraus berechnet sich nach den oben angegebenen Zahlen:

1. für Zusatz von 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuO : 8.4	MnO_2
2. „ „ „ 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuO : 6.0	MnO_2
3. „ „ „ 3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuO : 5.56	MnO_2
4. „ „ „ 4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuO : 5.56	MnO_2
5. „ „ „ 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuO : 7.2	MnO_2
6. „ „ „ 6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuO : 5.1	MnO_2 .

2.

Wiederholung dieser Versuche unter Ammoniakzusatz.

1. Zu 50 ccm der bekannten Manganlösung wurden 50 ccm einer Kupfersulfatlösung (enthaltend 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm) hinzugegeben, hierzu ein Gemisch von 50 ccm Ammoniumpersulfatlösung (enthaltend 3 g Persulfat in 50 ccm) und 50 ccm 10%iges Ammoniakwasser hinzugefügt. Es entstand intensive Blaufärbung und ein brauner Niederschlag. Nachdem die Flüssigkeit mit Niederschlag 5 Minuten im Sieden erhalten war, wurde abfiltriert und der Kupfergehalt in der bereits angegebenen Weise ermittelt, und zwar wurden 0.0374 g Cu gefunden.

2. Unter sonst gleichen Bedingungen wie unter 1 wurde der Versuch mit 2 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser ausgeführt und 0.0458 g Cu gefunden, und

3. bei Anwesenheit von 3 g Kupfersulfat in 150 ccm Wasser wurde der Kupfergehalt von 0.0512 g ermittelt. Nimmt man daher wiederum für diese Niederschläge die Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot x \text{MnO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ an, so läßt sich, wie unter 1 bereits dargelegt, berechnen:

$$x = \frac{0.15505 \cdot 63.6}{a \cdot 55}$$

wo a die gefundene Kupfermenge in Grammen bedeutet. Hieraus ergibt sich

- | | | | |
|---|----------------|---------------------|----------------|
| 1. für 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | das Verhältnis | $\text{CuO} : 4.79$ | MnO_2 |
| 2. „ 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | „ „ | $\text{CuO} : 3.91$ | MnO_2 |
| 3. „ 3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | „ „ | $\text{CuO} : 3.50$ | MnO_2 |

3.

Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat.

Da durch Ammoniak allein bereits in Mangansalzlösungen ein Niederschlag von Oxydulhydrat, der sich zu Sesquioxyd oxydiert, entsteht, so wurde gleichzeitig Ammoniumsulfat hinzugefügt, welches die Fällung durch Ammoniak erheblich verzögert.

1. Es wurden daher zu 50 ccm der bekannten Manganlösung 50 ccm einer Kupfersulfatlösung, enthaltend 1 g Kupfersulfat in 50 ccm, darauf 4 g Ammoniumsulfat in 20 ccm Wasser und 50 ccm 10%iges Ammoniakwasser hinzugefügt. Diese Mischung blieb tieferblau und vollkommen klar, auch auf Zusatz von 50 ccm Ammoniumsulfatlösung (enthaltend ca. 3 g Kupfersulfat). Nach einiger Zeit würde natürlich auch in der Kälte ein Niederschlag entstehen, es wurde jedoch sofort erwärmt und etwa 5 Minuten gekocht. Der abfiltrierte Niederschlag wurde (ebenso auch bei den folgenden Versuchen 2—6b) mit heißem Wasser ausgewaschen, bis weder Schwefelsäure noch Kupfer im Waschwasser nachzuweisen waren und der Kupfergehalt in der bereits beschriebenen Weise ermittelt. Gefunden wurden 0.0286 g Cu.

2. Unter Beibehaltung der gleichen Bedingungen wurden hierauf 50 ccm einer Kupferlösung, die 2 g Kupfersulfat in der genannten Flüssigkeitsmenge enthielt, angewendet und der Kupfergehalt des Niederschlages zu 0.0332 g gefunden.

Bei den Versuchen 3—6b wurden je 50 ccm der bekannten Manganlösung mit je 50 ccm einer Kupferlösung versetzt, die

	bei Versuch 3	3 g Kupfersulfat
	„ „ 4	4 g „
	„ „ 5	5 g „
und	„ „ 6 a u. b	10 g „

in dem genannten Flüssigkeitsvolumen enthielt. Hierzu wurden 8 g Ammoniumsulfat in 40 ccm Wasser und 25 ccm 10%iges Ammoniak, darauf 50 ccm (enthaltend 3 g) Ammoniumpersulfatlösung hinzugefügt und 5 Minuten gekocht. Der Kupfergehalt der erhaltenen Niederschläge betrug

	bei Versuch 3	0.0580 g Cu
	„ „ 4	0.0474 g Cu
	„ „ 5	0.0756 g Cu
	„ „ 6 a	1.2788 g Cu
und	„ „ 6 b	1.1162 g Cu.

In der bereits angegebenen Weise berechnet sich aus diesen Zahlen das Verhältnis von $\text{CuO} : x\text{MnO}_2$, und zwar

für Versuch	bei Anwendung von	
1	1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 6.26 \text{ MnO}_2$
2	2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 5.56 \text{ MnO}_2$
3	3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 3.09 \text{ MnO}_2$
4	4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 3.78 \text{ MnO}_2$
5	5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 2.37 \text{ MnO}_2$
6 a	10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10CuO : 1.4 MnO_2
6 b	10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10CuO : 1.6 MnO_2 .

Der auffallend hohe Kupfergehalt der beiden letzten Versuche 6 a und 6 b ist dadurch zu erklären, daß das Kupferoxyd-Ammoniak beim Kochen Kupferoxyd abscheidet. Wurde hingegen wie bei den folgenden Versuchen 7 und 8 mit einem Gemisch von Ammoniak und Ammoniumsulfat ausgewaschen, so wurde trotz Zusatz größerer Mengen von Kupfersulfat der Kupferoxydgehalt des Niederschlages außerordentlich herabgesetzt.

7. Es wurden 10 g Kupfersulfat in 50 ccm, 16 g Ammoniumsulfat in 80 ccm, 50 ccm 10%iges Ammoniakwasser, 50 ccm der bekannten Manganlösung mit einander gemischt und wie bisher mit

50 ccm (enthaltend 3 g) Persulfatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde mit einer heißen Mischung von 120 ccm der obigen Ammoniumsulfatlösung (enthaltend 24 g Ammoniumsulfat) und dem gleichen Volumen Ammoniakwasser ausgewaschen, darauf mit heißem Wasser. Der Kupfergehalt betrug 0.0170 g Cu.

8. Für Versuch 8 wurden 15 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser angewendet, im übrigen die Mengenverhältnisse des vorigen Versuchs beibehalten, auch in derselben Weise ausgewaschen. Der Kupfergehalt betrug 0.0101 g Kupfer.

9. Es wurden 20 g Kupfersulfat in 100 ccm angewendet, sonst wie bei 7 und 8. Der Kupfergehalt betrug 0.0067 g Cu. Das Verhältnis zwischen CuO und MnO₂ berechnet sich hiernach

für Versuch	bei Anwendung von	
7	10 g CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuO: 10.54 MnO ₂
8	15 g CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuO: 19.72 MnO ₂
9	20 g CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuO: 26.75 MnO ₂

Es wurde also Kupferoxyd herausgelöst.

4.

5 g Mangansulfat, 10 g Kupferchlorid-Ammoniumchlorid und 20 g Ammoniumsulfat wurden zusammen in 300 ccm Wasser gelöst, 100 ccm 10%iges Ammoniak und 20 g Ammoniumpersulfat in 200 ccm hinzugefügt und zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Der entstandene Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht und dekantiert, dann auf dem Filter heiß ausgewaschen, schliesslich abgesaugt und bei 80—90° getrocknet. In 0.1518 g Substanz, die bei 80—90° zur Gewichtskonstanz getrocknet war, wurden nur 0.0070 g Cu gefunden, entsprechend 5.77% CuO.

5.

Zusatz von Natriumacetat.

1. 50 ccm der bekannten Manganlösung wurden mit 1 g Kupfersulfat in 50 ccm Wasser und 6 g Natriumacetat in der gleichen Wassermenge versetzt. Die Lösung blieb klar, ebenso auf Zusatz von 50 ccm Persulfatlösung, enthaltend 3 g Persulfat. Der Niederschlag entstand erst beim Erwärmen, es wurde 5 Minuten gekocht, abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Kupfergehalt des Niederschlages betrug 0.0742 g Cu.

2. Es wurden hierauf zu 50 ccm der bekannten Manganlösung 5 g Kupfersulfat und 10 g Natriumacetat, die in je 50 ccm gelöst waren, hinzugegeben und mit 50 ccm Persulfatlösung (enthaltend 3 g) 5 Minuten gekocht. Im Niederschlag wurden 0.8158 g Cu gefunden.

Dieser hohe Kupfergehalt war dadurch zu erklären, daß eine mit Natriumacetat versetzte Kupfersulfatlösung beim Kochen basisches Kupfersalz ausscheidet.

3. Es wurde daher der Versuch 2 in folgender Weise wiederholt: 50 ccm Kupferlösung, enthaltend 5 g Kupfersulfat, wurden mit dem gleichen Volumen Natriumacetatlösung, enthaltend 10 g Natriumacetat, einige Minuten gekocht, der entstandene Niederschlag mit einigen ccm Essigsäure gelöst und die Lösung filtriert, so daß sie vollkommen klar und auch bei weiterem Kochen klar blieb. Sie wurde darauf mit 50 ccm der bekannten Manganlösung und 50 ccm Persulfatlösung (3 g) 5 Minuten gekocht. Der Niederschlag enthielt 0.0480 g Cu. Es ergibt sich hieraus das Verhältnis von $\text{CuO} : \text{MnO}_2$

für Versuch	bei Anwendung von	
1	1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 2.41 \text{ MnO}_2$
2	5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CuO} : 1.09 \text{ MnO}_2$
3	5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} : 3.73 \text{ MnO}_2$

Wiewohl bei den bisherigen Versuchen die Tendenz zur Bildung von Manganiten nicht zu verkennen war, so war es doch nicht gelungen, zu konstanten, von der Konzentration unabhängigen stöchiometrischen Verhältnissen zu gelangen. Es wurde daher zu Versuchen mit Silbernitrat übergegangen, da das Silber in seinem Oxyd ausgeprägt basische Eigenschaften besitzt.

Anmerkung: Durch besondere Versuche war ermittelt worden, daß Mangansalze durch Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung vollständig gefällt werden, wobei allerdings der Sauerstoffgehalt etwas niedriger gefunden wurde, als dem Dioxyd entspricht.

6.

2 g Mangannitrat und 2 g Silbernitrat, Mengen, die annähernd im Verhältnis von 1 Mol. Mangannitrat zu 1.6 Mol. Silbernitrat stehen, wurden in je 50 ccm Wasser gelöst, zu der Mischung eine Lösung von 12 g Ammoniumpersulfat in 200 ccm hinzugegeben, erwärmt und etwa 7 Minuten gekocht. Eine Bildung (Rotfärbung)

von Permanganat war in geringem Maße zu beobachten.¹ Der Niederschlag wurde nach dem Absitzen filtriert — das Filtrat war fast farblos — und ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Silber mehr nachzuweisen war, dann bei 105° getrocknet.

a) Zur Analyse wurden 0.1975 g der Substanz zur Gewichtskonstanz bei 100—105° abgewogen, in Oxal- und Salpetersäure gelöst und mit Kochsalzlösung gefällt. Es wurden 0.0504 g Chlorsilber, entsprechend 0.04074 g Silberoxyd, gefunden.

(Falls man nun das Filtrat mit Persulfat fällen will, muß man die durch Schwefelsäure frei werdende Salzsäure durch Ammoniak neutralisieren, da freie Salzsäure das gefällte Dioxyd wieder auflösen würde. In ammoniakalischer anstatt schwefelsaurer Lösung wurde aber der Mangangehalt zu niedrig gefunden.)

b) Es wurden daher 0.2351 g bei 100—105° zur Gewichtskonstanz getrocknet, in Oxal- und Salpetersäure gelöst und mit Kochsalzlösung gefällt. Es wurden 0.0584 g AgCl, entsprechend 0.04721 g Ag₂O, gefunden.

Das Filtrat wurde, um die oben erwähnten Fehlerquellen zu vermeiden, mit Schwefelsäure eingedampft, und dann in schwefelsaurer Lösung mit Persulfat gefällt. Der Niederschlag wurde in 50 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Lösung von MOHR'schem Salz gelöst und mit 8.8 ccm Permanganatlösung, entsprechend 8.78 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normallösung, zurücktitriert. Es waren also $(50.0 - 8.78) \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \text{ g} = 0.17931 \text{ g MnO}_2$ vorhanden.

7.

Dieselben Gewichtsmengen wie beim vorigen Versuch, 2 g Mangannitrat, 2 g Silbernitrat und 12 g Ammoniumpersulfat, wurden zusammen in 300 ccm Wasser gelöst und ca. 20 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Ein Niederschlag bildet sich beim Zusatz von Persulfat sofort in der Kälte, während Persulfat in Mangan- oder Silbersalzlösungen allein (zunächst wenigstens) keine Fällung erzeugt. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist erheblich durch Permanganat rot gefärbt. Es wurde nach dem Abfiltrieren heiß ausgewaschen, bis im Filtrat weder Permanganat noch Silber vorhanden waren. Die Substanz wurde bei 105° getrocknet.

¹ Vergl. H. MARSHALL, Nachweis und Best. kleiner Mengen von Mangan. *Chem. News* 83 (1901), 76. Referat *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 549.

a) Zur Analyse wurden 0.1798 g angewendet, die bei 100—105° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren. Nach Lösen in Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd und Fällen mit Kochsalzlösung wurden 0.0438 g AgCl, entsprechend 0.0354 g Ag₂O, gefunden.

b) Zu einer zweiten Analyse wurden 0.1763 g bei 100—105° zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz verwendet und in der bei a angegebenen Weise 0.0442 g AgCl, entsprechend 0.03573 g Ag₂O, ermittelt.

Das Filtrat von Chlorsilber wurde mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, wodurch die Salzsäure entfernt wurde, dann mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Persulfat gefällt. Der Niederschlag wurde in 50 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Eisenoxydulsalzlösung gelöst, mit 19.8 · 0.998 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Permanganatlösung zurücktitriert, und somit wurden $30.24 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000}$ g MnO₂ gefunden = 0.13154 g MnO₂.

Nach den Analysen 6 b und 7 b berechnen sich die Verhältnisse von Ag₂O zu xMnO₂ aus den Proportionen

$$6b \quad \frac{472.1}{1793.1} = \frac{232 (Ag_2O)}{87 x_1 (xMnO_2)}$$

und

$$7b \quad \frac{357.3}{1315.4} = \frac{232}{87 x_2}$$

Es ergibt sich hieraus für den in der Siedehitze erzeugten Niederschlag 6 das Verhältnis Ag₂O:10.12MnO₂ und für den in der Kälte erhaltenen 7 das Verhältnis Ag₂O:10.35MnO₂, also ziemliche Übereinstimmung.

Es wurde hieraus geschlossen, daß in beiden Fällen derselbe Körper erhalten worden war, was auch die Zusammenstellung der Prozentzahlen zeigt:

	6.		7.	
Ag ₂ O	20.63%	20.08%	19.69%	20.27%
MnO ₂		76.27%		74.61%

8.

Zur Kontrollierung der Versuche 6 und 7 wurden 3 g Mangannitrat, 3 g Silbernitrat und 15 g Ammoniumpersulfat in 300 ccm Wasser etwa 10 Minuten gekocht. Eine anfängliche Rotfärbung

verschwand beim Kochen vollständig. Es wurde heiß ausgewaschen, bis kein Silber im Waschwasser nachweisbar war, abgeseigt und bei 105° getrocknet.

a) Zur Analyse wurden 0.4392 g Substanz, die bei 150—160° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, in Salpetersäure und Wasserstoffsperoxyd gelöst und mit Salzsäure gefällt. Es wurden 0.1081 g AgCl, entsprechend 0.08738 g Ag₂O, gefunden. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Persulfat gefällt. Der Mangandioxydniederschlag wurde in 100 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Eisenoxydulsalzlösung gelöst und mit 23.3 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Permanganatlösung zurücktitriert, es wurden somit $76.7 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \text{ g} = 0.33365 \text{ g MnO}_2$ gefunden. Es waren also 19.896% Ag₂O und 75.97% MnO₂ vorhanden, wieder in ziemlicher Übereinstimmung mit den bei den Versuchen 6 und 7 ermittelten Zahlen.

b) Um den Gehalt an disponiblen Sauerstoff zu bestimmen wurden 0.1898 g der bei 150—160° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz in 100 ccm Oxalsäure, die 98.84 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Säure entsprachen, gelöst und mit 68.2·0.9815 cc einer $\frac{1}{10}$ Permanganatlösung zurücktitriert. Es wurden also $98.84 \text{ ccm} - 66.94 \text{ ccm}$ verbraucht, also $31.90 \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1898 \% = 13.45\%$ disponibler Sauerstoff gefunden.

c) Es wurden in einem Porzellantiegel 0.2022 g Substanz, die bei 150—160° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, abgewogen. Darauf wurde der Tiegel mehrmals auf der Gebläseflamme wieder zur Gewichtskonstanz geglüht und eine Gewichtsabnahme von 0.0236 g festgestellt, eine Abnahme von 11.67%.

Eine Vergleichung der unter 6, 7 und 8 gefundenen Analysenanzahl führt dazu, für alle drei Substanzen die Zusammensetzung Ag₂O·10MnO₂·3H₂O anzunehmen, wobei vielleicht der Wassergehalt nicht immer konstant ist. Dies veranschaulicht die folgende Zusammenstellung:

	Gefunden für			Berechnet für	
	6	7	8	i. Mittel Ag ₂ O·10MnO ₂ ·3H ₂ O	
Ag ₂ O	20.08%	20.27%	19.896%	20.08%	20.07%
MnO ₂	76.27	74.61	75.97	75.62	75.26
Diff.	3.65	5.12	4.134	4.30	4.67
	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
Disponibler Sauerstoff			13.45%		13.84%

Nimmt man an, daß die Verbindung $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 10\text{MnO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beim Glühen nicht nur 3 Mol. Wasser, sondern noch 5 Atome Sauerstoff abgibt und in $\text{Ag}_2\text{O}\cdot 5\text{Mn}_2\text{O}_3$ übergeht, so beträgt diese Abnahme theoretisch 11.626%, gefunden wurden 11.67%. Hiermit wäre das von ROUSSEAU dargestellte wasserfreie Manganit $\text{K}_2\text{O}\cdot 10\text{MnO}_2$ zu vergleichen.

9.

Es wurden nun mit Eisenoxyd-, Aluminium- und Chromoxydsalzen in der gleichen Richtung Versuche angestellt.

10 g Eisenammonium-Alaun wurden mit 4 g Manganammoniumsulfat in Wasser gelöst (die Gewichtsmengen verhalten sich wie 1 Mol. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot \text{Am}_2\text{SO}_4\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zu 1 Mol. $\text{MnSO}_4\cdot \text{Am}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), eine Lösung von 12 g Ammoniumpersulfat hinzugegeben, so daß das Gesamtvolumen 300 ccm betrug. Die ursprünglich rotbraune Färbung schlug beim Persulfatzusatz in der Kälte in gelb um, beim Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit, und es entstand ein schokoladenbrauner Niederschlag. Es wurde hierauf etwa 7 Minuten gekocht. Nach dem Absitzen wurde filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachzuweisen war. Der Niederschlag wurde dann noch zweimal in kochendem Wasser suspendiert, zuletzt abgesaugt und bei 100° getrocknet. Er zeigt eine rötlich-braune Farbe.

a) Zur Analyse wurden 0.2224 g Substanz, die bei $150\text{--}160^\circ$ zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, in Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst, die Lösung mit Soda neutralisiert und mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung das Eisenoxyd vom Mangansalz getrennt. Das Eisenoxyd wurde dann gelöst und zum zweiten Male mit Ammoniak gefällt. Es wurden 0.0752 g Fe_2O_3 , entsprechend 33.813% Fe_2O_3 , gefunden.

b) In 0.2054 g Substanz wurden in derselben Weise 0.0693 g Fe_2O_3 , entsprechend 33.739% Fe_2O_3 , ermittelt. Das Filtrat wurde eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Ammoniumpersulfat in der Hitze gefällt. Das Mangandioxyd wurde in 50 ccm, entsprechend 49.42 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure, gelöst und mit 20.6 ccm Permanganatlösung, entsprechend 20.22 ccm $\frac{1}{10}$ n., zurücktitriert, demnach $29.2\cdot 4.35\cdot \frac{1}{1000}\cdot 100/0.2054\%$ MnO_2 , = 61.84% MnO_2 , gefunden. Für $3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{MnO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich

34.188% Fe_2O_3 ,	während 33.81% Fe_2O_3 und	33.74% Fe_2O_3
61.965% MnO_2 ,		61.84% MnO_2
3.847% Diff.		
100.00 %		

gefunden wurden.

10.

10 g Aluminiumammoniumalaun wurden mit 3 g Mangansulfat in Wasser gelöst (die Gewichtsmengen verhalten sich wie 1 Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zu 1 Mol. $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hierzu eine Lösung von 12 g Ammoniumpersulfat hinzugegeben, so daß das Gesamtvolumen wieder 300 ccm betrug. Die farblose, klare Flüssigkeit wurde beim Erwärmen erst gelblich, dann fiel ein schwarzbrauner Niederschlag aus. Es wurde einige Minuten im Sieden erhalten, abfiltriert, der Niederschlag mehrmals vom Filter heruntergespritzt und in kochendem Wasser suspendiert, mit heißem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, schließlich wurde der Niederschlag auf eine Filterplatte gespritzt und abgesaugt, darauf bei 100° getrocknet.

Zur Analyse wurden 0.1416 g Substanz, die bei 110° getrocknet waren, verwendet. Die Trennung des Aluminiumoxyds vom Mangansalz wurde mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung ausgeführt und zwar mehrmals, da das Aluminiumoxydhydrat Manganoxyde mitreißt und infolgedessen nur schwierig ganz farblos zu erhalten ist. Gefunden wurden nur 0.0051 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.60\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Persulfat gefällt. Der Niederschlag wurde in 50 ccm, entsprechend 48.63 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure, gelöst und mit 18.4 ccm, entsprechend 18.11 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung, zurücktitriert. Es wurden demnach $30.52 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \text{ g} = 0.13276 \text{ g MnO}_2$ gefunden, = 93.76% MnO_2 .

Der Niederschlag besteht also fast ausschließlich aus MnO_2 (93.76%), während die Menge des mitgerissenen Al_2O_3 nur 3.60% beträgt und noch 2.64% Wasser vorhanden sind. Dies wird auch erklärlich, da das Aluminiumoxydhydrat selber in ausgeprägter Weise die Eigenschaften einer Säure besitzt und Aluminate bildet, während die basischen Eigenschaften zurücktreten.

11.

Es wurden 10 g Chromammoniumalaun mit 3 g Mangansulfat (die Mengen verhalten sich wie 1 Mol. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ zu

1 Mol. $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) gelöst und eine Lösung von 12 g Ammoniumpersulfat hinzugegeben; das Gesamtvolumen betrug 300 ccm. Nachdem erwärmt und etwa 5 Minuten im Kochen erhalten worden war, war die über dem Mangandioxydniederschlag stehende Flüssigkeit infolge der durch Oxydation entstandenen Chromsäure gelbrot. Der Niederschlag wurde heiß ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gelb, sondern farblos und auch keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, dann abgesaugt und bei 105° getrocknet. In dem Niederschlag waren vielleicht Spuren von Chrom nachweisbar. Es lag daher nahe, da die ursprünglich beabsichtigte Vereinigung von Cr_2O_3 und MnO_2 zum entgegengesetzten Resultat geführt hatte, hierauf eine

quantitative Trennung von Chromoxyd- und Mangansalzen
zu gründen.

Es wurden daher zunächst die zu verwendenden Chrom- und Mangansalze auf ihren Chrom- bzw. Mangangehalt analysiert. 1.0022 g Chromammoniumalaun wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, die Menge des im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglühten Chromoxyds betrug 0.1603 g = 15.994% Cr_2O_3 , während theoretisch 15.987% berechnet werden. Ferner wurden 0.5364 g Manganammoniumsulfat mit Persulfat gefällt. Zur Titration wurden 50 ccm Oxalsäure und 21.65 ccm Permanganatlösung, entsprechend 48.63 ccm $\frac{1}{10}$ n. — 21.31 ccm $\frac{1}{10}$ n., verbraucht, daher $27.32 \cdot 3.55 \cdot \frac{1}{1000}$ g $\text{MnO} = 18.08\%$ MnO gefunden, während 18.158% MnO theoretisch berechnet werden.

a) Es wurden 1.0000 g Chromammoniumsulfat mit 0.15 g Mangansulfat in Wasser gelöst, mit etwa 5 g Ammoniumpersulfat bei einem Flüssigkeitsvolumen von 200 ccm langsam erwärmt und etwa 5—7 Minuten im Kochen erhalten. Darauf wurde das gefällte Mangandioxyd abfiltriert, heiß ausgewaschen, bis das Waschwasser vollkommen farblos war. Das gelbrote Filtrat mit dem Waschwasser wurde in einem geräumigen Erlenmeyerkolben aufgetangen, so daß ein Eindampfen nicht nötig war, und mit Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol reduziert, bis die Farbe vollkommen grün und kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen war. Hierauf wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag im Porzellantiegel zur Gewichtskonstanz geglüht. Es wurden 0.1606 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 16.06\%$ Cr_2O_3 , also ein mit dem theoretischen (15.987%) und dem oben gefundenen (15.994%) übereinstimmender Wert.

b) In derselben Weise wurde darauf eine Lösung analysiert,

die 0.5313 g Manganammoniumsulfat und 1.0442 g Chromammoniumalaun enthielt, und zwar wurden 0.1700 g Cr_2O_3 gefunden, gleich 16.28% Cr_2O_3 .

Das durch Persulfat gefällte und gut ausgewaschene Mangan-dioxyd wurde in 50 ccm Oxalsäure gelöst und mit 21.2 ccm Permanganatlösung zurücktitriert, entsprechend 48.63 $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure — 20.86 ccm $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung. Es wurden also $27.7 \frac{1}{1000}$ g $\text{MnO} = 18.55\%$ MnO gefunden.

Zusammenstellung.

	Berechnet:	d. Einzelanal. gefunden:	Nach der Trennung a	gefunden: b
Cr_2O_3	15.987%	15.994%	16.06%	16.28%
MnO	18.16%	18.08%		18.55%

12.

Ein weiterer Versuch wurde mit Zinksulfat ausgeführt. 5 g Zinksulfat (1 Mol.) wurden mit der gleichen Menge (1 Mol.) Mangan-sulfat in Wasser gelöst, eine Lösung von 12 g Ammoniumpersulfat hinzugefügt und die Flüssigkeit, zusammen 300 ccm, etwa 5 Min. gekocht. Der schwarze Niederschlag wurde mehrmals mit heißem Wasser dekantiert, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, abgesaugt und bei 105° getrocknet.

In 0.1625 g Substanz wurden 0.0036 g $\text{Zn} = 2.76\%$ ZnO gefunden. Das Zink wurde in essigsaurer Lösung in der Wärme durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid ausgefällt, dieses in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natronlauge im Überschuss versetzt. Darauf wurde in einer verkupferten Platinschale das Zink an der Kathode abgeschieden.

Das Filtrat vom Zinksulfid wurde eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Persulfat gefällt. Zur Titration des Mangandioxyds wurde in 50 ccm = 48.63 ccm $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure gelöst und mit 23.5 ccm = 23.13 ccm $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung zurücktitriert, es wurden demnach $25.5 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000}$ g $\text{MnO}_2 = 68.26\%$ MnO_2 gefunden.

Die Differenz von 28.98% ist als Wassergehalt anzusehen, während der geringe Zinkoxydgehalt wiederum wie beim Aluminiumoxyd durch die sauren Eigenschaften des Zinkoxyds erklärt wird.

13.

Es wurden nunmehr diese Versuche mit Persulfat verlassen und zu Versuchen mit Kaliummanganat übergegangen.

Zunächst wurden 8 g Kaliumpermanganat und 8 g Kaliumnitrat in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen, die grüne Schmelze von Kaliummanganat nach dem Erkalten pulverisiert und mit kaltem Wasser ausgezogen, durch Asbest von ausgeschiedenem Mangandioxyd abfiltriert und zu dieser alkalischen grünen Lösung eine solche von 14 g Zinksulfat hinzugefügt. Es entsteht ein Niederschlag, während die grüne Farbe sofort in rot umschlägt. Die über dem Niederschlag stehende Permanganatlösung wurde abgegossen, der Niederschlag selbst mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, schliesslich abgesaugt und bei 105° getrocknet.

Zur Analyse wurden 0.2066 g der bei 110° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz in Essigsäure unter Wasserstoffsperoxydzusatz gelöst und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme das Zink als Sulfid abgeschieden. Das Zinksulfid wurde gelöst, im Überschuss mit Alkali versetzt und in der Wärme in einer verkupferten Platinschale elektrolysiert. Es wurden 0.0858 g Zink, entsprechend 0.10692 g Zinkoxyd = 51.752% Zinkoxyd gefunden.

Ferner wurden 0.1964 g derselben Substanz gelöst und in bekannter Weise mit Persulfat gefällt. Das Mangandioxyd wurde in 50 ccm Oxalsäure gelöst und verbrauchte zur Rücktitration 41.2 ccm Permanganatlösung, entsprechend 48.63 ccm — 40.06 ccm der bezüglichen $\frac{1}{10}$ n. Lösungen, so dass $8.57 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000}$ g = 0.0373 g MnO_2 gefunden wurden, = 18.98% MnO_2 .

Zur Sauerstoffbestimmung wurden 0.2011 g Substanz in 50 ccm = 48.63 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure gelöst und mit 42.8 = 42.13 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung zurücktitriert. Es waren also $3.5 \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000}$ g = 2.59% disponibler Sauerstoff vorhanden.

Für die Formel $6ZnO \cdot 2MnO_2 \cdot 15H_2O$ würden sich 52.38% ZnO, 18.66% MnO_2 und 28.96% Wasser berechnen, während 51.75% ZnO, 18.98% MnO_2 und 29.27% Diff. gefunden wurden. Der Sauerstoffgehalt würde allerdings zu niedrig sein: 2.59% gegen 3.43% disponiblen Sauerstoff.

14.

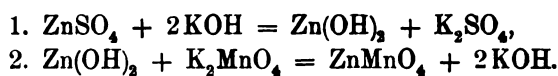
Darauf wurden 8 g Kaliumpermanganat mit 10 g Kaliumnitrat auf einem Bunsenbrenner im Porzellantiegel zusammengeschmolzen, die grüne Schmelze wurde nach dem Erkalten pulverisiert und in 75 ccm Wasser und 25 ccm Kalilauge gelöst und durch Asbest filtriert, so dass sie vollkommen klar war. Hierauf wurde eine Lösung von 15 g Zinksulfat in 100 ccm hinzugefügt, wodurch ein rotvioletter

Niederschlag entsteht, während die Flüssigkeit infolge der im Überschuß vorhandenen Kalilauge ihre grüne Farbe beibehält.

Da aber die Kalilauge, wie zunächst angenommen wurde, Zinkhydroxyd ausgefällt haben konnte, so wurde dieser Niederschlag nicht abfiltriert, sondern durch Hinzufügen von 50 ccm verdünnte Schwefelsäure in Lösung gebracht, die klare saure Flüssigkeit, als insgesamt 350 ccm, wurde in einem geräumigen Erlenmeyerkolben erwärmt und etwa 5 Minuten intensiv gekocht. Es entstand hierbei ein Niederschlag. Die Flüssigkeit mit Niederschlag wurde darauf in etwa 1 $\frac{1}{2}$ Liter kaltes Wasser gegossen und nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende rotgefärbte Flüssigkeit mit einem Heber abgehoben und so mehrmals wiederholt. Schließlich wurde der Niederschlag abgesaugt, dann aber noch mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und hierauf mit reinem Wasser ausgekocht, filtriert und ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure im Waschwasser nachzuweisen war. Der Niederschlag wurde bei 105° getrocknet, betrug aber nur etwa 0.4 g. Der qualitativen Untersuchung nach bestand er fast ausschließlich aus MnO₂. Er wurde daher nicht weiter untersucht, vielmehr der ganze Versuch in anderer Weise ausgeführt.

15.

Es wurde nämlich folgende Überlegung angestellt, die jedoch durch den Versuch nicht bestätigt wurde. Wird zu einer freien Kalilauge enthaltenden klaren Kaliummanganatlösung Zinksulfat hinzugefügt, so wird zunächst Zinkhydroxyd gefällt, dieses setzt sich dann aber mit dem im Überschuß vorhandenen Kaliummanganat zu Zinkmanganat und Kalihydrat um, so daß die anfangs vorhandene Menge Kali immer wieder katalytisch regeneriert werden. Dies geschehe entsprechend den Gleichungen:



Es wurden daher 16 g Kaliumpermanganat mit 20 g Kaliumnitrat zusammengeschmolzen, die grüne Schmelze nach dem Erkalten pulverisiert, in 175 ccm Wasser und 25 ccm Kalilauge gelöst und durch Asbest filtriert. Hierzu wurde eine Lösung von 15 g Zinksulfat hinzugefügt, wodurch ein Niederschlag entsteht. Die grüne alkalische Manganatlösung wurde darauf mit einer PUKALL'schen Thonzelle vom Niederschlag abgesaugt und dieser auf einer Thon-

platte getrocknet. Da die Substanz aber in Wasser mit Permanganatfärbung teilweise löslich war, so wurde sie mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos war, auf einer Filterplatte abgesaugt und unter einer Glasglocke getrocknet.

Zur Analyse wurden 0.2514 g der lufttrockenen Substanz abgewogen, bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet, so daß sie 0.1758 g wog, darauf auf dem Gebläse im Porzellantiegel geglüht, wobei das Gewicht auf 0.1450 g herunterging, also eine Abnahme von 17.52% stattfand.

Die Trennung des Zinks vom Mangan wurde wie bisher mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung ausgeführt, das Zink elektrolytisch bestimmt und das Mangan als Dioxyd mit Persulfat gefällt. Es wurden so 0.1064 g Zn = $0.1064 \cdot 81.4 / 65.4 \cdot 100 / 0.1758\%$ = 75.32% ZnO gefunden. Ferner wurden 25 ccm Oxalsäure und 22.05 ccm Permanganatlösung zur Titration verbraucht gleich 2.77 ccm $\frac{1}{10}$ n., also $2.77 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1758\%$ MnO₂ gleich 6.854% MnO₂ gefunden. Die Zusammensetzung der bei 105° getrockneten Substanz war daher folgende:

75.328%	ZnO
6.854%	MnO ₂
17.52	H ₂ O
99.70	%

Dies entspricht zwar keiner einfachen Formel, wenn auch die Zusammensetzung von 27ZnO.2MnO₂.25H₂O hiermit zu vergleichen ist:

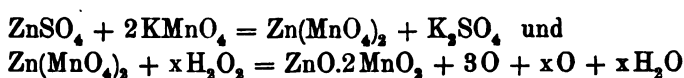
27 ZnO	= 75.55%
2 MnO ₂	= 6.82%
25 H ₂ O	= 17.63%
	100.00%

16.

Da diese Versuche mit Kaliummanganat nicht das erwartete Ergebnis hatten, so wurde versucht, Permanganate durch Wasserstoffsperoxyd zu Manganiten zu zersetzen, und zwar zunächst versucht, ein Zinkmanganit zu erhalten.

5 g Zinksulfat und 5 g Kaliumpermanganat, Mengen, die im Verhältnis von 1 Mol. Zinksulfat zu 1 Mol. Kaliumpermanganat stehen, wurden in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit

200 ccm 2%iger Wasserstoffsperoxydlösung gefällt. Es wurde erwartet, daß die Reaktion nach den Gleichungen



vor sich gehen sollte. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser ausgewaschen und dekantiert, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigte, abgesaugt und bei 105° getrocknet.

Zur Analyse wurden 0.2078 g der bei 105—110° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz verwendet und nach der Trennung des Zinks vom Mangan durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung 0.0575 g Zn elektrolytisch niedergeschlagen, also $0.0575 \cdot 81.4/65.4 \cdot 100/0.2078\%$ ZnO = 34.44% ZnO gefunden. Zur Titration des mit Persulfat gefällten Mangandioxyds wurden 50 ccm Oxalsäure und 18.25 ccm Permanganatlösung verbraucht, entsprechend 48.755 und 17.885 ccm der bezüglichen $\frac{1}{10}$ n. Lösungen, es wurden daher $30.87 \cdot 3.55 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100/0.2078\%$ MnO = 57.737% MnO gefunden.

Ferner wurden 0.2443 g der zur Gewichtskonstanz bei 105—110° getrockneten Substanz im Porzellantiegel geglüht und ergaben eine Abnahme von 0.0131 g = 5.362%. Die geglühte Substanz wurde aufgelöst und der Mangangehalt zu $36.75 \cdot 3.55 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100/0.2443\%$ MnO = 52.903% MnO bestimmt.

Es wurden noch in 0.1224 g Substanz durch Auflösen in 25 ccm Oxalsäure und Rücktitration mit 13 ccm Permanganatlösung, entsprechend 24.38 ccm und 12.74 ccm der bezüglichen $\frac{1}{10}$ n. Lösungen $11.64 \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100/0.1224\%$ = 7.607% disponibler Sauerstoff bestimmt.

Ebenso in 0.1323 g Substanz, wobei 50 ccm — 36.6 ccm, entsprechend 48.89 ccm — 36.71 ccm der $\frac{1}{10}$ n. Lösungen, verbraucht, also $12.18 \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100/0.1323\%$ = 7.365% disponibler Sauerstoff gefunden wurde. Die erhaltenen Werte sind im folgenden zusammengestellt:

ZnO	34.44		im Mittel: 34.44
MnO	52.737	52.903	52.82
dispon. O	7.607	7.365	7.486
H ₂ O Glühverl.		5.362	5.362
			100.12

Es berechnet sich $\text{Mn}_x : \text{O}_y = \text{Mn}_2 : \text{O}_{3.276}$.

17.

Es wurden kaltkonzentrierte Lösungen von 5 g Kupfersulfat und 7 g Kaliumpermanganat (1 Mol. Kupfersulfat zu 2 Mol. Kaliumpermanganat) vermischt, ohne daß hierbei ein Niederschlag entstand. Auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd trat hingegen heftiges Aufbrausen und Erwärmung ein unter Bildung eines braunen Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert, durch mehrmaliges Suspendieren in kaltem Wasser und jedesmaliges Filtrieren von löslichen Sulfaten befreit und dann bei 105° getrocknet.

Das Kupfer wurde in salpetersaurer Lösung elektrolytisch bestimmt und das Mangan nach Abscheidung des Kupfers in Persulfat gefällt. So wurden in

- 0.1780 g Substanz 0.0358 g Cu = 25.901 % CuO und 61.682 % MnO₂,
- 0.2261 g Substanz 0.0458 g Cu = 27.076 % CuO und 62.18 % MnO₂,
- 0.1878 g Substanz 0.0413 g Cu = 27.52 % CuO
- 0.1057 g Substanz 0.0241 g Cu = 23.552 % CuO
- 0.1552 g Substanz 0.0329 g Cu = 26.533 % CuO und 59.57 % MnO₂,

ferner in 0.1048 g Substanz wurden 11.152 % disponibler Sauerstoff, entsprechend 60.643 % MnO₂ gefunden. Der Formel CuO. 2MnO₂.H₂O entspricht die prozentische Zusammensetzung 27.50 % CuO, 60.08 % MnO₂ und 12.42 % H₂O.

Der Versuch wurde in abgeänderter Weise wiederholt. 2.5 g Kupfersulfat und 3.16 g Kaliumpermanganat (1 Mol. zu 2 Mol.) wurden in je 200 ccm Wasser gelöst und zur Mischung beider unter Kühlung und Umschütteln 200 ccm Wasserstoffsperoxydlösung allmählich hinzugefügt. Der entstandene braune Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgesaugt und bei 105° getrocknet.

In 0.1750 g der bei 105° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden 0.0389 g Cu elektrolytisch gefunden, entsprechend 27.82 % CuO.

0.1582 g Substanz wurden in verdünnter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Oxalsäure aufgelöst und mit Persulfat gefällt. Zur Titration wurden 50 ccm Oxalsäure und 26.6 ccm Permanganatlösung verbraucht und so $(49.29 - 26.334) \cdot 4.35 / 1000 \cdot 100 / 0.1582$ % MnO₂ = 62.404 % MnO₂ gefunden.

Eine direkte Sauerstoffbestimmung durch Auflösen von 0.1416 g Substanz in 50 ccm Oxalsäure und Zurücktitrieren mit 31.7 ccm Permanganatlösung ergab $(49.029 - 31.383) \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1416$ % = 9.97 % disponiblen Sauerstoff, entsprechend 54.16 % MnO₂.

Beim Glühen über dem Gebläse zeigten 0.1696 g Substanz eine Abnahme von 0.0216 g = 12.736 %.

Wie sich aus diesen Zahlen berechnet, ist allerdings das Verhältnis von Cu : Mn wie 1 : 2.05. Dennoch entspricht die Zusammensetzung nicht der Formel $\text{CuO} \cdot 2\text{MnO}_2$, da der Sauerstoffgehalt zu niedrig und zwar ungefähr der achte Teil des Mangans in der Oxydulstufe vorhanden ist.

Zusammenstellung:

Berechnet für $4\text{CuO} \cdot \text{MnO} \cdot 7\text{MnO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Gefunden:	CuO	27.82 %	27.87 %
	MnO	6.72 „	6.21 „
	MnO ₂	54.16 „	53.31 „
	H ₂ O	12.74 „	12.61 „
		<hr/>	<hr/>
		101.44 %	100.00 %

Es scheint hiernach in beiden Fällen ein Kupferdimanganit zu entstehen, das allerdings infolge des Überschusses von Wasserstoffsperoxyd etwas Sauerstoff abgibt.

17 a.

Es wurden 3 g Kupfersulfat und 1.58 g Kaliumpermanganat in je 200 ccm Wasser gelöst. Die Mengen verhalten sich wie 1 Mol. zu 1 Mol., wobei jedoch das Kupfersulfat etwas überwiegt. Zur Mischung beider Lösungen wurden unter Kühlung und Umschütteln allmählich 100 ccm Wasserstoffsperoxydlösung hinzugefügt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren ausgewaschen, abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Die Analyse ergab

39.50 %	CuO
26.18 „	MnO ₂
5.50 „	MnO
28.82 „	H ₂ O als Differenz.

Das atomistische Verhältnis von Cu : Mn ist gleich 1 : 0.7. Die Zusammensetzung entspricht keiner einfachen Formel.

18.

7 g Kobaltsulfat und 4 g Kaliumpermanganat (1 Mol. zu 1 Mol.) wurden in je 200 ccm Wasser gelöst und zur Mischung

Kühlung und Umschütteln 200 ccm Wasserstoffsperoxydlösung allmählich hinzugegeben. Es entstand ein brauner Niederschlag, derselbe wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das rote Filtrat farblos geworden war und kein Sulfat mehr enthielt, schliesslich auf einer Filterplatte abgesaugt und bei 80—90° getrocknet.

Zur Analyse a) wurden 0.1522 g, die bei 80—90° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsperoxyd gelöst, nach längerem Kochen (zur Zersetzung des H_2O_2) wieder abgekühlt und mit festem Natronkarbonat neutralisiert, dann mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, Natriumacetat hinzugefügt und bei ca. 70° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Filtrat wurde eingedampft und nach erneutem Zusatz von Essigsäure nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das zweite Filtrat vom Kobaltsulfid wurde wiederum eingedampft und daraufhin geprüft, dass kein Kobaltsulfid mehr ausgeschieden werden konnte. Ausgewaschen wurde mit Essigsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser.

Die Kobaltsulfidniederschläge wurden in Königwasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz von 5 g Ammoniumsulfat und 40 ccm Ammoniak bei 60° und 1—1.5 Amp. elektrolysiert. Es wurden so 0.0443 g Co entsprechend 36.995% CoO gefunden.

Das Filtrat vom CoS mitsamt den Waschwassern wurde mit Schwefelsäure eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und in bekannter Weise mit Persulfat gefällt. Zur Titration wurden 50 ccm — 33.6 ccm = 48.89 ccm — 33.52 ccm $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure- bzw. $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung verbraucht, also $15.37 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1522$ % = 43.928% MnO_2 gefunden.

b) 0.1318 g der bei 80—90° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz zeigten beim Glühen auf dem Gebläse eine Abnahme von 0.0246 g = 18.664%.

Die Substanz wurde darauf gelöst und in der unter a) beschriebenen Weise analysiert. Es wurden 0.0400 g Co gefunden, entsprechend 38.578% CoO. Zur Titration des Mangandioxyds wurden 50 ccm — 35.6 ccm = 48.89 ccm — 35.52 ccm der bzw. $\frac{1}{10}$ n. Lösungen verbraucht, also $13.37 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1318$ % MnO_2 = 44.127% MnO_2 ermittelt.

c) Zur Sauerstoffbestimmung wurden 0.1600 g Substanz in 50 ccm = 48.89 ccm $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure gelöst. Eine direkte Rücktitration war aber aus dem Grunde nicht möglich, weil die Farbänderung durch Permanganat in der bereits rot gefärbten Kobaltsalzlösung nicht zu beobachten war. Es wurde daher das Kobalt mit Soda ausgefällt, filtriert und gut ausgewaschen und dann im Filtrat mit Permanganat und zwar mit 30.00 ccm = 29.93 ccm $\frac{1}{10}$ n. zurücktitriert. Es wurden also $18.96 \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1600 = 9.48\%$ disponibler Sauerstoff gefunden. Die Prozentzahlen stimmen für ein Kobaltomanganit von der Formel $\text{CoO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zusammenstellung:

	Gefunden		im Mittel	Berechnet
CoO	36.995 %	38.578 %	37.786 %	37.88 %
MnO ₂	43.928 „	44.127 „	44.027 „	43.94 „
H ₂ O		18.664 „	18.664 „	18.18 „
		101.369 %	100.447 %	100.00 %

Zur Kontrollierung wurde der Versuch in derselben Weise wiederholt. Die Substanz wurde bei 100°, jedoch nicht zur Gewichtskonstanz, getrocknet. Zur Analyse wurden 0.1364 g in einer Platinschale gelöst und unter Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat elektrolysiert. Es wurden so 0.0352 g Co, entsprechend 32.805 % CoO, gefunden.

Das in der Schale suspendierte Mangandioxyd wurde abfiltriert, mit dem an der Anode haftenden zusammen gelöst und mit Persulfat gefällt. Es wurden $12.45 \cdot 0.968 \cdot 4.35 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1364\%$ MnO₂ = 38.435 % MnO₂ gefunden.

Der disponible Sauerstoff wurde, wie oben angegeben, in 0.1290 g zu $11.8 \cdot 0.968 \cdot 0.8 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 100 / 0.1290\%$ = 7.084 % bestimmt. Dies entspricht 38.52 % MnO₂.

Das Verhältnis von CoO : MnO₂ berechnet sich hiernach zu CoO : 1.058 g MnO₂. Es war also dasselbe Kobaltomanganit wie das erste Mal erhalten worden, allerdings mit mehr als 4 Mol. H₂O.

Bemerkt sei noch, daß sich ein Kobaltomanganit als Mineral findet und als Asbolit oder Erdkobalt bezeichnet wird.

Berlin-Charlottenburg, Elektrochem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1902.

Über die gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure und starken Säuren.

Von
W. HERZ.

Bekanntlich können Borsäurelösungen nicht direkt titriert werden, weil die Borsäure zu schwach ist, um durch Indikatoren den Neutralisationspunkt erkennen zu lassen. Diesem Übelstande kann leicht dadurch abgeholfen werden, daß die Säurelösung mit Alkoholen (Glycerin und Mannit sind dazu wohl am häufigsten empfohlen worden) versetzt wird, wodurch Alkoholborsäuren von so hohem Dissoziationsgrade entstehen, daß sie mit Phenolphthalein als Indikator unter Berücksichtigung der Thatsache bestimmt werden können, daß ein OH' einem Mol. Borsäure entspricht. Die Schwäche der Borsäure gegen Indikatoren einerseits und die stärkere Wirkung der Alkoholborsäuren andererseits legen den Gedanken nahe, daß es gelingen muß, starke Säuren und Borsäure nebeneinander in der Weise zu titrieren, daß durch Zusatz von Lauge zu dem Säuregemisch zuerst der Neutralisationspunkt der starken Säure erkannt werden kann, und darauf nach dem Zusatz von Mannit die Neutralisation der Borsäure erreichbar ist. Es handelt sich nur noch um Auffindung geeigneter Indikatoren. Zur Bestimmung des Neutralisationspunktes der starken Säure bei Gegenwart von Borsäure ist Phenolphthalein deshalb ungeeignet, weil auch Borsäure auf dasselbe nicht ganz ohne Wirkung ist. Es muß ein stärker dissoziierter Indikator verwendet werden, der nur auf starke Säuren, aber gar nicht auf schwache reagiert, Dazu wählte ich Nitrophenol, dessen Farbumschlag von gelb bei alkalischer oder wässriger Lösung in farblos bei saurer Lösung besonders zur Ammoniaktitration schon

oft empfohlen worden ist und sich auch mir bei früheren Arbeiten¹ als praktisch erwiesen hat. Nitrophenol gestattet in dem Säuregemisch den Neutralisationspunkt der starken Säure durch Zusatz von Lauge bis zur Gelbfärbung genau zu erkennen. Fügt man nach der Neutralisation der starken Säure zu der Lösung Mannit, so wird dieselbe farblos, aber bereits geringe Mengen von Laugen rufen die Gelbfärbung wieder hervor, ohne daß eine der Mannitborsäure entsprechende Laugenmenge hinzugesetzt wäre. Daraus geht hervor, daß auch die Mannitborsäure zu schwach ist, um mit Nitrophenol als Indikator titriert zu werden; man wendet geeigneterweise als Indikator für den Neutralisationspunkt der Mannitborsäure das schwächer dissociierte Phenolphthalein an, dessen Umschlag in Rot auch in der durch Nitrophenol gelben Lösung deutlich erkennbar ist.

Der Gang einer Analyse gestaltet sich also folgendermaßen. Zu der Lösung der starken Säure und der Borsäure wird Nitrophenol gefügt und die farblose Lösung bis zur Gelbfärbung mit Lauge versetzt. Die verbrauchte Laugenmenge entspricht der starken Säure. Dann wird zu der Lösung Mannit und Phenolphthalein gefügt, erwärmt und so lange Lauge hinzufliessen gelassen, bis die Lösung rot erscheint. Die zweite Laugenmenge entspricht der Borsäure.

Die Brauchbarkeit der Methode erweisen die folgenden Analysenzahlen, wobei die Mengen Salzsäure und Borsäure in Millimolen ausgedrückt sind und die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge einer Natronlauge von der Normalität 1.0236 OH' entsprechen.

Die titrierte Lösung enthielt Salzsäure und Borsäure	Bis zur		Berechnet		
	Gelbfärbung	Rotfärbung	Salzsäure	Borsäure	
13.0	7.78	12.7 ccm	7.6 ccm	13.0	7.78
6.5	3.89	6.35	3.9	6.5	3.99
19.5	1.945	18.95	1.95	19.4	1.99
6.5	5.83	6.3	5.6	6.45	5.73
26.0	1.945	25.4	1.95	26.0	1.99
21.7	1.945	21.25	1.90	21.75	1.945

¹ Z. B. *Zeitschr. anorg. Chem.* 21, 243.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 1. Dezember 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1902.

Über die Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure.

Von
W. HERZ.

In DAMMER's Handbuche der anorganischen Chemie wird ohne Angabe der Litteratur mitgeteilt, daß Borsäure in Salzsäure leichter löslich ist wie in Wasser. Zur Nachprüfung dieser Angabe sind die folgenden Versuche ausgeführt worden.

In einem Thermostaten wurde bei 26° Borsäure im Überschufs mit wässerigen Salzsäuren verschiedener Normalität geschüttelt. Nach erreichter Sättigung wurde ein bestimmtes Volumen der klaren Lösung abpipettiert und nach dem Zusatz von Mannit die Gesamtazidität durch Titration bestimmt. Nach Abrechnung der für die bekannte Normalität der angewandten Salzsäure nötigen Laugenmenge ergibt der Rest der verbrauchten Lauge die Menge gelöster Borsäure. Nur bei den vier letzten höchsten Salzsäurekonzentrationen wurde wegen der merklichen Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffgases in diesen hohen Konzentrationen der Gehalt der beiden Säuren nach der in der vorhergehenden Arbeit geschilderten Weise bestimmt. Es entsprachen sich bei 26° folgende Normalitäten:

Salzsäure	Borsäure
0	0.907
0.130	0.895
0.260	0.870
0.390	0.842
1.30	0.645
2.16	0.542
4.32	0.308
6.0	0.338
7.08	0.327
8.74	0.327
9.51	0.338

Die Löslichkeit der Borsäure wird also entgegen der anfangs zitierten Angabe immer kleiner bei steigendem Chlorwasserstoffgehalt und erreicht schliesslich einen innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert.

Bei der geringen Dissoziation der Borsäure kann die riesige Abnahme der Löslichkeit nicht auf den Rückgang der Dissoziation durch die H-Jonen der Salzsäure zurückgeführt werden. Es liegen hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor, wie sie für den Rückgang der Löslichkeit von Basen in Basen und Säuren in Säuren besonders von SACKUR¹ constatirt worden sind.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1242 und Privatmitteilung, siehe auch GAUS, *Z. anorg. Chem.* 25, 236 und ABECK und RIESENFELD, *Zeitschr. phys. Chem.* 40, 184.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 1. Dezember 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1902.

Die titrimetrische Bestimmung der Salpetersäure.

Von

J. K. PHELPS.¹

Bei den Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure, die darauf beruhen, daß man die letztere mit einem Ferrosalz reduziert und die eingetretene Oxydationswirkung bestimmt, ist es erforderlich, mit der größten Sorgfalt jede Spur von Sauerstoff aus der über dem Ferrosalz befindlichen Atmosphäre fern zu halten, solange noch Stickstoffdioxid vorhanden ist. Diese Notwendigkeit wurde von FRESSENIUS² erkannt, der das ursprüngliche Verfahren von PELOUZE¹ derart modifizierte, daß er bei Beginn des Versuches den Kolben mit Kohlendioxid oder Wasserstoff füllte. EDER⁴ benutzte gleichfalls Kohlendioxid. HOLLAND⁵ verfuhr folgendermaßen: er kochte die Nitratlösung in einem Kolben, bis alle Luft daraus vertrieben war; der Kolben war mit einem doppelt gebogenen Auslaßrohr versehen, das einen Gummischlauch mit Quetschhahn trug. Nach Entfernung aller Luft wurde in den sich abkühlenden Kolben durch das Rohr eine Ferrosalzlösung und starke Chlorwasserstoffsäure eingesaugt, sodann wurde auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich das entstehende Ferrisalz mit Stannochlorid titriert.

Bei allen diesen Methoden erhält man zu hohe Werte. Dies ist offenbar bei Anwendung von Kohlensäure darauf zurückzuführen, daß das gewöhnliche, im Laboratorium dargestellte Gas stets Sauerstoff enthält; bei HOLLAND's Verfahren erklärt sich dieser Fehler

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Ann.* 106, 217; *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 32.

³ *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 129.

⁴ *Zeitschr. analyt. Chem.* 16, 267.

⁵ *Chem. News* 17, 219.

wahrscheinlich daraus, daß die Gummiverbindungen während des langen Erhitzens nicht dicht halten, oder daß das Stickstoffdioxyd nicht völlig aus der Eisensalzlösung ausgetrieben wird und dann während der Titration mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Reaktion tritt.

Verschiedene andere Bestimmungsmethoden beruhen auf der direkten Messung des freigemachten Stickstoffdioxyds (NO). Von diesen sind zu erwähnen die Methoden von SCHLÖSSING,¹ REICHART,² SCHULZE und WULFERT,³ TIEMANN,⁴ WILDT und SCHEIBE,⁵ WARRINGTON,⁶ BÖHMER,⁷ KRATSCHEMER,⁸ WILFARTH,⁹ MORSE und LINN,¹⁰ BERGER und ROBERTS.¹² Im allgemeinen erhält man bei diesen Verfahren zu niedrige Werte und zwar einmal wegen der Löslichkeit des Stickoxyds in der Ferrosalzlösung und dann auch wegen der Löslichkeit des Gases in der Natronlauge, über der es aufgefangen wird. Dazu kommt noch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Stickstoffdioxyd; ist er in der Mefsbürette in demselben Verhältnis wie in der Luft enthalten, so bewirkt er in mäßiger Menge keine großen Fehler, wie ROBERTS¹³ feststellte; befindet er sich jedoch in dem Entwicklungsgefäß in Berührung mit der Ferrosalzlösung, so wird die gebildete salpetrige Säure oder Salpetersäure von der Flüssigkeit absorbiert und wenn man dauernd Sauerstoff zuführt — etwa als Verunreinigung des aus dem KIPP'schen Apparate entwickelten Kohlendioxyds —, so wird das Eisensalz überhaupt nicht frei von Oxyden des Stickstoffs. Ist dagegen der Sauerstoff in einem anderen Verdünnungsverhältnis als in der Luft vorhanden — beispielsweise also in der Konzentration, wie er sich in Wasser löst —, so wird unter allen Umständen ein merklicher Fehler verursacht, einerlei, ob er mit den Gasen in Gegenwart der Ferrosalze oder in der Mefsbürette zusammentrifft. In dem gewählten Beispiel, wo die

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] 40, 479.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 9, 26.

³ *Zeitschr. analyt. Chem.* 9, 400.

⁴ Anleitung zur Untersuchung von Wasser, von W. KUBEL. 2. Auflage von F. TIEMANN, S. 55.

⁵ *Zeitschr. analyt. Chem.* 23, 151.

⁶ *Journ. Chem. Soc.* 37, 468; 41, 345.

⁷ *Zeitschr. analyt. Chem.* 22, 20.

⁸ *Zeitschr. analyt. Chem.* 26, 608.

⁹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 27, 411.

¹⁰ *Am. Chem. Journ.* 8, 274.

¹¹ *Chem. Ztg.* 19, 305.

¹² *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 46 (1893), 126.

¹³ l. c.

Sauerstoffkonzentration größer als in der Luft ist, wird ein Verlust stattfinden. — Der Einfluß des Sauerstoffs ist bereits früher erkannt worden. So z. B. fand WARRINGTON, daß man wesentlich bessere Resultate erhält, wenn man bei seinem Verfahren durch Anwendung von ausgekochtem Marmor und ausgekochter Salzsäure unter Kuprochloridzusatz möglichst luftfreies Kohlendioxyd anwendet. Im übrigen arbeitete WARRINGTON so, daß er die Nitate in einer Kohlensäureatmosphäre mit Ferrosalz und Salzsäure reduzierte, die Lösung völlig eindampfte, die Gase über Quecksilber auffing und das Kohlendioxyd durch Natronlauge, das Stickoxyd durch wiederholte Behandlung mit einer konzentrierten Ferrosalzlösung absorbierte.

Die Bestimmung der oxydierten Eisensalzmenge kann in einem einfacheren Apparate ausgeführt werden als die Messung des Stickoxyds und es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, ein derartiges Verfahren mitzuteilen, das sich am nächsten an HOLLAND's Methode anschließt. Der benutzte Apparat besteht aus einem Kolben von 250 ccm Inhalt, der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Auslaß- und Einlaßrohr verschlossen wird. Ein Hahntrichter von 50 ccm Inhalt mit unten eingeschnürtem Rohr dient als Einlaß; ein 8 mm weites Glasrohr mit einer kleinen Kugel¹ gerade über dem Stopfen als Auslaß; das letztere Rohr ist zweimal im rechten Winkel gebogen.

Die Bestimmungen wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Zunächst stellte ich eine schwach schwefelsaure Ferrosulfatlösung von etwa $\frac{1}{6}$ -Normalität her, deren Gehalt durch Titration mit einer $\frac{1}{10}$ -normal-Arsentrioxydlösung genau festgestellt wurde.² Zur Bestimmung der Salpetersäure benutzte ich das reine Kaliumnitrat des Handels. Für kleinere Nitratmengen wurde eine Nitratlösung von bekanntem Gehalt aus einer Bürette abgemessen; größere Quantitäten wurden in Form des trockenen Salzes verwendet.

Ich brachte zunächst die abgemessene Nitratlösung in den Kolben und verschloß diesen mit dem Stopfen; das Auslaßrohr liefs

¹ Die Kugel soll mechanische Verluste des Kolbeninhaltes während des Kochens verhindern.

² Zur Titerstellung wurden die aus einer Bürette abgemessenen (und zur Kontrolle gewogenen) Eisenlösungen mit 3 g Seignettesalz und dann mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ norm. Jodlösung versetzt, hierauf mit Kaliumbikarbonat neutralisiert und mit weiteren 15 ccm gesättigter Kaliumbikarbonatlösung vermischt; nach Zusatz von Stärke wurde bis zur völligen Entfärbung Arsenitlösung hinzugefügt und schließlich mit Jodlösung auf Blau titriert.

ich 3 cm tief in ein mit Quecksilber gefülltes Reagenzglas eintauchen; das untere Rohr des Hahntrichters war mit Wasser gefüllt. Hierauf wurde die Nitratlösung auf ein kleines Volumen eingekocht, ein Überschufs der titrierten Ferrosulfatlösung in den Hahntrichter gebracht und der Kolben soweit gehoben, daß das Auslaßrohr noch 1—2 cm tief in das Quecksilber eintauchte. Wenn nach dem Entfernen der Flamme der Druck hinreichend gesunken war, was am Stand des Quecksilbers im Auslaßrohr zu erkennen war, so wurde der Hahn des Trichters geöffnet, so daß die Ferrosulfatlösung eingesaugt wurde. Durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen kann man die Lösung völlig einführen, ohne daß Luft Zutritt, und ebenso kann man auch Trichter und Rohr mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure nachspülen. Hierzu verwendet man etwa ein ebensogroßes Volumen wie bereits im Kolben vorhanden ist. Nachdem durch Erhitzen der Überdruck im Kolben wieder hergestellt ist, wird das Auslaßrohr bis zur Oberfläche des Quecksilbers gehoben und dann die Lösung bis auf 10—15 ccm eingekocht. Die überschüssige Säure neutralisierte ich mit Natriumkarbonatlösung, wobei die entwickelte Kohlensäure im Apparat den Überdruck erzeugte, so daß die im Reagenzglase kondensierte Flüssigkeit, die Oxyde des Stickstoffs enthalten konnte, nicht in die Eisenlösung zurückgesaugt wurde. Nach dem Abkühlen des Kolbens wurde der vorhandene Überschufs an Ferrosulfat in der angegebenen Weise jodometrisch oder mit Permanganat bestimmt. Bei Anwendung des letzteren verdünnte ich den Kolbeninhalt mit 600 ccm Wasser, setzte 2—3 g Manganochlorid hinzu¹ und titrierte auf hellrot.

Wurde bei den Versuchen festes Salz verwendet, so trieb ich die Luft durch starkes Einkochen von 10 ccm Wasser aus dem im übrigen wie sonst hergerichteten Apparat, führte dann die Ferrosulfatlösung ein und brachte das Volumen durch Kochen auf ca. 20 ccm, so daß die angewandte Säuremenge nicht zu groß wurde; hierauf ließ ich das in wenig Wasser gelöste Nitrat eintreten und spülte mit konzentrierter Salzsäure wie bei den anderen Versuchen nach.

Nr. 1—8 der folgenden Tabelle wurden in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Versuche Nr. 9 und 10 wurden ausgeführt, um festzustellen, ob die lange Kochdauer bei den früheren Versuchen erforderlich

¹ Gooch und PETERS, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 7 (1899), 461.

Nr.	Angew. KNO ₃ in g	Oxydationswert des angew. Ferro- salzes in g	Oxydationswert des gef. Ferro- salzes in g	Fehler (bezogen auf Sauerstoff) in g
I	0.0500	0.01823	0.00621	+0.00015
II	0.0500	0.01865	0.00681	−0.00003
III	0.0500	0.01954	0.00768	±0.00000
IV	0.1000	0.02881	0.00507	+0.00001
V	0.1000	0.02822	0.00441	+0.00008
VI	0.2500	0.06453	0.00512	+0.00009
VII	0.5000	0.13394	0.01524	+0.00005
VIII	0.5000	0.12210	0.00940	+0.00005
IX	0.0500	0.01720	0.00747	−0.00214
X	0.0500	0.01550	0.00889	−0.00026
XI	0.0525	0.01550	0.00318	−0.00014
XII	0.1000	0.02765	0.00482	−0.00040

ist; in den Untersuchungen von FRESSENIUS¹ und EDER¹ ist nämlich angegeben, daß es nur notwendig ist, die salzsaure Eisensalzlösung mit dem Nitrat so lange zu kochen, bis die dunkle Farbe der Ferro-salz-Stickoxydverbindung verschwunden und durch die helle Farbe der Ferrisalzlösungen ersetzt ist; dies würde aber nur — bei den in der Tabelle aufgeführten Versuchen — eine Kochdauer von 5 Minuten bedingen. Versuch Nr. 9 wurde nun ebenso ausgeführt wie die vorhergehenden; nur unterbrach ich das Kochen sofort nach dem Verschwinden der dunklen Farbe; bei Versuch 10 dagegen wurde dann das Kochen noch 5 Minuten fortgesetzt. Offenbar ist demnach die von FRESSENIUS und EDER angegebene Kochdauer nicht lang genug; da aber der Hauptfehler bei den Verfahren dieser Autoren darin besteht, daß man wegen des vorhandenen Sauerstoffs einen zu großen Wert findet, so ist es klar, daß dieser sekundäre Fehler, der die Werte erniedrigt und somit den ersteren korrigiert, leicht übersehen werden konnte.

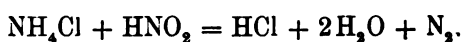
AUSTIN und CHAMBERLAIN² sowie ROSA³ haben das Ferro-Ammoniumsulfat empfohlen als geeigneter, beständiger und empfindlicher, als das kristallisierte Ferrosulfat. Es scheint jedoch möglich zu sein, daß Salpetersäure auf das Ammonsalz als Oxydationsmittel wirkt, und sicher wirkt so salpetrige Säure, welche event. als

¹ l. c.

² *Am. Chem. Journ.* 5, 209.

³ *Gazz. chim. Ital.* 15, 295.

Zwischenprodukt bei der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd entstehen könnte, im Sinne der Gleichung:



Eine derartige Reaktion würde veranlassen, daß ein zu niedriger Wert gefunden wird. Um dies zu prüfen, wurden die Versuche 11 und 12 ausgeführt und zwar in derselben Weise wie die Versuche 1—8, doch unter Zusatz von 1 g krystallisierten Ammonsulfats. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß geringe, jedoch merkliche Verluste auftreten.

Die Konzentration der Salzsäure bei dieser Operation darf nicht erheblich vermindert werden, da unter den angegebenen Verhältnissen eine unmittelbare Reduktion der Salpetersäure ohne jede Verdampfung erforderlich ist; diese Thatsache hatte bereits ROBERTS erkannt und sie wurde auch bei meinen Versuchen wieder angetroffen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist das folgende:

1. Die beschriebene Methode kann sehr genaue Resultate liefern, da sie gestattet, den Sauerstoff leicht und vollständig zu entfernen, solange Stickoxyd mit dem Ferrosalz in Berührung ist.

2. Wird das Kochen nur so lange fortgesetzt, bis die dunkelgefärbte Verbindung von Stickoxyd mit Ferrosalz zerstört ist, so findet nur eine unvollständige Reduktion der Salpetersäure statt.

3. Wenn die größte Genauigkeit erforderlich ist, so müssen Ammonsalze ausgeschlossen werden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1902.

Über das Wesen des metastabilen Zustandes.

Von

F. W. KÜSTER.

Unter den übersättigten Lösungen giebt es solche, welche sich beim Ausschluss von Keimen der Phase, in Bezug auf welche Übersättigung vorliegt, unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne jemals freiwillig diese Phase auszuscheiden. Solche Lösungen nennt OSTWALD metastabile.¹ Daneben giebt es konzentriertere übersättigte Lösungen, in welchen nach kürzerer oder längerer Zeit auch beim Ausschluss von Keimen die fragliche Phase erscheint. Das sind die labilen Lösungen. Analoges gilt gewiß auch für unterkühlte Flüssigkeiten, Dämpfe und der Umwandlung fähige krystallisierte Stoffe. Es unterliegt nun keinem Zweifel, daß obige Definitionen für die beiden Arten der übersättigten Lösungen eine scharfe Abgrenzung nicht zulassen, wodurch die Berechtigung dieser Unterscheidung überhaupt in Frage gestellt wird. Es hindert nichts, zwischen beiden Arten der Übersättigung keinen wesentlichen Unterschied zu sehen, sondern nur einen solchen des Grades.² Das Prinzip der Einfachheit verlangt, nicht erforderliche Unterschiede auch nicht aufzustellen. Es ist deshalb wiederholt und von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden, daß es überflüssig erscheine, den Begriff der metastabilen Systeme in

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 22, 302. — Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2, 783. — Grundrifs der allgemeinen Chemie (3. Aufl.), S. 329 u. s. w.

² OSTWALD, Lehrbuch II, 2, 784.

der Chemie weiterzuführen.¹ Auch ich vertrat bis zum Herbst vorigen Jahres diesen Standpunkt, glaube jedoch damals die scharfe Definition für die metastabile Lösung und damit ihre Abgrenzung gegen die labile gefunden zu haben.

Es ist eine bekannte und im Laufe der letzten Jahre wiederholt experimentell nachgewiesene² Thatsache, daß die Löslichkeit fester Stoffe (und die analoge Verdampfung von Flüssigkeiten) von dem Grade der Verteilung abhängig ist, so zwar, daß dem feiner verteilten Stoffe die grössere Löslichkeit zukommt. Solange die Zerkleinerung des Stoffes noch keine sehr weitgehende ist, solange der Durchmesser der Pulverteilchen noch mehr als einige Mikrons (mehr als etwa 2μ) beträgt, so lange sind Unterschiede in der Löslichkeit der verschiedenen feinen Pulver nicht nachweisbar. Sinkt aber der Durchmesser der Pulverteilchen noch weiter, so nimmt die Löslichkeit mit fortschreitender Zerteilung merkbar zu, so daß bei Pulverdurchmessern von $0.1-0.3\mu$ Löslichkeitszunahmen von $20-200\%$ beobachtet wurden.³ Sollte man auch mit diesem Feinheitsgrade an das Ende des praktisch Erreichbaren gekommen sein, so ist doch anzunehmen, daß im allgemeinen die Zerkleinerung der Stoffe noch fortgesetzt gedacht werden könnte, ohne daß der Stoff aufhört zu sein, was er war — und mit fortschreitender Verteilung wird auch die Löslichkeit weiter wachsen. Aber die Zerteilung eines Stoffes wird doch bei einem ganz bestimmten Feinheitsgrade Halt machen müssen, wenn nicht der Stoff als solcher mit seinen ganz bestimmten, ihn charakterisierenden Eigenschaften verschwinden soll. Denn zu diesen integrierenden Eigenschaften gehört auch eine bestimmte Krystallstruktur, und eine Krystallstruktur kann an eine räumliche Dimension gebunden sein, die von den Dimensionen der feinsten, praktisch erreichbaren Pulver (10^{-4} cm) nicht gar so entfernt zu sein braucht.

Wenn man sich einen Krystall weiter und weiter geteilt denkt, so muß man schließlich zu einem Kryställchen kommen, von dem sich nichts mehr fortnehmen läßt, ohne daß das Zurückbleibende

¹ Siehe z. B. L. C. DE COPPET, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 25—26, 388; RICHARD ABEGG, *Zeitschr. phys. Chem.* 7, 1100.

² W. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 495; G. A. HULETT, *Ebendas.* 37 (1901), 385.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 37 (1901), 406.

aufhört, ein Krystall der fraglichen Art mit allen ihm zukommenden physikalischen Eigenschaften zu sein. Wir wollen diesen denkbar kleinsten und einfachsten Krystall seiner Art einen „Primitivkrystall“ nennen. Es wird eine Mindestzahl von Molekeln erforderlich sein, um einen solchen Primitivkrystall zusammzusetzen. Diese für letzteren erforderliche Mindestzahl von Molekeln wird für die verschiedenen Stoffe sehr verschieden groß sein. Es wird das nicht nur davon abhängen, welcher Krystallklasse der fragliche Krystall angehört, es wird vor allen Dingen auch darauf ankommen, ob bei dem Aufbau des Krystalles (im Sinne SOHNCKE's) nur ein Punktsystem beteiligt ist, oder ob, wie bei den Krystallstrukturverbindungen (Doppelsalze, Krystallwasserbindungen u. s. w.), mehrere oder gar viele Punktsysteme (verschiedener Stoffe) ineinandergestellt erscheinen. Während die einfachsten Primitivkrystalle nur einige Molekeln (z. B. sechs oder acht) enthalten, werden zum Aufbau der kompliziertesten (Alaune u. dergl.) mehrere Hundert erforderlich sein. Da nun die Dimension der einzelnen Molekel von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-7} cm ist, so wird der kompliziert zusammengesetzte Primitivkrystall mit einem Durchmesser von 10^{-7} bis 10^{-6} cm den feinsten, in Bezug auf ihre Löslichkeit untersuchten Pulvern schon merklich nahe kommen. Denken wir uns nun das Pulverisieren so weit fortgesetzt, bis die ganze Substanz in lauter Primitivkrystalle verwandelt ist, so sind wir bei der maximalen Löslichkeit des Stoffes, der „Löslichkeit der Primitivkrystalle“, angelangt. Werden durch weiteres Zerkleinern auch noch letztere zerstört, so steigt zwar die Löslichkeit noch, aber es ist jetzt ein anderer Stoff als Bodenkörper vorhanden, denn der erste Stoff ist zugleich mit der für ihn wesentlichen und charakteristischen Krystallstruktur verschwunden.

Das Gebiet der „metastabilen Lösung“ ist nun einerseits begrenzt von der gewöhnlichen Löslichkeit, der Löslichkeit der größeren Krystalle oder — exakter — der unbegrenzten Krystallfläche, andererseits von der Löslichkeit der Primitivkrystalle. Die metastabilen Lösungen sind also für größere Krystalle übersättigt, so daß letztere in ihnen wachsen, für Primitivkrystalle aber sind sie ungesättigt, so daß diese in ihnen verschwinden.¹ Da nun der Anfang jeder Kry-

¹ Analoges gilt für Schmelzen, die dicht unterhalb der Schmelztemperatur für ausgedehnte Krystalle übersättigt, für Primitivkrystalle aber ungesättigt sind. Die Übertragung auf der Umwandlung fähige feste Stoffe dicht unterhalb der Umwandlungstemperatur ergibt sich von selbst.

stallisation ein Primitivkrystall sein muß, letzterer sich aber in der metastabilen Lösung nicht halten kann, so kann in solcher Lösung spontane Krystallisation nicht eintreten, während eingesäte Krystallsplitter von genügender Dimension durch Fortwachsen die Lösung in eine stabil gesättigte verwandeln.

Wenn hierdurch die Abgrenzung der labilen von den metastabilen Lösungen theoretisch eine scharfe wird, so ist das praktisch nicht der Fall. Denn gerade so wenig wie in einem Gasraume an allen Punkten gleiche Konzentration des Gases herrscht, gerade so wenig ist eine Lösung an allen Punkten gleich konzentriert. Eine Lösung, die im Durchschnitt gerade für die Primitivkrystalle gesättigt ist, wird deshalb für diese an unendlich viel Punkten übersättigt sein, so daß hier zufällig entstandene Primitivkrystalle weiter wachsen. Für diese weitergewachsenen Kryställchen ist dann die Durchschnittslösung übersättigt, so daß die bereits gewachsenen Kryställchen weiter wachsen können, auch wenn in ihrer unmittelbaren Umgebung die vorübergehende überdurchschnittliche Konzentration der durchschnittlichen oder einer auch noch etwas kleineren Platz gemacht hat.

In einer Lösung, deren Konzentration der „Löslichkeit der Primitivkrystalle“ entspricht, wird demnach stets spontane Krystallisation eintreten. Geht die Konzentration langsam zurück, so wird die Zeit länger und bald beobachtbar, welche durchschnittlich verstreicht, bis an einer Stelle der Lösung Krystallisation beginnt. Zwischen dieser Zeit und der Konzentration besteht ein Zusammenhang, der durch die MAXWELL'sche Kurve aus der kinetischen Gastheorie¹ dargestellt sein dürfte. Theoretisch hört also die Möglichkeit der spontanen Krystallisation bei dauernd fortschreitender Verdünnung überhaupt nicht auf.

Weiter läßt sich ein Zusammenhang angeben, der nach diesen Vorstellungen zwischen der Kompliziertheit des Baues der Primitivkrystalle und der Ausdehnung des Gebietes der metastabilen Lösung bestehen muß. Ein Primitivkrystall entsteht dadurch, daß eine gewisse Anzahl von Molekeln in einer ganz bestimmten Stellung zusammentrifft. Diese gewisse Anzahl muß um so größer sein, je komplizierter der Bau des Kryställchens ist. Damit ein Primitiv-

¹ Siehe z. B. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie 1, 209.

krystall weiter wachse, muß eine Molekel — vielleicht auch einige Molekeln — in ganz bestimmter Stellung auf das Kryställchen treffen, ehe es im ewigen Werden und Vergehen wieder verschwunden ist. Das Zahlenverhältnis der Molekeln, welche zur Entstehung des Primitivkrystalles zusammentreffen müssen, zur Molekel — bzw. zu den Molekeln —, welche zum Fortwachsen des Kryställchens günstig auftreten muß, wird nun im allgemeinen um so größer sein, je mehr Molekeln der Primitivkrystall enthält. Je größer dieses Zahlenverhältnis ist, um so breiter ist aber die Zone der metastabilen Lösung. Es müssen also im allgemeinen diejenigen Stoffe am leichtesten metastabile Lösungen geben, welche die kompliziertesten Primitivkrystalle besitzen.

Hier beginnt die Möglichkeit, die gemachten Annahmen und die aus ihnen hergeleiteten Schlüsse durch das Experiment zu prüfen. Stoffe, welchen man ihrer chemischen Formel und ihrer Krystallform nach die einfachst gebauten Primitivkrystalle zuschreiben muß, müssen am schwierigsten metastabil übersättigte Lösungen geben, während bei Stoffen mit sehr komplizierter chemischer Formel, also namentlich bei kompliziert zusammengesetzten Krystallstrukturverbindungen, deren Krystalle durch Kombination zahlreicher Punktsysteme aufgebaut sind, die Zone der metastabil übersättigten Lösung breit sein muß. Die Breite der metastabilen Zone ist natürlich relativ zu messen, bezogen auf die Gesamtkonzentration. Ist eine gesättigte Lösung z. B. 6fach normal und reicht das Gebiet der metastabilen Übersättigung bis 6.2fach normal, während eine andere gesättigte Lösung einfach normal ist und metastabile Übersättigung bis 1.1fach normal aufweist, so ist bei letzterer Lösung die Zone der metastabilen Übersättigung augenscheinlich verhältnismäßig beträchtlich größer, als bei ersterer, obwohl der absolute Konzentrationsunterschied nur halb so groß ist.

So weit nun das zur Zeit noch sehr lückenhafte experimentelle Material ein Urteil zuläßt, scheint obiger Schlufs mit den Tatsachen in bester Übereinstimmung zu sein. Denn in einfach gebauten Krystallen auftretende Stoffe einfacher Zusammensetzung, wie z. B. Chlornatrium, bilden kaum übersättigte Lösungen, während die Stoffe, von welchen übersättigte Lösungen, die sich gut und lange halten, bekannt sind, durchweg kompliziert krystallisierende, meist Krystallwasser enthaltende Verbindungen sind. Es fehlt mir

an Zeit und Neigung, diesen augenscheinlich vorhandenen Beziehungen näher nachzuforschen. Vielleicht tritt einer der Fachgenossen, welche der Krystallographie näher stehen, der Frage näher, ob zwischen der Kompliziertheit im Bau der Primitivkrystalle und der relativen Ausdehnung der Zone der metastabil übersättigten Lösungen der vermutete Zusammenhang besteht.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1902.

Bücherschau.

30 Übungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse, von Dr. P. WESELSKY und Dr. R. BENEDIKT. Dritte Auflage, neu bearbeitet von Dr. GEORG VORTMANN, o. ö. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien. 39 Seiten mit 9 Figuren im Text. (Leipzig und Wien, FRANZ DEUTICKE, 1902.)

In der Vorrede ist angegeben, was mit der Herausgabe vorliegenden Büchleins bezweckt ist: der angehende Chemiker soll im ersten Semester, in welchem er sich mit quantitativer Analyse befaßt, das hier Gebotene durcharbeiten, „dann wird er sich leicht in den größeren Lehr- und Hilfsbüchern der quantitativen Analyse zurechtfinden“. Soso! Wir geben unseren Kleinen also erst die biblischen Geschichtchen in die Hand, und wenn sich der Magen gekräftigt hat, bekommen sie die Bibel. Aber ist es wirklich nötig, dieses in der Kleinkinderschule durchaus bewährte Rezept im Universitätslaboratorium zu wiederholen? Sicher nicht! Es ist nicht nur nicht nötig, es ist sogar sicher schädlich, schädlich aus den verschiedensten Gründen. Nötig ist es nicht, weil unser zwanzigjähriger Student nach Absolvierung einer neunklassigen Schule, nach gründlicher Vorbereitung auf die Laboratoriumsarbeit durch die Vorlesung über anorganische Experimentalchemie und nach ernster Beschäftigung mit der qualitativen Analyse ohne weiteres im stande sein muß, „sich in den größeren Lehr- und Hilfsbüchern der quantitativen Analyse zurechtzufinden“. Ist er es nicht, so ist er entweder überhaupt nicht für die Hochschule zu gebrauchen, oder er ist nicht gewissenhaft vorbereitet, oder die „größeren Lehr- und Hilfsbücher“ taugen nichts. Eine solche Eselsbrücke, wie die vorliegende, ist aber nicht nur nicht nötig, sie ist direkt schädlich; denn sie betrügt in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle den angehenden Chemiker um das so notwendige Vertrautwerden mit den „größeren Lehr- und Hilfsbüchern“ der quantitativen Analyse. Vorliegendes Büchlein z. B. umfaßt nicht weniger als 30 verschiedene Übungsaufgaben, beginnend mit der Analyse des Chlorbaryums und endigend mit der Analyse zusammengesetzter Kiese und Silikate. Nun, seien wir ehrlich, in welchen Laboratorien ist es üblich, die quanti-

tative Analyse noch weiter auszudehnen, welche Analysen pflegen denn nun noch zu folgen, bei deren Ausführung der Studierende lernt, „sich in den gröfseren Lehr- und Hilfsbüchern der quantitativen Analyse zurechtzufinden“? Finden wir nicht in Wahrheit den jungen Chemiker meist schon lange vor Bewältigung des in den 30 Übungsaufgaben gebotenen Stoffes eifrigst beschäftigt, die vorgeschriebenen organischen Präparate zu „erledigen“, um möglichst bald an die natürlich organische Doktorarbeit heranzukommen? In der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird also der Gebrauch derartiger Eselsbrücken — die vorliegende ist ja leider nicht die einzige! — geradezu der Grund dafür sein, daß unsere jungen Chemiker nach Abschluß ihrer Studien nicht gelernt haben, die gröfseren Hand- und Lehrbücher der analytischen Chemie zu benutzen, daß die berechtigten Klagen der Technik nicht aufhören, wir lieferten ihr keine brauchbaren Analytiker. Man gebe dem Praktikanten von vornherein das Lehrbuch in die Hand, mit welchem man ihn nach Abschluß seiner quantitativ-analytischen Studien vertraut sehen möchte, also z. B. das treffliche Buch TREADWELL's oder den zwar gänzlich veralteten, aber in seiner Art immer noch nicht erreichten, geschweige denn überholten FRESSENIUS. Daß der überhaupt brauchbare Praktikant mit diesen Büchern zu stande kommt, weiß der Referent aus langjähriger Erfahrung, war doch auch im Laboratorium seines verehrten Lehrers ZINCKE die Benutzung kleiner Kochbücher von jeher verpönt, auf deren Schädlichkeit der Referent schon hier als Student aufmerksam gemacht wurde. Diese stehen auf einer Stufe mit den kleinen Katechismen der Chemie, welche bestimmt sind, dem jungen Mediziner die für das Physikum unumgänglich notwendigen chemischen Kenntnisse möglichst schnell und schmerzlos einzutrichtern. Sie verleiten zu oberflächlicher Beschäftigung mit dem Gegenstande, im Interesse der allgemeinen Ausbildung ist es aber durchaus wünschenswert, daß sich der junge Chemiker gerade mit der quantitativen Analyse durchaus gründlich und nachhaltig befasse!

Soweit des Referenten allgemeine Ansicht über derartige Sammlungen von Übungsaufgaben, die mit vorliegendem Büchlein im besonderen nichts zu thun hat. Was nun letzteres selbst anbetrifft, so bringt es nach dem Inhaltsverzeichnis zunächst eine Atomgewichtstabelle. Der Verfasser hat die Zahlen auf Sauerstoff gleich 16 bezogen, und das ist sehr löblich. Er hat mutig der Gefahr ins Auge gesehen, durch sein Vorgehen „einen Schatten von Unklarheit in den lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes“ zu bringen (vergl. das „Hallenser Zirkular“). Weniger anzuerkennen ist des Verfassers Verhalten gegenüber den Dezimalstellen. Es ist nicht richtig, Nullen hinter dem Komma einfach fortzulassen, und es ist nicht richtig, wenn z. B. gegeben ist $Mg = 24.96$; $P = 31$ und $O = 16$, zu bilden $Mg_3P_2O_7 = 222.72$. Was bei derartigen Operationen zu beachten ist, findet der Verfasser z. B. ausführlich in des Referenten

„Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“, 3. Aufl., Seite 47 ff. Auch in solchen Dingen sollen Lehrbücher, die wir dem Studierenden in die Hand geben, einwandfrei sein. Die Regeln, die der Mathematiker und Physiker dem Studierenden beibringt und deren Beobachtung er von ihm verlangt, soll der Chemiker nicht mit Füßen treten, sonst stellt er sich bloß. Nicht zu rechtfertigen ist es, daß das ganze Buch hindurch, bis zum Schluß, nach jeder beschriebenen Bestimmungsmethode der Ansatz angegeben ist, mit dessen Hilfe aus der gewogenen Substanz die gesuchte zu berechnen ist. Diese einfachen Ansätze soll der Student selbst aufstellen können, und kann er es nicht (was in der That nicht ganz selten vorkommt), so soll er durch eigenes Nachdenken lernen, sie aufzustellen, findet er sie aber fertig in der Eselsbrücke, so wird er um den so sehr erwünschten Anlaß zum Nachdenken gebracht. In Bezug auf Einzelheiten scheint, einigen Stichproben nach zu urteilen, recht vieles auszusetzen zu sein. Bei der Einstellung von Natronlauge gegen Salzsäure (S. 8 ff.) mit verschiedenen Indikatoren ist des störenden Einflusses des stets vorhandenen Karbonats nicht gedacht, auch schlägt die Farbe nicht von gelblich in rot, sondern umgekehrt von rot in gelblich um, wenn verfahren wird, wie auf Seite 9, Absatz 2 angegeben wird. In den Zahlen des vierten Absatzes derselben Seite findet sich ein Druckfehler und die auf Seite 10 beschriebene Bestimmungsmethode von Natriumhydroxyd neben Karbonat ist unbrauchbar, wie der Referent schon vor reichlich 6 Jahren in einer ausführlichen Arbeit nachgewiesen hat. Die auf Seite 16 beschriebene Zinktitrationmethode ist recht wenig vertrauens-
F. W. Küster.

Geschichte der Sulfitzellstoff-Fabrikation, von Dr. F. FITTICA, Professor der Geschichte der Chemie an der Universität Marburg. 47 Seiten, Preis 1 Mk. (Leipzig, S. HIRZEL, 1902.)

Die Chemiker sind daran gewöhnt, daß die Veröffentlichungen des Verfassers vorliegender Schrift ihnen große Überraschungen bringen. Wie trefflich schien doch die Lehre KÉKULÉ's von dem Bau des Benzolringes begründet, als die Entdeckung des zweiten Monobrombenzols und analoger Stoffe das schöne Lehrgebäude über den Haufen warf, und wie fest glaubten die Fachgenossen an die Unzerlegbarkeit unserer chemischen „Elemente“, bis vor kurzem dieser Glaube als Aberglaube dargethan wurde, indem die „Chemiker-Zeitung“ die empirische Zusammensetzung und sogar die Konstitutionsformeln einiger Elemente brachte. Vorliegende letzte Veröffentlichung des Verfassers bringt die Überraschung nun schon auf dem Titelblatt, denn dieses verzeichnet die bislang unbekannte Thatsache, daß sich die Universität Marburg eines „Professors der Geschichte der Chemie“ erfreut. Da von dieser Thatsache bislang, wie gesagt, nichts bekannt war, so muß ganz unlängst die fragliche Professur errichtet bezw. der fragliche Lehrauftrag erteilt worden sein, und diese Nachricht

muß insofern angenehm überraschen, als der Herr Kultusminister sonst aus Mangel an Mitteln mit Neueinrichtungen für Chemie nur sehr langsam vorgeht. Wie unerwartet die ganze Neuerung gekommen ist, geht übrigens daraus hervor, daß sie gegenwärtig selbst in Marburg noch gänzlich unbekannt ist.

Was nun den Inhalt der Schrift selbst betrifft, so erfährt der Leser durch mehrfaches Lesen des in der Satzkonstruktion nicht ganz glücklichen und einwandfreien Vorwortes, daß nach Ansicht des Verfassers trotz entgegenstehender entgegengesetzter Behauptungen MITSCHERLICH die Priorität der Erfindung der technisch brauchbaren Sulfitzellstofffabrikation zusteht. Um diese Frage drehen sich hauptsächlich die nachfolgenden sehr detaillierten Angaben und Erörterungen, die für die Spezialisten des Faches vielleicht Interesse haben mögen.

F. W. Küster.

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen.

Zweite Auflage, von W. OSTWALD, Direktor, und R. LUTHER, Subdirektor des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig. 492 Seiten mit 319 Figuren im Text. Preis geb. 15 Mk. (Leipzig, WILH. ENGELMANN, 1902.)

Die erste Auflage des vorliegenden Hand- und Hilfsbuches war Jahre hindurch so vollständig vergriffen, daß sie auch antiquarisch für den doppelten Ladenpreis nicht aufzutreiben war. Wenn nun auch dieser Zustand für OSTWALD'sche Bücher fast der normale ist, so ist er doch weder angenehm noch erspriesslich, und es war deshalb die Freude wohl allgemein, als wirklich die zweite Auflage erschien und so den normalen Zustand wenigstens vorübergehend in den anormalen verwandelte. Der Freude konnte kaum Abbruch gethan werden dadurch, daß der Ausgabetermin weit später fiel, als mehrfach verheißsen wurde; denn auch das ist bei OSTWALD'schen Büchern durchaus normal, und wir haben uns gewöhnt, damit zu rechnen.

Als die erste Auflage vorliegenden Werkes erschien, fand sie wohl nur bei einer nicht sehr großen Zahl von „Spezialisten“ gebührende Beachtung, denn das Bedürfnis nach Anleitung zur Ausführung physiko-chemischer Messungen war noch kein weitverbreitetes. Hierin ist in den letzten 10 Jahren eine sehr beträchtliche Wandlung eingetreten, denn infolge einer eigentümlichen und charakteristischen Fortentwicklung der Wissenschaft sehen sich die Forscher der allerverschiedensten Spezialgebiete immer häufiger plötzlich vor Fragen gestellt, die sie glauben nur durch Ausführung physikalisch-chemischer Messungen und durch Anwendung physikalisch-chemischer Betrachtungsweisen lösen zu können. Finden wir doch physiko-chemische Apparate gegenwärtig nicht nur in allen der wissenschaftlichen Forschung dienenden chemischen Laboratorien, nein, sie dringen immer allgemeiner in die Handels- und Untersuchungslaboratorien und vor allem auch in die Arbeitsstätten des Physiologen ein. Da es

nun nicht jedermanns Sache ist, beim Auftreten solcher Fragen immer gleich „die Fortsetzung der Arbeit dem Physiko-Chemiker zu überlassen“, so ist eben das Bedürfnis nach Anleitung zur Ausführung physiko-chemischer Messungen ein sehr allgemeines geworden, und dieses Bedürfnis nach jeder Richtung hin zu befriedigen, dürfte das OSTWALD-LUTHER'sche Buch in der That sehr geeignet sein. Für den Chemiker ist es dasselbe, was das klassische Buch KOHLRAUSCH's für den Physiker ist.

Während sich der Umfang des Buches fast verdoppelt hat, ist seine Einteilung und die Art der Behandlung des Gegenstandes unverändert geblieben. Zeichnete sich das in der ersten Auflage Gebotene schon durch große Zuverlässigkeit aus, so ist zu erwarten, daß die Zuverlässigkeit jetzt trotz der großen Erweiterung des Inhaltes noch erhöht ist, steht doch den Verfassern die fünfzehnjährige Praxis des größten und best-eingerichteten Institutes des Gebietes zur Verfügung, wo sich Geübte und Ungeübte ununterbrochen der behandelten Methoden bedienen.

Die Verfasser versichern zum Schluß ihrer Vorrede, daß sie auf das Register eine ganz beträchtliche Sorgfalt verwendet haben. Das ist sehr erfreulich, aber anormal; denn bei den OSTWALD'schen Büchern sind Register, in denen auch der minder Bewanderte etwas finden kann, nicht normal. Die Schuld, daß es hier anders ist, wird man deshalb auf das Konto des an zweiter Stelle genannten Verfassers setzen müssen. Jedenfalls ist gerade diese Änderung, so nebensächlich sie auch erscheinen mag, sehr dankenswert und sie wird besonders von der großen Zahl derer anerkannt werden, die sich nur gelegentlich mit physiko-chemischen Messungen abgeben — „der Not gehorchend, nicht dem eignen Trieb.“

F. W. Küster.

Year Book of the Michigan College of Mines, 1901—1902. Announcement of courses for 1902—1903. Houghton, Michigan, 1902.

Vom Inhalte des Buches werden uns in erster Linie die Seiten 77 bis 84 interessieren, wo ausführliche Angaben über die Handhabung des chemischen Unterrichtes am Michigan College of Mines gemacht werden. Dieser Unterricht beginnt nicht, wie es an der Mehrzahl der deutschen Laboratorien leider meist noch der Fall ist, mit der qualitativen Analyse, sondern mit kleinen Experimenten, die sich an die Hauptvorlesung über Experimentalchemie anlehnen und den Studierenden mit der Handhabung einfacher Apparate und dem Verhalten wichtiger Stoffe in ihrer Wechselwirkung bekannt machen. Ein kleiner Kursus in der für die Entwicklung der Beobachtungsgabe so wichtigen Lötrohranalyse führt zur qualitativen Analyse auf nassem Wege hinüber. Es folgt die Volumanalyse und dann erst die Gewichtsanalyse, welche Reihenfolge wohl gerechtfertigt erscheint. Darstellung von Präparaten schließt den Unterricht ab. *F. W. Küster.*

Encyklopädie der Photographie, Heft 42. Die Ferrotypie. Anleitung zur Ausübung der verschiedenen älteren und modernen Ferrotypverfahren

auf Kollodion, Kollodionemulsion und Bromsilbergelatine mittels Tages- und Blitzlicht. Von G. MERCATOR. 58 Seiten. Preis 2 Mk. (Halle a/S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Unter „Ferrotypie“ versteht man bekanntlich ein in den letzten Jahren namentlich in Amerika zu hoher Entwicklung gelangtes photographisches Verfahren, das mit Umgehung des Negativs direkt und in sehr kurzer Zeit ein positives Bild liefert — eine Möglichkeit, die uns am überraschendsten in dem „Photographier-Automaten“ entgegentritt. Die Ferrotypie hat allmählich eine solche Ausdehnung und praktische Bedeutung gewonnen, daß sie als ein wesentlicher Teil des photographischen Gewerbes zu betrachten ist. Es erscheint deshalb durchaus gerechtfertigt, daß ihr der um die Photographie als Wissenschaft, als Kunst und als Gewerbe gleich verdiente Verlag von WILHELM KNAPP im 42. Heft der „Encyklopädie der Photographie“ eine ausführliche Behandlung von be-rufenster Seite zu teil werden liefs. Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gestellt, jedem, der sich die Geheimnisse der Ferrotypie zum Zwecke der praktischen Verwendung zu eigen zu machen sucht, eine verständliche, klare und zuverlässige Anleitung in die Hand zu geben. Er behandelt nicht nur die allgemeinen Grundlagen des Verfahrens, sondern er bringt auch alle Handgriffe, alle praktischen Kleinigkeiten so ausführlich, daß jedermann auch ohne Vorkenntnisse und sonstige Anleitung die Ferrotypie an der Hand des Schriftchens auszuüben vermag. *F. W. Küster.*

Acht Vorträge über physikalische Chemie, gehalten auf Einladung der Universität Chicago am 20. bis 24. Juni 1901 von J. H. VAN'T HOFF. 81 Seiten mit 8 in den Text eingedruckten Abbildungen. Preis 2.50 Mk. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1902.)

Der Verfasser war aufgefordert worden, anlässlich der Feier des zehnjährigen Bestehens der Universität Chicago einen Vortrag aus seinem Arbeitsgebiete zu halten. Bei der Wahl und Bearbeitung des Stoffes hatte er Rücksicht zu nehmen auf die große Verschiedenartigkeit des Auditoriums der Festversammlung. Aus dem einen Vortrage wurde ein Cyklus von 8 Vorträgen, welche die physikalische Chemie in ihrer Anwendung auf die reine und angewandte (technische) Chemie, auf die Physiologie und Geologie zum Gegenstande haben. Es genügt ein Hinweis darauf, daß diese Vorträge im Druck erschienen sind, und jeder Fachgenosse, dem über der Beschäftigung mit seinem Spezialgebiete noch nicht der Sinn für die allgemeine Entwicklung unserer Wissenschaft verloren gegangen ist, wird sich den Genufs der Lektüre der Vorträge unseres Meisters verschaffen. *F. W. Küster.*

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten von Professor Dr. LASSAR-COHN, Königsberg i. Pr. Dritte, vollständig umgearbeitete

und vermehrte Auflage. Spezieller Teil: Dritter Abschnitt. Seite 717 bis 1076 mit Figur 113—114. (Hamburg und Leipzig, LEOP. VOSS, 1902.)

Der vorliegende, vorletzte Teil des Werkes behandelt trotz eines Umfanges von 360 Seiten doch nur die drei Operationen des Nitrierens, des Oxydierens und des Reduzierens. Hieraus ergibt sich die erschöpfende Gründlichkeit der Behandlung von selbst. Der Sammelfleiß des Verfassers ist in der That geradezu bewunderungswürdig. Man kann sich gar nicht denken, daß man in dem Buche von dem Schatze des Wissens des einschlägigen Teiles der Chemie etwas vergebens sucht — und das Suchen wird trotz des Umfanges der einzelnen Kapitel durch zweckmäßige Anordnung sehr erleichtert. Des weiteren sei auf die Besprechungen der früheren Lieferungen des Werkes verwiesen (siehe diese Zeitschrift 28, 382; 30, 288 und 31, 287).

F. W. Küster.

Chemisch-technische Bibliothek, Band 261. Die Patina, ihre natürliche und künstliche Bildung auf Kupfer und dessen Legierungen. Bearbeitet von Dr. L. VANINO und E. SEIBTER, Chemiker. 63 Seiten. Preis 1.80 Mk. (Wien, Pest, Leipzig, A. HARTLEBEN, 1902.)

Die Verfasser haben alles zusammengetragen und verarbeitet, was bisher über die natürliche Bildung und künstliche Erzeugung der Patina veröffentlicht worden ist. Es ist gar kein Zweifel, daß sie damit dem Metall- und Kunstgewerbe einen großen Dienst erwiesen haben, zumal die zahlreichen Litteraturnachweise es ermöglichen, ohne weiteres auf die Quellen zurückzugreifen. Das Büchlein sei deshalb jedem Interessenten auf das angelegentlichste empfohlen.

F. W. Küster.

Electrochemical Industry, Vol. 1, No. 1. Philadelphia, September 1, 1902.

Das vorliegende, in großem Format (30 : 23 cm) gehaltene, reich illustrierte Heft von VIII u. 42 Seiten ist die erste Nummer einer neuen Zeitschrift. Diese erscheint am 1. jedes Monats und wird von der „Electrochemical Publishing Company“ herausgegeben, deren Präsident J. W. RICHARDS, deren Herausgeber E. F. ROEBER und deren Geschäftsführer HERBERT W. POOL ist. Der Abonnementspreis beträgt jährlich \$ 2, einzelne Nummern 25 cents. Der Titel der Zeitschrift könnte den Glauben erwecken, daß der Gegenstand ihrer Darstellung nur die elektrochemische Industrie sei. Dem widerspricht jedoch der Inhalt des ersten Heftes, das auch rein theoretische Fragen der Elektrochemie behandelt, wie die Ionenwanderungsgeschwindigkeit in flüssigem Ammoniak, die Theorie der Konzentrationszellen u. s. w. Der Inhalt des Heftes ist ein sehr vielseitiger, die Ausstattung durch zahlreiche treffliche Illustrationen eine sehr reiche. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die neue Zeitschrift ein sehr wichtiges Publikationsorgan der in raschem Aufschwunge befindlichen rein wissenschaftlichen und angewandten Elektrochemie werden wird.

F. W. Küster.

Handbuch der Elektrochemie, bearbeitet von Professor Dr. W. BORCHEES-Aachen, Privatdozent Dr. E. BOSE-Göttingen, Privatdozent Dr. H. DANNEEL-Aachen, Professor Dr. K. ELBS-Gießen, Professor Dr. F. W. KÜSTER-Clausthal, Bergingenieur F. LANGGUTH-Mechernich, Professor Dr. W. NERNST-Göttingen und Professor Dr. H. STOCKMEIER-Nürnberg. —

Spezielle Elektrochemie, von Dr. H. DANNEEL, Privatdozent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Königlichen technischen Hochschule zu Aachen. Lieferung I. 80 Seiten. Preis 3 Mk. (Halle a/S., WILH. KNAPP, 1903.)¹

Die vorliegende 1. Lieferung des groß angelegten Werkes bringt den Anfang des „Ersten Teiles“, welcher umfasst: „Spezielle Elektrochemie der Elemente und unorganischen Verbindungen. Ihre Darstellung auf elektrochemischem Wege und ihre Elektrolyse.“ Der Verfasser hat mit außerordentlichem Fleiße alles gesammelt und bei den einzelnen Stoffen zusammengestellt, was in Bezug auf eben diese der anorganischen Chemie angehörenden Stoffe an elektrochemischen Reaktionen bekannt geworden ist. Das Bekannte ist zu zusammenhängenden Darstellungen verarbeitet, wobei der Verfasser die erforderliche Kritik angewendet und ein gut Teil eigener Arbeit geleistet hat. Trotz der schon sehr ausführlichen Behandlungsweise des Gegenstandes wird es sehr willkommen sein, daß die erschöpfenden Litteraturnachweise das Zurückgreifen auf die Originalarbeiten so sehr erleichtert. Ferner sind ausführlich berücksichtigt die Litteraturangaben über Leitfähigkeit, Polarisation und Änderung der freien Energie bei Reaktionen (elektromotorische Kräfte und Einzelpotentiale). In der vorliegenden ersten Lieferung sind behandelt der Wasserstoff, das Wasser, Wasserstoffsuperoxyd, die Säuren der Halogene, des Schwefels und des Stickstoffs. — Der Teil „Spezielle Elektrochemie“ des Handbuchs soll etwa 14 Lieferungen umfassen. Es wird später noch auf ihn zurückzukommen sein. — Hier mag der Verfasser noch auf eine Äußerlichkeit aufmerksam gemacht werden: es ist weder praktisch, noch sieht es gut aus, die positiven und negativen Ladungen der Ionen durch große Kreuze und Striche zu bezeichnen, die über die Formeln der Ionen gesetzt werden. Die dadurch hervorgerufene unregelmäßige Auseinanderdrängung der Zeilen wirkt störend, ist unschön und verbraucht Platz. Die OSTWALD'sche Bezeichnungsweise durch rechts oben neben die Formeln gesetzte Punkte und Striche ist kompender und wirkt schöner. Zudem ist diese Bezeichnungsweise die bei weitem verbreitetste, es ist deshalb im Interesse der Einheitlichkeit wünschenswert, daß von ihr nicht ohne Not abgewichen werde.

F. W. Küster.

Handbuch der Elektrochemie, bearbeitet von Professor Dr. W. BORCHEES-Aachen, Privatdozent Dr. E. BOSE-Göttingen, Privatdozent Dr. H. DAN-

¹ Über einen schon früher erschienenen Teil des Handbuchs (STOCKMEIER, Galvanoplastik und Galvanostegie) siehe diese Zeitschrift 21, 166.

NEEL-Aachen, Professor Dr. K. ELBS-Gießen, Professor Dr. F. W. KÜSTER-Clausthal, Bergingenieur F. LANGGUTH-Mechernich, Professor Dr. W. NRENST-Göttingen und Professor Dr. H. STOCKMEIER-Nürnberg. —

Elektromagnetische Aufbereitung, von F. LANGGUTH, Bergingenieur, Mechernich. 64 Seiten mit 49 Figuren im Text. Preis 3 Mk. (Halle a/S., WILH. KNAPP, 1903.)

Die elektromagnetische Aufbereitung ist ein rein mechanischer Vorgang, der mit Chemie durchaus nichts zu thun hat, so daß es einigermaßen verwunderlich erscheint, diese Aufbereitungsart in einem Handbuch der Elektrochemie behandelt zu finden.

Der Verfasser hat seinen Gegenstand sehr klar und eingehend behandelt. Nach einem kurzen Hinweis auf Entwicklung und Bedeutung der elektromagnetischen Scheidung wird deren Prinzip dargelegt, woran sich eine ausführliche Besprechung der verschiedenen Erzscheider schließt. Die mit den Maschinen erzielten Resultate, die Scheideleistungen, werden dann durch zahlreiche Beispiele illustriert, Beispiele, welche zeigen, ein wie wertvolles Hilfsmittel die magnetische Aufbereitung ist. Der Referent hatte übrigens zufällig Gelegenheit, im vorigen Semester in seinem Laboratorium Versuche anzustellen, Zinkblende mit einer Maschine nach Mechernicher System aufzubereiten. Die Resultate fielen sehr zufriedenstellend aus.

F. W. Küster.

Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten, für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner. Von Dr. HUGO SCHWANERT, ordentlicher Professor der Chemie an der Universität Greifswald, Geheimer Regierungsrat. Vierte umgearbeitete Auflage. 412 Seiten mit vier eingedruckten Abbildungen und zwei farbigen Spektraltafeln. Preis 8 Mk., geb. 9 Mk. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1902.)

Das bekannte Hilfsbuch von H. SCHWANERT liegt in vierter, umgearbeiteter Auflage vor; die Anordnung des Stoffes hat gegenüber den früheren Auflagen zwar keine Veränderung erfahren, doch sind neu erprobte Reaktionen und Trennungsmethoden aufgenommen, und die darzustellenden chemischen Präparate sind um eine Anzahl vermehrt worden.

Wie die vorigen Auflagen vollkommen fehlerfrei in der Ausführung, wird sich auch die neue Auflage sicher viele Freunde erwerben!

Der Referent, welcher das Hilfsbuch oft zu benutzen in der Lage war, möchte im folgenden nur auf einige kleine Mängel hinweisen, welche seiner Meinung nach gehoben werden müssen, um dem Buche eine noch weitere Verbreitung zu sichern, als es bisher möglich war.

Wie üblich, wird auch in diesem Werke zuerst eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung anorganischer Stoffe gegeben; dann folgt die analytische Untersuchung organischer Stoffe, hierauf der systematische Gang einer qualitativen analytischen Untersuchung und schließlich eine Anleitung zur Trennung der Elemente der einzelnen Gruppen von einander.

Im fünften Abschnitte erst erhält der Studierende eine Anweisung zur Darstellung und Prüfung chemischer Präparate.

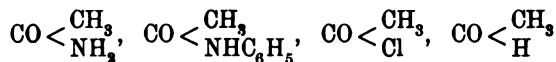
Der Referent kann sich mit einer solchen Anordnung des Stoffes nicht einverstanden erklären; seiner Meinung nach muß der anorganisch-chemische Unterricht genau so gut mit der Darstellung von Präparaten beginnen, wie es bei dem Anfangsunterrichte in der organischen Chemie allenthalben üblich ist, daß die Praktikanten zuerst die Präparate anzufertigen und auf ihre Reinheit zu prüfen haben, ehe sie mit den analytischen Untersuchungen beschäftigt werden.

Der Referent hat selbst in dieser Hinsicht Versuche angestellt, welche ein so gutes Resultat ergeben haben, daß er unbedingt dafür eintreten muß, den Unterricht in der anorganischen Chemie mit präparativen Arbeiten einzuleiten.

Was die Nomenklatur anbetrifft, ist der Referent der Ansicht, daß Einheitlichkeit immer am besten angebracht ist.

Der Verfasser spricht zwar grundsätzlich immer von Wasserstoffsulfid, Wasserstoffsulfidwasser und Wasserstoffsulfidgas; wenn er aber in einem Abschnitte teils von Wasserstoffchlorid und Salzsäure, oder gar von Wasserstoffcyanid, Blausäure, Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoffcyanidgas spricht, so erscheint dies doch des guten zu viel.

Auch was die Formulierung der organischen Verbindungen anbetrifft, sollte nach Ansicht des Referenten etwas mehr Einheitlichkeit und Übereinstimmung mit anderen Lehrbüchern herrschen. Daß der Verfasser z. B. die Formeln:



anwendet, dürfte wohl nicht ganz gerechtfertigt sein.

Im allgemeinen dürfte das Buch — leider sind in der Anleitung zur qualitativen Untersuchung stets sämtliche Reaktionsgleichungen ausführlich angegeben, und auf theoretische Beziehungen ist niemals Bezug genommen — seinen Zweck infolge der höchst anerkennungswerten, fehlerfreien Darstellung und Reichhaltigkeit der erprobten Vorschriften bestens erfüllen.

A. Gutbier.

Chemische Affinität und Energieprinzip, von Dr. JOSEPH SIGRIST, Zürich. 7. Band; 5. Heft der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Professor Dr. FELIX B. AHRENS. 21 Seiten. Preis 1 Mk. (Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1902.)

In anerkennungswertester Weise hat es der Verfasser verstanden, das reichhaltige Material, welches uns über die chemische Affinität und das Energieprinzip zur Verfügung steht, in den Rahmen eines Vortrages zusammenzufassen und seinen Lesern als ein abgerundetes Ganzes darzubieten.

Die Schrift kann jedem Interessenten auf das wärmste empfohlen werden.

A. Gutbier.

Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe, von Professor Dr. R. NIETZKI, Basel. 7. Bd., 6. Heft der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Professor Dr. FELIX B. AHBENS. 29 Seiten. Preis 1 Mk. (Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1902.)

Der durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Farbstoffchemie bekannte Verfasser hat sich der äußerst dankenswerten Aufgabe unterzogen, dem Leser eine Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe darzubieten, was ihm auch, nach Ansicht des Referenten, recht gut gelungen sein dürfte.

Das Werkchen kann daher jedem, der sich für dieses, so großartig ausgearbeitete Gebiet unserer Wissenschaft interessiert, sehr empfohlen werden, doch möchte der Referent nicht verfehlen, auf einen Fehler aufmerksam zu machen, den der Verfasser zu korrigieren anscheinend übersehen hat:

Auf Seite 178 schreibt der Verfasser: „EMIL und OTTO FISCHER haben Dimethylanilin mit Benzaldehyd kondensiert und gelangten dadurch zu einem Tetramethyldiamidotriphenylmethan.“

Hierzu ist zu bemerken, daß aus der einschlägigen Litteratur — vergl. Ber. deutsch. chem. Ges. 10; 1624 und auch R. NIETZKI, Chemie der organischen Farbstoffe (1894) pag. 114 — hervorgeht, daß nicht EMIL und OTTO FISCHER gemeinschaftlich das Bittermandelölgrün entdeckt haben, sondern daß dieses Verdienst OTTO FISCHER allein zukommt.

Der Schlusssatz, in welchem der Verfasser die Behauptung aufstellt, daß „es noch organische Chemiker gäbe, welche es nicht der Mühe für wert halten, sich um das Gebiet der organischen Farbstoffe zu kümmern, weil sie darin ein technisches, abseits von der wissenschaftlichen Chemie stehendes Spezialgebiet erblicken“ und daß „diese genau auf derselben Höhe wie Farbentechniker stehen, welche es nicht für nötig finden, mit den Fortschritten der Chemie Schritt zu halten“, ist allerdings mehr als wie gewagt, denn die Geschichte unserer Wissenschaft lehrt, daß mehrere unserer allerersten „organischen Chemiker“, trotzdem sie sich „nicht um die künstlichen organischen Farbstoffe gekümmert haben“, von den Geschichtsschreibern doch nicht „auf genau dieselbe Stufe mit den Farbentechnikern gestellt“ werden!

A. Gutbier.

Anleitung zur qualitativen Analyse, bearbeitet von Dr. ERNST SCHMIDT, Geh. Regierungsrat, o. Professor an der Universität Marburg. Fünfte Auflage. 79 Seiten. (Halle a/S., Verlag von TAUSCH & GROSSE, 1902.)

Der Umstand, daß die Anleitung zur qualitativen Analyse von ERNST SCHMIDT bereits in der fünften Auflage erschienen ist, spricht allein schon genug für die Anerkennung, welche dem Buch von allen Seiten entgegengebracht wird. Ganz besonders empfehlenswert erscheint

dem Referenten die Thatsache, daß auch die Untersuchung der seltenen Elemente eine besondere Berücksichtigung erfahren hat.

Vielleicht entschließt sich der Verfasser, in der nächsten Auflage seines Buches nicht die sämtlichen Reaktionsgleichungen für die chemischen Umsetzungen im Texte anzugeben — vergl. die Kritiken des Herrn F. W. KÜSTER, Z. anorg. Chem. **29**; 474 und **30**; 282 — und dafür mehr auf die theoretischen Beziehungen der analytischen Chemie einzugehen.

Das würde seinem, sonst auch durch die guten Tabellen recht empfehlenswerten Werke nur zu ganz besonderem Vorteile gereichen!

A. Gutbier.

Die Feuergefahr im Hause, allgemeinverständlich dargestellt von Professor Dr. M. DENNSTEDT, Direktor des chemischen Staats-Laboratoriums in Hamburg. 154 Seiten. (Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD Voss, 1902.)

Das vorliegende, von der Verlagsbuchhandlung gut ausgestattete Buch ist mit Freuden zu begrüßen.

In anschaulicher Weise bringt der Verfasser dem großen Publikum vor Augen, wie leicht man, auch nur durch die geringste Unachtsamkeit, ein erhebliches Schadenfeuer heraufbeschwören kann, und wie einfach es ist, die Entstehung einer solchen Gefahr zu verhindern.

Wenn der Referent sich auch im allgemeinen mit den Ausführungen des Verfassers vollkommen einverstanden erklären kann, möchte er aber doch dafür plaidieren — vergl. Seite 52 —, daß in jedem Haushalte ein unbedingtes Verbot gegen die Benutzung von Petroleum, und sei es auch in der von dem Verfasser angegebenen Art und Weise — diese schließt übrigens an sich eine Feuergefahr absolut nicht aus —, zum Anfachen eines Herdfeuers erlassen werden möge, und daß zweitens das große Publikum immer wieder darauf hingewiesen werde, nachts den Haupthahn der Gasleitung zu schließen! — vergl. S. 74—75. —

Alles in allem ist dem Buche eine warme Empfehlung mit auf den Weg zu geben und eine recht weite Verbreitung in alle Kreise zu wünschen!

A. Gutbier.

Chemischer Führer durch die Industrie- und Gewerbe-Ausstellung Düsseldorf 1902, bearbeitet von Dr. GUSTAV KEPPELER-Darmstadt. 46 Seiten. (Leipzig, Verlag von S. HIRZEL, 1902.)

Der von der Verlagsbuchhandlung nach dem Vorbilde der „Chemischen Zeitschrift“ gut ausgestattete Führer wird seinen Zweck, dem Chemiker bei einem Besuche der Ausstellung den Rundgang durch die der chemischen Industrie überlassenen Räumlichkeiten zu erleichtern, sicher erfüllen, da er sich nicht allein durch große Reichhaltigkeit, sondern auch besonders durch Übersichtlichkeit auszeichnet.

A. Gutbier.

Das Mikroskop, seine Optik, Geschichte und Anwendung, gemeinverständlich dargestellt von Dr. W. SCHEFFER, Dresden. „Aus Natur und Geisteswelt.“ Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 35. Bändchen. 109 Seiten mit 66 Abbildungen im Texte und einer Tafel. Preis 1 Mk., geb. 1.25 Mk. (Leipzig, Druck und Verlag von B. G. TRUBNER, 1902.)

Es hat sicher als ein erfreuliches Zeichen unserer Zeit zu gelten, daß man von den verschiedensten Seiten bestrebt ist, auch weitere Kreise für die Erfolge der modernen Wissenschaften zu interessieren, nicht allein dadurch, daß man in größeren Städten Volkshochschulkurse einrichtet, sondern auch durch Gründung von sogen. Bibliotheken für Volksbildung.

Einem solchen Zwecke ist auch das 35. Bändchen der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“ gewidmet, und eine solche Aufgabe wird das Büchlein auch erfüllen, denn der Verfasser hat es verstanden, den reichhaltigen Stoff so zu ordnen, daß jeder Laie, welcher das Buch in die Hand nimmt, von dem Inhalte des Bändchens und nicht minder von der Art und Weise, in welcher der Verfasser seine Leser mit der Anwendung u. s. w. des Mikroskopes vertraut zu machen sucht, völlig befriedigt sein wird.

A. Gutbier.

Die Herstellung und Verwendung von flüssiger Luft, unter besonderer Berücksichtigung der Patentlitteratur zusammengestellt von Dr. OSKAR KAUSCH. 129 Seiten mit 32 Abbildungen. Preis 1.60 Mk. (Weimar, Verlag von CARL STEINERT, 1902.)

Der Verfasser hat seine Aufgabe mit Geschick gelöst; seine Broschüre kann jedem, der sich für das hier behandelte Spezialgebiet interessiert, empfohlen werden, zumal der Text durch die vorzüglichen Abbildungen in hervorragender Weise unterstützt wird.

A. Gutbier.

Monographien über angewandte Elektrochemie, unter Mitwirkung von Dr. E. ABEL, Chemiker der Siemens & Halske A.G., Wien. — Dr. P. ASKENASY, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. BECKER, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique“, Paris. — Dr. W. BORCHERS, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — SH. COWPER-COLES, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist“, London. — Dr. F. DIEFFENBACH, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. ERLWEIN, Chefchemiker der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. FRIBERG, Ingenieur der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. GALL, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. GÜNTHER, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. HABER, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. HÄUSSERMANN, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. HAMMERSCHMIDT, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. K. KELLNER, Generaldirektor, Wien. — A. KRAKAU, Professor am elektrotechnischen Institut, St. Petersburg. — Dr. H. LANDOLT, Direktor der

Gesellschaft für elektrochemische Industrie, Turgi. — Dr. M. LE BLANC, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — C. LIEBENOW, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. LORENZ, Professor am eidgenössischen Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. LUCION, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. MINET, Herausgeber von „L'Electrochimie“, Paris. — A. NETTEL, Ingenieur, Berlin. — H. NISSENSON, Direktor der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. PETERS, Privatdozent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. PFANHAUSER, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. PBELINGER, Chemiker der Siemens & Halske A.G., Wien. — Dr. TH. ZETTEL, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden, herausgegeben von V. ENGELHARDT, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.G., Wien. (Halle a/S., Verlag von W. KNAPP.)

Gemeinschaftlich mit dem gewaltigen Aufschwung, welchen die theoretische und technische Elektrochemie im letzten Jahrzehnt nahm, hat sich auch eine erhebliche Produktion an entsprechender Litteratur ausgebildet. Doch läßt sich verkennen, daß der theoretische Teil dieser Disziplin hierbei besser weggekommen ist, als der technische. Verschiedene Zeitschriften des In- und Auslandes vermitteln das geistige Leben auf diesem Gebiete, und in zahlreichen trefflichen Lehrbüchern ist das Lehrgebäude der Elektrochemie vor die Augen des Lesers geführt. Wenn nun auch die technischen Kapitel hierbei mannigfache Berücksichtigung erfahren haben, liegt doch die besondere Schwierigkeit vor, daß es bei der von Fall zu Fall vorgenommenen Berichterstattung nicht gut möglich ist, die scharfe Sonderung zum Ausdruck zu bringen, die sich in der Praxis notwendigerweise vollzieht, in Rücksicht auf die Scheidung des wirklich Brauchbaren, Angewendeten, Durchgearbeiteten, von dem rein Gedachten, Vorgeschlagenen, Möglichen. Der kompetente Autor eines Kapitels der Industrie ist eigentlich immer nur derjenige, der selbst inmitten der betreffenden Industrie darinsteht. Aber gerade von seiten solcher ist eine Zurückhaltung in Bezug auf Veröffentlichungen oft geboten. Aus diesem Grunde fehlt es der technischen Elektrochemie an guten Spezialwerken, die sich nach allen Richtungen eingehend mit ihrem Gegenstande befassen und deren Mitteilungen die wünschenswerte autoritative Färbung zukäme. Der Herausgeber der „Monographien über angewandte Elektrochemie“, V. ENGELHARDT, ein selbst in der Praxis Stehender, will durch diese Sammlung die vorhandene litterarische Lücke ausfüllen, und man darf hoffen, daß der glückliche Gedanke seines Unternehmens auch einen entsprechend glücklichen Ausdruck finden werde, wenn man die Liste seiner Mitarbeiter in Rücksicht auf ihre Stellung in der Praxis oder ihre Beziehungen zu derselben überblickt. In der That enthält diese Liste Männer genug, von denen man überzeugt sein kann, daß sie wohl Ausgezeichnetes über ihren Gegenstand schreiben können,

wenn sie nur wollen und nicht allzusehr von den Rücksichten der Discretion für die Industrien, in denen sie beschäftigt sind, sich leiten lassen oder von bestimmten, ihnen wichtig scheinenden Selbstzwecken. Die Liste der Mitarbeiter, welche aufgeführt sind, giebt uns aber wohl die Gewähr, daß dies nicht der Fall sein wird, und so darf man den „Monographien über angewandte Elektrochemie“ ein günstiges Prognostikon stellen, zumal in dem von dem Verleger W. KNAPP veröffentlichten Prospekte betont wird, daß das Bestreben der Monographien dahin gehen wird, die Zurückhaltung der beteiligten Kreise zu mildern und über kaufmännische Daten, wie Anlage und Betriebskostenberechnungen, bestehende Anlagen, Marktverhältnisse u. dgl. so viel als möglich zu bringen. *Richard Lorenz.*

Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung, von VICTOR ENGELHARDT, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.G., Wien. Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text. (Monographien über angewandte Elektrochemie, 1. Band. Groß 8°. Preis 5 Mk. (Halle a/S., Verlag von W. KNAPP, 1902.)

Daß die Elektrolyse des Wassers in den letzten Jahren in hervorragender Weise in den Kreis der industriellen Benutzung getreten ist, war dem Kenner solcher Verhältnisse wohl vertraut, dürfte jedoch nicht ganz allgemein bekannt geworden sein. Einerseits wird ein sehr großer Teil des in den bekannten MANNESMANN-Stahlbomben in den Handel kommenden komprimierten Wasserstoffs und Sauerstoffs auf elektrolytischem Wege erzeugt, andererseits dient die elektrolytische Wasserzersetzung dazu, vielfach den Bedarf großer Mengen von Wasserstoff, wie z. B. bei äronautischen Zwecken, zu decken, und ebenso umgekehrt dort einzuspringen, wo es sich um die Verwendung großer Quantitäten von reinem Sauerstoff etwa als Ersatz der Luft handelt, wenn in dieser der Stickstoffgehalt, wie z. B. bei Verwendung zu Heizzwecken, als ein unnötiger, ja schädlicher Ballast wirkt.

Das vorliegende Büchlein zeigt uns in ausgezeichnete Weise, in welcher Art ein so einfaches Laboratoriumsexperiment, wie die elektrolytische Zerlegung des Wassers, in die Praxis übertragen wird, welchen langen Weg von Erfahrungen und Mißerfolgen es durchlaufen muß, bis seine Anwendung wirklich mit Erfolg möglich ist, und welche Fülle von geistiger und technischer Arbeit erforderlich ist, um schließlich einige ganz wenige wirklich brauchbare Verfahren hervorzubringen. ENGELHARDT hat hier in der That eine treffliche Monographie geliefert, der Gegenstand wird von seinen ersten geschichtlichen Anfängen bis zur modernen Entwicklung gründlich verfolgt. Hierbei muß lobend erwähnt werden, daß auch der für die Praxis wichtige modern-theoretische Standpunkt nicht nur gewahrt, sondern völlig wiedergegeben ist.

Es paart sich in dem Büchlein der reichhaltigste Inhalt und breitester Umfang mit der Kürze und Präzision der Darstellung, die unbeirrt durch

die Fülle des Gegenstandes auf die endliche Darstellung der wenigen brauchbaren Verfahren der Gegenwart mit dem richtigen Blicke des geübten Technikers lossteuert. Als besonders lobenswert ist in letzterer Beziehung die Objektivität des Verfassers anzuerkennen, der selbst im Besitze bzw. in Vertretung des Verfahrens seiner Firma dasselbe durchaus objektiv in seinen Vorzügen und Mängeln gegenüber anderen ebenso guten oder besseren Methoden erscheinen läßt und sich nicht scheut, dasselbe in gleicher Weise kritisch zu behandeln, wie die anderen abgehandelten Gegenstände. ENGELHARDT hat ohne Zweifel seinen Mitarbeitern hiermit als Beispiel vorangehen wollen, um das in dem Prospekte Versprochene (siehe oben) zu erfüllen. Neben den elektrolytischen Verfahren sind Exkursionen auf die anderen Gebiete der Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff in sachgemäßer Weise eingeflochten, so daß das Bild der Erzeugung dieser Gase hierdurch keineswegs einseitig nach den elektrochemischen Methoden verschoben wird. Dies darf als ein weiterer Vorzug des Büchleins angesehen werden, umso mehr, als die Begeisterung der Elektrochemiker für ihren Gegenstand dieselben so häufig in den umgekehrten Fehler verfallen läßt, und hierdurch rechtfertigt sich auch die etwas ausführlichere Besprechung dieses Werkchens in dieser Zeitschrift. Es bietet in der That allgemeines Interesse auch für den Nicht-Elektrochemiker.

Zum Schlusse möge noch eine kleine Unrichtigkeit angemerkt werden. Die auf Seite 6 mitgeteilten Konstanten sind unter einander nicht in Übereinstimmung, es sind hier augenscheinlich neue und veraltete Werte durcheinander geworfen. Die Litergewichte Sauerstoff zu Wasserstoff ergeben die Verhältniszahl 15.967 die Atomgewichte aber sind zu 16 und 1 angegeben, während die durch die Ampèrestunde abgeschiedenen Volume auf Grund des gegenwärtig geltenden Verhältnisses berechnet sind. Dies sieht so aus als wäre die „didaktische“ und die „internationale“ Atomgewichtstabelle durcheinander benutzt. Erstere ist aber nur für Organiker bestimmt. Die dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens entsprechenden Zahlen sind am besten in F. W. KÜSTER's „Logarithmische Rechentafeln für Chemiker“ Seite 36 (3. Aufl.) einzusehen. *Richard Lorenz.*

Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie, von ADOLPHE MINET, Officier de l'Instruction Publique, Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie“ in Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. EMIL ABEL. Mit 57 Figuren und 15 Tabellen im Text. (Monographien über angewandte Elektrochemie, 2. Band. gr. 8°. Preis 7 Mk. (Halle a/S., Verlag von W. KNAPP.)

Die ersten Teile des Werkchens beschäftigen sich mit folgenden Gegenständen: A. Chemische Methoden zur Gewinnung von Aluminium: a) Verfahren, die auf der Reduktion mit Natrium beruhen. b) Verfahren mit Ausschluß von Natrium, B. Elektrochemische Methoden zur Gewinnung

des Aluminiums: a) Elektrothermische Verfahren. b) Elektrolytische Verfahren. — Wenn der deutsche Leser diese ersten Teile des Büchleins des berühmten französischen Metallurgen aufschlägt und flüchtig durchblättert, dürfte er geneigt sein, anzunehmen, daß ihm der Gegenstand in der bekannten Form vorgeführt ist, in der er ihn in den deutschen Handbüchern findet. Allein bei näherem Zusehen erkennt man die Hand des Fachmannes, welche die Feder führte. Die geschichtliche Entwicklung sowohl, als die Darlegung der verschiedenen Methoden der Aluminiumgewinnung ist vorzüglich gelungen und es paart sich hier die dem Franzosen eigene Kunst der Darstellung mit der Gründlichkeit des gewiegten Kenners der Aluminiumindustrie. Auch in diesem Werkchen sind die wenigen brauchbaren Methoden klar und deutlich von der Überfülle der Vorschläge, Patente und Ideen herausgearbeitet und scharf abgehoben. Die elektrothermischen Methoden werden mit einigen trefflichen Bemerkungen theoretischer Art eingeleitet, auf die hingewiesen sei. Sehr interessant ist die gründliche Schilderung der Versuche des Autors, der zur Begründung seines Verfahrens das Rüstzeug der physikalisch-chemischen Forschung verwendet. So werden bei der Wahl des Elektrolyten sorgfältig die Schmelzpunkte, Siedepunkte, spezifischen Gewichte, Ausdehnungskoeffizienten in Rücksicht gezogen. Die Zersetzungsspannungen werden zwar zunächst ohne Vorbehalt aus den Bildungswärmen berechnet, doch bleibt sich der Praktiker der Unzulänglichkeit dieses Verfahrens dadurch bewußt, daß er als Korrektur eine Serie von Polarisationsmessungen, welche am elektrolytischen Troge ausgeführt worden sind, aufgenommen hat, die neben diesem Zwecke auch weiteres Interesse beanspruchen, weil das Elektrodenmaterial und die Periode der Elektrolyse berücksichtigt ist. Auch das FARADAY'sche Gesetz hat bei diesen Untersuchungen in ähnlicher Weise, wie bei denen des Referenten, zur Charakterisierung der verschiedenen Versuchsbedingungen geführt, und es sind die Abweichungen in gleicher Weise hier wie dort aufgefaßt und experimentell erwiesen. Der Ansicht des Referenten, daß die Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetz von der „Metallnebelbildung“ herrühren, hat sich ja bekanntlich auch HABER in seiner ausgezeichneten Arbeit über den Aluminiumprozeß unumwunden angeschlossen, dessen Untersuchungen übrigens von MINET nicht zum Schaden des Werkchen hätten berücksichtigt werden können! In gleicher Weise ist auch das Verfahren von HÉROULT abgehandelt, und wir finden hier nebenher eine Fülle interessanter Angaben über dessen Geschichte, die Ausführungsorte, die patentrechtlichen Verhältnisse und endlich die Hervorhebung derjenigen, welche sich, wie NAVILLE, Oberst HUBER, KILIANI, FREI, SCHINDLER, ein unbestreitbares Verdienst um die Verbesserung und Vervollständigung dieses Verfahrens erworben haben, zu bemerken ist übrigens, daß die Darstellung dieses Teiles gegenüber den Verfahren von MINET etwas kurz erscheint, der Verfasser hätte

hier ruhig etwas weiter gehen können. Die „Geheimnisse“, mit welchen sich besonders die Aluminiumindustrie zu umgeben beliebt, sind ohnehin schon fast allgemein bekannt.

In dem zweiten Teile des Schriftchens wird dann die geschäftliche Entwicklung der Aluminiumindustrie besprochen, die Berechnungen über die Entstehungskosten werden gegeben, und ferner werden die mechanischen, chemischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften des Produktes beschrieben. Den Schluss bildet eine Zusammenstellung der Aluminiumlegierungen, ihrer Eigenschaften und Verwertung. Insbesondere infolge dieser letzteren Teile, die als sehr vollständig bezeichnet werden müssen, verdient das Werkchen in der Hand jedes Metallurgen und Chemikers zu sein, und dürfte auch dem Physiker vieles sehr Interessante bieten. Auch die Aluminiumlötverfahren sind aufgenommen, die Methoden, Aluminiumüberzüge herzustellen, und endlich alle Verwendungsarten dieses interessanten Metalles bis zur „Aluminothermie“ von GOLDSCHMIDT.

Richard Lorenz.

Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes, von Dr. MAX LE BLANC, o. Prof. und Direktor des Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe. (Monographien über angewandte Elektrochemie, 3. Band.) groß 8°. Preis 6 Mk. (Halle a/S., Verlag von W. KNAPP, 1902.)

In der vorliegenden Monographie ergreift ein Autor das Wort, der auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie durch eine Reihe ausgezeichneten Arbeiten und ein weit verbreitetes Lehrbuch sich als eine Autorität erwiesen hat und dem es gleichzeitig vergönnt war, durch eine fruchtbringende Thätigkeit in einem der größten Etablissements Deutschlands im allgemeinen und speziell in dem Gebiete, über welches er schreibt, den geläuterten Blick des Praktikers annehmen zu können. Unter diesem Zeichen ist ohne Zweifel „die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes“ entstanden. Es kann solcherart nicht wundernehmen, wenn wir in dem Werkchen auch einer Reihe von allgemeinen Bemerkungen begegnen, von denen hier besonders auf die (Seite 10) vom Verfasser gegebenen Ausführungen über Wesen und Ziel einer Monographie aufmerksam gemacht sei, die in ihrer schlichten Klarheit allgemeine Beachtung verdienen.

Es werden zuerst, von den Versuchen BUNSEN's ausgehend, die Verfahren und Patente besprochen, welche die Abscheidung von metallischem Chrom auf wässrigem und dann diejenigen auf feuerflüssigem Wege zum Zwecke haben. Gelegentlich der Besprechung des „schwingenden Chroms“ von OSTWALD wäre es wohl am Platze gewesen, auch die Versuche und Ansichten F. W. KÜSTER's zu erwähnen, wenn schon überhaupt hierauf in einer technischen Monographie ausführlicher eingegangen wird.

Es folgt die Besprechung der Methoden zur Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Metallen und Metalloiden, wobei wiederum sowohl der wässrige Weg, wie auch der pyrochemische berücksichtigt ist. Auf Seite 57 ist angegeben, daß der Nachteil des im elektrischen Ofen abgeschiedenen Chroms in seinem großen und ungleichmäßigen Kohlenstoffgehalt besteht; dieser Bemerkung ist gegenüber zu halten, daß in der französischen Ferrochromindustrie diese Schwierigkeit inzwischen als überwindbar erkannt worden ist, indem es auch im elektrischen Ofen gelingt, sehr kohlenstoffarmes Ferrochrom herzustellen.

Endlich folgt die Herstellung der Chromsäureverbindungen. Hier ist es besonders erfreulich, eine sachgemäße Kritik des Luckow'schen Patentes (Seite 78) zu vernehmen, das offenbar auf ein Mißverständnis der neueren Theorien der Elektrochemie zurückzuführen ist dasjenige was an dem Verfahren von diesem Mißverständnis frei ist, ist u. a. auch in einer Arbeit des Ref. (*Z. anorg. Chem.* 12, 436) aus einandergesetzt, welche Verf. der Vollständigkeit halber vielleicht hätte erwähnen können. Den Schluss des Werkchens bildet dann die Beschreibung der verschiedenen Chromsäureregenerationsverfahren. — Auch diese Monographie kann bestens empfohlen werden.

Richard Lorenz.

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen von Dr. F. W. KÜSTER, Professor der Chemie an der Bergakademie Clausthal, Vorstand des Königl. Betriebslaboratoriums daselbst. Dritte, neu berechnete und erweiterte Auflage. 98 Seiten. Preis 2 Mk. (Leipzig, VERT & COMP., 1902.)

KÜSTER's Rechentafeln, die seit Jahren ein Gemeingut der Chemiker nicht nur deutscher Sprache geworden sind, wie der Umstand beweist, daß das Werk in wenigen Jahren die dritte Auflage erlebt hat, und daß in den letzten Jahren über 4500 Exemplare in die Hände der Chemiker gelangt sind, haben nicht nur eine praktische Bedeutung, indem sie vieles — aber nicht zuviel — was dem Chemiker nützlich ist, enthalten, sondern ihre Bedeutung ist auch theoretisch wichtig, indem sie das von allen Chemikern und Physikern herbeigewünschte Ziel: „einheitliche Atomgewichte und einheitliche sonstige Grundlagen für alle chemischen und physikalisch-chemischen Rechnungen“, zu erreichen geeignet erscheinen. Allerdings ließe sich dieses Ziel am raschesten und sichersten erreichen, wenn sich Herr KÜSTER mit der internationalen Atomgewichtskommission in Verbindung setzen und diese nach Beratung der Einzelheiten die vorliegenden Rechentafeln gewissermaßen offiziell zur allgemeinen Benutzung empfehlen würde.¹ Es würde dann zu den Aufgaben der Atomgewichtskommission

¹ Vergleiche den entsprechenden Vorschlag RICHARD AREGG's in der Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, Seite 891.

gehören, zu veranlassen, daß zugleich mit jeder von ihr veranstalteten Neuauflage der Atomgewichtstabelle auch eine Neuauflage der Rechentafeln erscheint, welcher die offiziellen Atomgewichtszahlen zu Grunde gelegt sind. Dadurch wäre dann die Einheitlichkeit der Grundlagen chemischer und physikalisch-chemischer Rechnungen gewährleistet, und zwar nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen wissenschaftlichen Welt, da die in den Tafeln enthaltenen Zahlen eine allen Kulturnationen der Welt verständliche Sprache sprechen.¹

Die dritte Auflage der Tafeln unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß z. B. Tafel IV mit der alten, unsinnigen Tradition bricht, wonach die „seltenen Elemente“ keine Berücksichtigung beim Unterricht verdienen, weil sie „ungenügend erforscht sind“. Denn sowohl in dieser Tafel, als auch in Tafel VI beginnen die wichtigsten der genannten Elemente eine ebenbürtige Stellung unter den häufigeren Elementen einzunehmen. Wir finden weiter eine neue, wichtige Tafel (VII. Anhang) die sich auf Gase und durch solche meßbare Stoffe bezieht. Es wäre jedoch empfehlenswert, einen Unterschied zwischen dem einfachen Körper „Stickstoff“ und dem sehr oft bei Gasanalysen vorkommenden Gasgemisch „Luftstickstoff“ zu machen, da letzterer schwerer ist, als ersterer. Ferner finden wir einige neue, sehr wichtige Tafeln, welche sich auf physikalisch-chemische Messungen und Konstanten beziehen. Bei der Angabe der Löslichkeiten (Tafel XII) wäre es vielleicht zweckmäßiger, die Menge anzugeben, welche sich in 100 Teilen Wasser löst, statt der Prozente. Sehr praktisch wird jeder Chemiker die Tafeln XIIIa und XIIIb finden, welche in einfacher Weise Normallösungen durch Verdünnen konzentrierterer zu bereiten lehren.

Ein Buch, das von mir und meinen Schülern seit Jahren täglich benutzt wird, noch besonders empfehlen zu wollen, würde ich für überflüssig halten.

Bohuslav Brauner.

A History of Hindu Chemistry from the earliest times to the middle of the sixteenth century A.D., Vol. I, by PRAPEULLA CHANDRA RAY, D. Sc., Professor of Chemistry, Presidency College, Calcutta. Calcutta and London, 1902. Preis Rs. 7/8.

Im vorliegenden Werke stellt sich der Verfasser die Aufgabe, seinen abendländischen Fachgenossen nachzuweisen, daß sie die Uraltmeister ihrer Wissenschaft aller Wahrscheinlichkeit nach in der indischen Halbinsel zu suchen haben. Dazu besitzt er den besonderen Vorteil, daß er nicht nur Chemiker, sondern gleichzeitig gebildeter Hindu ist, dem die alten Sanskritmanuskripte keine Schwierigkeit bieten. Obwohl das Alter dieser

¹ Fremdsprachliche Ausgaben (französisch und englisch) der Rechentafeln sind in Vorbereitung. Red.

Schriften oft schwer zu fixieren ist, kann Verfasser doch aus zahlreichen Auszügen zeigen, daß die arabischen Alchemisten, ja selbst vielleicht die griechischen Philosophen, gar manches den indischen Gelehrten haben verdanken müssen. Der entgegengesetzten Auffassung, daß nämlich die Hindus von den Griechen gelernt hatten, tritt Verfasser entschieden entgegen.

In Indien wie auch später im Westen stand die Chemie mit der Medizin in engem Zusammenhang. Wie aus den zwei großen medizinischen Werken der vorbuddhistischen Zeit, der Charaka und der Susruta zu ersehen ist, hatte sie schon damals eine gewisse Entwicklung erreicht. Z. B. war die Darstellung und Anwendung der Ätzalkalien (S. 17—22) sowie einiger Verbindungen der Metalle Zinn, Eisen, Blei, Kupfer, Silber und Gold bekannt. Auch wurde vom Schwefelantimon Anwendung als Arzneimittel gemacht (S. 16). Interessant sind auch die Spekulationen der Philosophen dieser Periode, z. B. die Lehre der fünf Elemente (S. 2) und die der Atome (S. 5 und 9), und besonders auffallend ist die Hypothese über die Fortpflanzung des Schalles (S. 8), daß nämlich der Schall eine wellenförmige Bewegung sei, die von einem Zentrum aus nach allen Richtungen ausstrahle. Aus verschiedenen Daten stellt Verfasser fest, daß das Arsen, das Antimon und das Quecksilber schon lange in der medizinischen Praxis Indiens angewandt wurden, ehe sie im Westen Eingang gefunden. Auch die Metallurgie hatten die alten Hindus bekanntlich eifrig betrieben.

Die Entwicklung der experimentellen Wissenschaften hörte seit der Vernichtung des Buddhismus und der Einführung des strengen Kastensystems durch die Brahminen auf, da sämtliche Handarbeit für die höheren Kasten als Verunreinigung betrachtet wurde. Somit wurden alle technischen und experimentellen Künste den niedrigsten Kasten mit den zu erwartenden Resultaten überlassen. Erst in neuerer Zeit ist die Starrheit des Kastenswesens durch den Einfluß der britischen Herrschaft etwas abgeschwächt worden und dadurch dem Hindu aus guter Familie Gelegenheit geboten, an wissenschaftlicher Thätigkeit wieder teilzunehmen. Daß die Gelegenheit benutzt wird, dafür liefert dieses Buch gutes Zeugnis.

Von Interesse ist das Kapitel über die moderne indische Goldschmiedekunst von einem früheren Schüler des Verfassers; nur wäre es besser gewesen, wenn Verfasser selbst den chemischen Teil des Artikels ein wenig revidiert hätte. Z. B. die unterste Gleichung auf S. 117, in welcher NOCl , NaOH , KOH und Cl_2 gleichzeitig als Produkt einer Reaktion auftreten, dient nicht eben gerade zum Schmuck eines chemischen Werkes.

Durch Ausstattung und Druck macht das Buch seinem indischen Verleger alle Ehre, und was den Inhalt betrifft, so ist es jedem Chemiker, der sich für die Geschichte seines Faches interessiert, warm zu empfehlen.

N. T. M. Wilsmore.

Oeuvres Complètes de J. C. Gallissard de Marignac, publiées hors série sous les auspices de la Société de Physique et d'histoire naturelle de Genève par A. ADOR. Tome I. Notice Biographique-Travaux-Divers 1840—1860. Éditeurs: CH. EGGIMANN & CIE., Genève, MASSON & CIE., Paris, FRIEDLÄNDER & FILS, Berlin. 1902.

Unter den Anorganikern des 19. Jahrhunderts nimmt MARIGNAC eine hervorragende Stelle ein und gehört insbesondere zu den Chemikern, welche sich die größten Verdienste auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen erworben haben. In dieser Beziehung bilden seine Arbeiten einen Übergang von denen von BERZELIUS zu denen von STAS. MARIGNAC bearbeitete alle Gebiete der Chemie: die physikalische und theoretische Chemie und Stoechiometrie, die anorganische, analytische und hier wieder speziell die Chemie der Mineralien, ferner die organische Chemie, und war auch auf dem Gebiete der Mineralogie und Krystallographie, der Physik und Technologie thätig. Da seine Arbeiten von fundamentaler Bedeutung für die Chemie sind, aber in den Chemikern nur schwer zugänglichen Genfer Journalen erschienen sind, so wandten sich einige Verehrer MARIGNAC's an Professor ADOR, der MARIGNAC in den letzten Jahren seines Lebens sehr nahe stand, mit der Bitte, eine Gesamtausgabe von MARIGNAC's Abhandlungen herauszugeben. Professor ADOR ist dieser ehrenvollen Aufgabe in einer des verstorbenen großen Genfer Forschers würdigen Weise nachgekommen.

Es liegt vor uns der (LV und 701 Seiten betragende) erste Band der Gesamterwerke MARIGNAC's in eleganter Ausstattung in Quartoformat. Derselbe enthält die in den ersten zwanzig Jahren der wissenschaftlichen Thätigkeit MARIGNAC's publizierten Arbeiten. Da nur die Titel dieser 49 Abhandlungen mehr als zwei Quartseiten betragen, so ist es unmöglich, dieselben hier aufzuzählen. MARIGNAC's Arbeiten bilden, wie wir dies selten finden, ein fast für sich abgeschlossenes Ganzes, und wer sich ein moderner Anorganiker nennen will, dem kann ein gründliches Studium derselben nicht genug empfohlen werden. Wir finden hier seine meisterhaften Atomgewichtsbestimmungen von im ganzen 30 Elementen, bei denen er mit einfachen Mitteln fast genau dieselben Zahlen fand, zu denen später STAS mit dem zur Zeit höchstmöglichen „Raffinement“ arbeitend gelangte. Beide Forscher haben bekanntlich alle Atomgewichte auf $O = 16$ bezogen. Wir finden seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der Elemente der seltenen Erden, welches eigentlich erst in den letzten Jahren modern geworden ist, als es sich zeigte, daß die Weiterentwicklung des periodischen Systems von der Bearbeitung gerade dieses Gebietes abhängt, und das Untersuchungsmaterial dank der Entdeckung AUER's zugänglicher geworden war. Aber MARIGNAC selbst hat sich auch um das heutige periodische System hochverdient gemacht. Wir wissen, daß in dem langjährigen Streite, ob der Kieselsäure die Formel SiO_3 oder SiO_2 zukomme,

durch die chemischen und kristallographischen Untersuchungen MARIGNAC's, in denen der Isomorphismus der Fluosilikate mit den Fluostannaten nachgewiesen wurde, die Entscheidung für die Formel SiO_2 gebracht wurde. In dieser Beziehung ist besonders die Abhandlung: „Sur l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates et sur le poids atomique du silicium“ (Oeuvres complètes p. 579) aus dem Jahre 1858 (!) von fundamentaler Wichtigkeit, und ich übertreibe nicht, wenn ich sage, dass die Publikation des vor uns liegenden starken Bandes, durch welche die vorliegende Arbeit MARIGNAC's den Chemikern leichter zugänglich geworden ist, indem sie ihnen sozusagen vor die Augen gerückt wurde, als verdienstvoll begrüßt werden müßte, wenn in diesem Bande außer derselben auch nichts anderes Wertvolle enthalten wäre. Denn MARIGNAC kommt darin zu dem wichtigen Schlusse, daß das Atomgewicht des Siliciums 28 (und nicht 14) beträgt. In meinem Enthusiasmus für MARIGNAC kann ich nicht umhin, die folgenden, für die Geschichte unserer Wissenschaft hochwichtigen Zeilen zu zitieren. Indem er das Äquivalent richtig als diejenige Menge eines Elementes definiert, welche einem Atom Wasserstoff gleichwertig ist oder ein anderes Äquivalent in seinen Verbindungen vertritt (im Ammoniak beträgt ein Äquivalent Stickstoff $4\frac{2}{3}$), fährt er fort: „Il y a donc des corps simples dont l'atome correspond à un équivalent chimique, comme l'hydrogène, le chlore, le brome, le potassium, l'argent, etc; d'autres dont l'atome représente deux équivalents, comme l'oxygène, le soufre, le carbone, la plupart des métaux, d'autres enfin dont l'atome correspond à trois équivalents (d. h. Wasserstoff-Äquivalenten), comme l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, de telle sorte que, en général, un atome du troisième groupe se combinera avec trois atomes du premier, et deux atomes du troisième avec trois du second.“ Und ferner: „Un atome d'oxygène équivant, suivant GERHARDT lui-même, a deux atomes de chlore; pourquoi n'en serait-il pas de même parmi les métaux, et un atome de baryum-de strontium ou de plomb ne serait-il pas l'équivalent de deux atomes de potassium, d'argent ou d'hydrogène. Les considérations fondées sur les chaleurs spécifiques des corps simples, et sur l'isomorphisme ne me paraissent laisser aucun doute sur la nécessité d'admettre ces relations.“ Das hat MARIGNAC im Jahre 1858, also vor CANNIZZARO geschrieben! Der Referent meldet sich mit Stolz dazu, einer der ersten Chemiker gewesen zu sein, der die Notwendigkeit der Herausgabe der sämtlichen Arbeiten MARIGNAC's, dieses Klassikers der anorganischen Chemie, erkannt hat.

An die oben zitierte Arbeit MARIGNAC's reiht sich eine andere aus dem Jahre 1860: „Sur les fluozirconates et sur la formule de la zirconite“ (Oeuvres p. 687). Nachdem MARIGNAC schon im Jahre 1856 gezeigt hatte (Oeuvres complètes p. 427, eine ebenfalls sehr lesenswerte Abhandlung), daß der Titansäure die Formel TiO_2 zukommt, beweist er in

der vorliegenden Abhandlung, daß die Zirkonerde die Zusammensetzung ZrO_2 besitzt. Indem wir auch die Geschichte der Chemie vom evolutionistischen Standpunkt betrachten, können wir die Frage: Wie unsere Wissenschaft sich gestaltet haben würde, wenn MARIIGNAC seine Entdeckungen nicht gemacht hätte, nicht zulassen, aber wir können sagen, daß wir es seinen Untersuchungen verdanken, daß es später möglich war, die die Elemente C, Si, Ti, Zr und Sn enthaltende vierte Gruppe des periodischen Systems aufzustellen. MARIIGNAC's Arbeiten über die Elemente NbMo und TaW, welche neben den Arbeiten ROSCOE's über das Vanadium, die Aufstellung der fünften und sechsten Gruppe des Systems ermöglichten, sollen beim Erscheinen des zweiten und letzten Bandes seiner Oeuvres complètes besprochen werden.

Der zukünftige Historiker der anorganischen Chemie und des periodischen Systems wird die angeführten Momente eingehend berücksichtigen müssen.

Das Werk enthält eine von Professor ADOR geschriebene Biographie MARIIGNAC's und eine Übersicht seiner wissenschaftlichen Thätigkeit, sowie ein Porträt des großen Genfer Gelehrten. Im Texte ist auch die Originalpagination mit angeführt.

Bohuslav Brauner.

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 31, 32, 33.

Autorenregister.

L = Litteraturübersicht, B = Bücherbesprechung.

A.

- Abegg, R., Apparat zur Demonstration und Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten 33, 232 L.
- Ador, A., Oeuvres Complètes de J. C. Gallissard de Marignac u. s. w. 33, 390 B.
- Åkerberg, Teodor, Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung v. Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure 31, 161.
- Ålander, A., Ein Beitrag zur Bestimmung von Kaliumpermanganat mittels Natriumhyposulfits 33, 111 L.
- Alessandri, P. E., Nachweis v. Phosphor in Vergiftungsfällen 32, 123 L.
- Allard, G., Bestimmung d. Alkalipersulfate 33, 230 L.
- Allihn, F., Neue Laboratoriumsapparate 33, 232 L.
- Aloy, J., Untersuchungen über das Uran und seine Verbindungen 33, 109 L.
- Alvisi, U., Untersuchungen über die Perchlorate. Die Perchlorate des Luteokobaltamins u. Beobachtungen über die Metallammoniumverbindungen 32, 123 L.
Z. anorg. Chem. Bd. 33.
- Angeli, A., Über einige Säuren des Stickstoffs 32, 122 L.
- und Angelico, Fr., Untersuchungen über einige Stickstoffverbindungen 32, 122 L.
- Angelico, Fr., s. Angeli, A.
- Antony, U., Bestimmung d. Schwefels und des Phosphors in Eisenhüttenprodukten 32, 123 L.
- und Magzi, G., Über die Ursachen, welche die Braunfärbung d. Schwefelammoniums bei Gegenwart eines Nickelsalzes hervorrufen 32, 123 L.
- und Nola, E. Di, Über die Bestimmung des Heizwertes v. Brennstoffen 32, 123 L.
- Arndt, Kurt, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit d. Ammoniumnitrits 32, 470 L.
- Arsonval, d', Erzeugung u. Erhaltung niedriger Temperatur 33, 232 L.
- Atomgewichtskommission, Internationale, Bericht derselben 33, 241.
- Auchy, George, Bemerkungen über die Bestimmung von Silicium im Stahl 33, 231 L.
- Austin, Martha, Die Ammoniumdoppelposphate in d. Analyse 32, 366.

- Auzenat, R., Bestimmung d. Schwefels im Eisenkies 33, 109 L.
- B.**
- Bach, A., Zur Kenntnis d. Mechanismus d. Einwirkung v. Hydroperoxyd auf Permangansäure 33, 221 L.
- Bayer, Adolf u. Villiger, Victor, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs 32, 249 L.
- — Über die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd 32, 473 L.
- — Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs 32, 474 L.
- Bailhache, G., Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde 33, 229 L.
- Baker, T. J., Die Thermochemie d. Legierungen von Kupfer und Zink 32, 470 L.
- Barthel, Gustav, Verbrennungsöfen mit Benzinheizung 33, 112 L.
- Baskerville, Charles, Über die Existenz eines neuen mit Thorium vergesellschafteten Elementes 32, 475 L.
- Baud, E., Über die Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden 33, 228 L.
- Baumhauer, Heinrich, Über den Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Krystallformen 31, 285 B.
- Baur, E., Über das Reduktionspotential der Aldehyde 32, 472 L.
- und Marc, R., Über die Lumineszenzspektren der seltenen Erden 32, 252 L.
- Beardsley, H. P. s. Wells, H. L.
- Becquerel, Henri, Über einige von den Radiumstrahlen ausgeübte chemische Wirkungen 32, 472 L.
- Über die Radioaktivität des Urans 33, 229 L.
- Behrendt, E. C., s. Koppel, J.
- Beilby, George Thomas und Henderson, George Gerald, Die Einwirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen 32, 474 L.
- Beljankin, D., Über die Allotropie des Tellurs 33, 224 L.
- Bellucci, J., Über das Platintetraiodid 32, 123 L.
- Bemmelen, J. M. van, Das System (Sb Cl₂-HCl-H₂O), unter Mitwirkung von Dr. P. A. Meerburg und Dr. U. Huber Noodt. Mit 6 Figuren 33, 272.
- Benedikt, Dr. L., s. Weselsky, Dr. P.
- Berg, Eduard von, Über Phosphate des Rubidiums und Cäsiums 33, 226 L.
- Berthelot, Studien über das Radium, 33, 227 L.
- Versuche über einige durch das Radium hervorgerufene chemische Reaktionen 32, 476 L.
- Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung v. Wasserstoffsperoxyd auf Silberoxyd 32, 473 L.
- Biddle, H. C., Die Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen 33, 108 L.
- Biedermann, Rudolf, Technisch-Chemisches Jahrbuch 1899 31, 382 B.
- Biltz, Heinrich, Dissoziation der Schwefelmolekeln S₈ 32, 249 L.
- und Preuner, Gerhard, Über die Molekülgrösse und Gasdichte des Schwefels 32, 249 L.
- — Gasdichtebestimmung d. Schwefels nach dem Dumas'schen Verfahren 33, 222 L.
- Biron, E., Zur Frage der sekundären Reaktionen in der Gaskette v. Grove 32, 472 L.
- Blaise, F. E., A travers la Matière et l'Énergie 31, 288 B.
- Blake, J. C., s. Gooch, F. A.
- Blanc, Dr. Max le, Die Darstellung des Chroms u. seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes 33, 386 B.
- Blix Martin s. Stock, Alfred.
- Blum, L., Zur Konstitution der Hochöfenschlacken 32, 475 L.

- Bodländer, G., Zur Elektrolyse geschmolzener Salze **32**, 235.
 — Die Untersuchungen von komplexen Verbindungen **32**, 471 L.
 — und Storbeck, O., Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I. **31**, 1; II. **31**, 458.
 Böttger, Dr. Wilh., Grundriß der qualitativen Analyse v. Standpunkte der Lehre von den Ionen **33**, 234 B.
 Boudouard, O., Über d. Aluminiummagnesiumlegierungen **33**, 228 L.
 Brauer, Eberhard, Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren **32**, 253 L.
 Brauner, Bohuslav, Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System v. Mendeljeff **32**, 1.
 — Über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System **33**, 218 L.
 — Das Atomgewicht des Lanthans. Eine Antwort an Herrn H. C. Jones **33**, 317.
 Brearley, Harry, s. Ibbotson, Fred.
 Briggs, Lyman J., s. Cameron, Frank K.
 Browning, K. C., Mitteilung über Phosphorsuboxyd **33**, 224 L.
 Browning, Philip E., Über die Bestimmung von Cäsium u. Rubidium als saure Sulfate und von Kalium u. Natrium als Pyrosulfate **33**, 109 L.
 Bruni, Giuseppe, Über feste Lösungen **31**, 279 B.
 — Über die Eigenschaften von Stickstoffoxyd als Lösungsmittel **32**, 121 L.
 — und Padoa, M., Über die Existenz von racemischen Körpern in Lösung **32**, 121 L.
 Brunck, O., Die Krystallform der Tellursäure **32**, 250 L.
 — Über einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums **32**, 252 L.
 Buntrock, Arthur, Zeitschrift der Farben- u. Textil-Chemie **31**, 284 B.
 Burgess, Charles Hutchens und Chapman, David Leonhard, Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds, Teil II, **32**, 475 L.
 Burk, W. E., Quantitative Bestimmung d. Fluors in durch Schwefelsäure leicht zersetzbaren Fluoriden, **33**, 230 L.
 Burstyn, Walther, Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen **33**, 232 L.
- C.
- Calvert, Harry Thornton, Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässriger Lösung **32**, 473 L.
 Cameron, Frank K., Löslichkeit des Gipses in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid **33**, 226 L.
 — und Briggs, Lyman J., Gleichgewicht zwischen Carbonaten und Bicarbonaten in wässrigen Lösungen **33**, 225 L.
 Carpenter, H. C. H., Über die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde **33**, 223 L.
 Cavalier, J., Acidimetrie der Phosphorsäure mit Erdalkalien, **33**, 111 L.
 Centnerszwer, M., Über einige Eigenschaften des flüssigen Cyans **33**, 225 L.
 — Über die Ionisierungsfähigkeit des flüssigen Cyanwasserstoffs **33**, 225 L.
 Chapman, David Leonhard, s. Burgess, Charles Hutchens.
 Chassy, A., Über die Bildung des Ozons **32**, 474 L.
 Checchi, Q., s. Tarugi, N.
 Christ & Comp., Gustav, Ein neuer Trockenschrank m. konstanter Temperatur (über 100° C.) **33**, 232 L.
 Christy, S. B., Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen **32**, 248 L; **32**, 472 L; **33**, 219 L.

- Ciamician, G., Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo 32, 122 L.
 — und Silber, P., Chemische Lichtwirkungen I 32, 122 L.; III 32, 122 L.
 Clarke, F. W., Die Berechnung von Atomgewichten 32, 219.
 — Eine thermochemische Konstante. Vorläufige Mitteilung 33, 45.
 Cleve, Astrid, Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums 32, 129.
 Coehn, Alfred, Über kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen 32, 472 L.
 — und Gläser, Moritz, Studien über die Bildung von Metalloxyden 33, 9.
 — und Neumann, Edgar, Über das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode 33, 220 L.
 Cohn, Robert, Eine neue Methode zur mafs- und gewichtsanalytischen Bestimmung v. Quecksilber, Kupfer und Zink 33, 111 L.
 Colson, Albert, Überd. Umkehrungspunkte bei Lösungen 32, 470 L.
 Comella, M., s. Mameli, E.
 Coppadoro, A., Einfluss d. Schwefelabscheidung auf die Fällung v. Eisen-salzen 32, 124 L.
 Cordier, V. v., Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln 32, 473 L.
 Counciler, Über die vermeintliche Zerlegung des Elements Bor. Erwiderung an Herrn Prof. Fittica 33, 225 L.
 — Über die vermeintliche Gewinnung von Siliciumdioxid aus Bor u. Kieselsäure aus Borsäure nach Fittica 33, 225 L.
 Curie, P. und Debierne, A., Über die durch Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität 33, 220 L.
- D.**
- Dahmer, Georg, s. Küster, F. W.
- Dammer, O., Handbuch der anorganischen Chemie, IV. Band 32, 125 B.
 Danneel, H., Erklärung 32, 380.
 — Spezielle Elektrochemie (Handbuch der Elektrochemie) 33, 376 B.
 Danziger, J. L., Eine neue Reaktion auf Kobalt 32, 78.
 Debierne, A., s. Curie, P.
 Denigès, G., Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon in Gegenwart grosser Mengen Arsen 33, 110 L.; 230 L.
 Dennstedt, M., Ein einfaches Vorlesungsthermoskop 33, 232 L.
 — Die Feuersgefahr im Hause, allgemeinverständlich dargestellt 33, 380B.
 Dewar, Fester Wasserstoff 33, 221 L.
 Dieterich, Karl, Eine neue Form von Reagenzpapier 33, 112 L.
 Dietz, R., s. Mylius, F.
 Dimroth, O., Über die Merkurierung aromatischer Verbindungen 33, 311.
 Dinklage, K., s. Werner, A.
 Ditz, Hugo, Über den qualitativen Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt 32, 383 L.
 — und Margosches, B. H., Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats auf die Halogenide 32, 473 L.
 Dolezalek, F., s. Kohlrausch, F.
 Douglas, James, M., s. Jones, Harry, C.
 Drucker, Karl, Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte 32, 471 L.
 Dufty, Lawrence, Mafsanalytische Bestimmung des Mangans 33, 231 L.
- E.**
- Eder, Joseph Maria, Ausführliches Handbuch d. Photographie 33, 382 B.
 Ehrenfeld, Richard, Studie zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure 33, 117.

- Elbs, Karl, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate 31, 286 B.
- Emich, F., Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser 33, 111 L.
- Engelhardt, Victor, Monographien über angewandte Elektrochemie 33, 381 B.
- Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung 33, 383 B.
- Erdmann, H., Über das Wesen des metallischen Zustandes 32, 404.
- Notiz über Bestimmung von Dampfdichten unter vermindertem Druck 32, 425.
- Über Orthosalpetersäure $N(OH)_3$ und die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen 32, 481.
- Über die Konstitution des Arsenesquioxids 32, 453.
- und Unruh, M. v., Über gelbes Arsen 32, 437.
- — Molekulargewichtsbestimmung fester u. flüssiger Körper im Weinhöld'schen Vakuumgefäß 32, 413.
- Ericson-Aurén, T. und Palmaer, Wilh., Über die Auflösung von Metallen 32, 470 L.
- F.
- Faktor, Fr., Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet 33, 223 L.
- Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf einige Metallsalze 32, 249 L.
- Farmer, Robert Crosbie, s. Frankland, Percy Faraday.
- Fieber, Rudolf, Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl 33, 231 L.
- Finkelstein, Alexis, Über passives Eisen 33, 109 L.
- Fiora, P., Zur Unterscheidung von Eisencitrat und Eisenkaliumtartrat 32, 123 L.
- Fischer, W. und Herz, W., Über das Chromhydroxyd 31, 352.
- Fittica, F., Über die Oxydation von Bor zu Siliciumdioxid u. die Reduktion v. Borsäure zu Kieselsäure 33, 225 L.
- Über die Oxydation von Bor und die Reduktion von Borsäure zu Siliciumverbindungen 33, 225 L.
- Geschichte der Sulfitcellulose-Fabrikation 33, 371 B.
- Flury, F., s. Gutbier, A.
- Footé, H. W., Über die Mischkrystalle von Kupfersulfat und Zinksulfat 32, 469 L.
- Forcrand, de, Über die Verflüchtigungs- und Schmelzwärme einiger Elemente 32, 247 L.
- Formenti, C., Über die Ermittlung von Kupfer in den wieder grün gemachten Hülsenfrüchten 32, 124 L.
- Apparat zur Analyse von Calciumcarbid 32, 128 L.
- und Levi, M., Einwirkung von Aluminium auf Salzlösungen und auf einige geschmolzene Salze 32, 123 L.
- Formiánek, J., Verbesserungen am Spektralapparate 33, 233 L.
- Fortini, V., s. A. Piccini.
- Frankland, Percy Faraday und Farmer, Rob. Crosbie, Flüssigen Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel 33, 224 L.
- Frenzel, C., Über wässerige Ammoniaklösungen 32, 319.
- Friedländer, Jacob, Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes teilweise mischbarer Flüssigkeiten 32, 247 L.
- Fulweiler, W. H. und Smith, Edgar, F., Die Fällung und Trennung des Silbers auf elektrolytischem Wege 32, 353 L.

G.

- Garzarolli-Thurnlackh, Karl, Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen **32**, 474 L; **33**, 222 L.
- Gatehouse, Frank B., Die Bestimmung von Cyaniden neben Chloriden **33**, 110 L.
- Gautier, Henri, Über die Legierungen von Strontium mit Zink und Kadmium **33**, 227 L.
- Gawalowski, A., Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases (Birne) zu einem Normalbarometer mit einfacher Nullpunktkorrektur **33**, 112 L.
- Geisow, H. und Horkheimer, P., Über eine neue quantitative Trennung des Eisens vom Zirkon und das Superoxyd des Zirkons **32**, 372.
- Giesel, F., Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen **31**, 283 B.
— Über radioaktive Stoffe **33**, 227 L.
- Gilbert, R. D., s. Gooch, F. A.
- Gin, Gustave, Gewinnung v. Ferrosilicium mittels Elektrizität **32**, 250 L.
- Gintl, Wilh. Heinr., Über die Darstellung kristallisierter Thonerde im elektrischen Schmelzofen und einige Nebenprodukte dieses Schmelzprozesses **33**, 228 L.
- Girardet, F., Pipette zur Bestimmung der Dichte v. Flüssigkeiten **33**, 112 L.
- Giudice, G., Über das Verfahren v. Selmi zum toxikologischen Nachweis von Arsen **32**, 123 L.
- Gläser, Moritz, s. Coehn, Alfred.
- Glücksman, C., Zur Theorie der maßanalytischen Indikatoren **33**, 212 L.
- Gnehm, R., Kleine Mitteilungen **33**, 233 L.
- Göckel, Heinrich, Über Definition von Meßinstrumenten u. Maßflüssigkeiten **33**, 229 L.
- Gooch, F. A. und Blake, J. C., Die Bestimmung der Bromsäure durch direkte Einwirkung von arseniger Säure **33**, 96.
- Gooch, F. A. und Gilbert, R. D., Die Fällung des Ammoniumvanadates d. Ammoniumchlorid **32**, 174.
— und Stookey, L. B., Die Reduktion der Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure **32**, 456.
- Gottheil, O., Arsens Verunreinigung in Ammoniakflüssigkeit **33**, 225 L.
- Grauer, Karl, Die Preisbewegung v. Chemikalien seit dem Jahre 1861 **31**, 285 B.
- Griebel, C., s. Vanino, L.
- Gröger, Max, Über das gelbe Kupferoxydul **31**, 326.
- Groschuff, E., Über Baryumoxalate. Studien über die Löslichkeit der Salze **32**, 476 L.
- Großmann, Hermann, Über die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumsalze **33**, 149.
- Grottanelli, F. W., s. Miolati, A.
- Guglielmo, G., Über einige neue Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes der in verdünnten Lösungen enthaltenen Körper **32**, 121 L.
- Guillet, Léon, Beitrag zur Untersuchung von Kupferaluminiumlegierungen **33**, 108 L.
— Beitrag zum Studium der Zinnaluminiumlegierungen **33**, 225 L.
- Guntz, Über d. metallische Strontium und sein Hydrür **33**, 227 L.
— Über die Darstellung des Baryums **33**, 227 L.
- Gutbier, A., Über die Verbindungen des Tellurs mit Wismut und die quantitative Trennung beider Elemente **31**, 331.
— Über einige Salze der Tellursäure **31**, 340.
— Studien über das Tellur **31**, 374 B.
— Über das flüssige Hydrosol des Goldes **31**, 448.
— Untersuchungen über das Tellur **32**, 31.
— Über kolloidales Tellur **32**, 51.

- Gutbier, A., Nachtrag zu der Mitteilung „Über kolloidales Tellur“ **32**, 91.
- Über das flüssige Hydrosol des Selens **32**, 106.
- Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Sauerstoffverbindungen des Selens und des Tellurs **32**, 257.
- Über neue quantitative Trennungsmethoden des Tellurs vom Antimon **32**, 260.
- Studien über kolloidale Sulfide **32**, 292.
- Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs mit unterphosphoriger Säure **32**, 295.
- Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide **32**, 347.
- Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs **32**, 383 L.
- und Flury, F., Über die Tellursäure **32**, 96.
- — Über die Verbindungen des Tellurs mit Jod **32**, 108.
- — Untersuchungen über die Verbindungen von Schwefel und Tellur **32**, 272.
- und Hüller, G., Über die quantitative Trennung des Zirkons vom Eisen **32**, 92.
- H.**
- Haber, Bemerkungen über Elektrodenpotentiale **33**, 220 L.
- Hale, F. E., Die Anfangswirkung von Jod u. anderen Oxydationsmitteln bei Hydrolyse von Stärke und Dextrinen **31**, 100.
- Hall, A. D. u. Russell, E. J., Über eine Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Karbonaten **33**, 231 L.
- Hantzsch, A. und Vagt, August, Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen **32**, 471 L.
- Harris, S. H., Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes **33**, 218 L.
- Hasslinger, Rudolf von, Über Potentialdifferenzen in Flammgasen und einigen festen Elektrolyten **33**, 219 L.
- Helmer, L. Leslie, s. Noyes, William A.
- Hempel, Walther, Über die Analyse der Gase durch Verbrennung **31**, 445.
- Hemptinne, Alexandre de, Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase **33**, 218 L.
- Einfluss der radioaktiven Substanzen auf die Luminiszenz der Gase **33**, 221 L.
- Henderson, George Gerald, s. Beilby, George Thomas.
- Henniger, Karl Anton, Chemisch-analytisches Praktikum **31**, 288 B.
- Henri, Victor, Über das Gesetz der Wirkung des Invertins **33**, 218 L.
- Heraeus, W. C., Modifizierter Gooch-tiegel **32**, 384 L.
- Herty, Ch. s. Werner, A.
- Herz, W., Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden u. -sulfiden (z. T. gemeinschaftlich mit W. Fischer) **31**, 454.
- Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden **32**, 357.
- Über die gleichzeitige titrimetrische Bestimmung von Borsäure u. starken Säuren **33**, 353.
- Über die Löslichkeit von Borsäure in Salzsäure **33**, 355.
- s. Fischer, W.
- Hinrichsen, F. Willy, Zur Theorie der ungesättigten Verbindungen **33**, 218 L.
- Über das Verbindungsgewicht des Calciums **33**, 228 L.
- Hoff, J. H. van't, Acht Vorträge über physikalische Chemie **33**, 374 B.

- Hofmann, K. A. und Jenny, A.,
Neue Isomeriefälle bei den Kobalt-
tetramminen **33**, 229 L.
— und Straufs, Eduard, Über das
radioaktive Blei **32**, 251 L.
— — Über radioaktive Stoffe **33**, 227 L.
Homfray, Ida, s. Ramsay, Wil-
liam.
Hopkins, Cyril G., Methoden der
Titerstellung von Säurelösungen **33**,
111 L.
Horkheimer, P., s. Geisow, H.
Howe, Jas. Lewis, Beiträge zur
Kenntnis d. Rutheniumverbindungen.
IV. Die Chloride **33**, 228 L.
Hübl, Arthur Freiherr von, Der
Platindruck **31**, 383 B.
Huldschinsky, Ernst, s. Rosen-
heim, Arthur.
Hüller, G., s. Gutbier, A.

I; J.

- Jackson, D. D., Die photometrische
Bestimmung von Sulfaten **33**, 230 L.
Jaeger, W., Die Normalelemente und
ihre Anwendung in der elektrischen
Mafstechnik **31**, 279 B.
Jatschewsky, L., Gediogenes Kupfer
als färbendes Pigment **32**, 476 L.
Ibbotson, Fred. und Brearley,
Harry, Mafsanalytische Bestimmung
des Mangans **33**, 231 L.
Jenny, A., s. Hofmann, K. A.
Jones, Harry C., Outlines of Elek-
trochemistry **31**, 285 B.
— The Elements of Physikal Che-
mistry **31**, 287 B.
— und Douglas, James M., Die
Dissoziation gewisser Säuren, Basen
und Salze bei verschiedenen Tem-
peraturen **32**, 471 L.
— Louis Cleveland, Die Einwirkung
von Kohlendioxyd auf die Baryum-
borate **32**, 164.
Itzig, Hermann, Über einige kom-
plexe Verbindungen der Uransäure
33, 229 L.

- Jung, Carl, Hitzesammler **33**, 233 L.
Jungclaussen, C. A., Weiteres über
Normallaugen und Indikatoren in
der Acidimetrie **32**, 382 L.

K.

- Kalecsinsky, Alexandervon, Über
die ungarischen warmen und heißen
Kochsalzseen als natürliche Wärme-
akkumulatoren **31**, 283 B.
Kassner, G. u. Keller, H., Über man-
gansaures und manganigsaures Ba-
ryum **32**, 253 L.
Kaufler, Felix, s. Wegscheider,
Rud.
Kausch, Dr. Oskar, Die Herstellung
und Verwendung flüssiger Luft u. s. w.
33, 381 B.
Keller, H., s. Kassner, G.
Keppeler, Dr. Gustav, Chemischer
Führer durch die Industrie- und
Gewerbeausstellung Düsseldorf 1902
33, 380 B.
Kern, Edward F., Die quantitative
Trennung und Bestimmung d. Urans
33, 111 L.
Kistiakowsky, Wl., Untersuchung
über Elektrochemie der Doppelsalze
32, 471 L; **33**, 220 L.
Klimenko, B., s. Melikow, P.
Klobb, T., Krystallographische Unter-
suchung einiger Luteokobaltisalzze
32, 253 L.
— Beitrag zum Studium der Luteo-
kobaltisalzze **33**, 229 L.
Knietsch, R., Über die Schwefelsäure
und ihre Fabrikation nach dem
Kontaktverfahren **33**, 222 L.
Knoblauch, Osc., Versuche über die
Berührungselektrizität **33**, 219 L.
Knorre, G. v., Über eine neue Me-
thode zur Manganbestimmung **33**,
110 L.
Koch, H., Kontinuierlich wirkender
Schwefelwasserstoffapparat **33**, 112 L.

- Kohlrausch, Friedrich, Über den Temperatureinfluß auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser **33**, 219 L.
- und Dolezalek, F., Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers in Wasser **32**, 471 L.
- Kollock, Liyy Gavit und Smith, Edgar F., Die elektrolytische Bestimmung des Molybdäns **32**, 384 L.
- Koppel, J. und Behrendt, E. C., Sulfit und Sulfate des vierwertigen Vanadins **33**, 225 L.
- Koster, J. und Stork, S. J., Die Identität des roten und des gelben Quecksilberoxyds **32**, 476 L.
- Köthner, Paul, Das reine Tellur und sein Atomgewicht **32**, 474 L.
- Kremann, Robert, Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen **33**, 87.
- Kühling, O., Über die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd **32**, 251 L.
- Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure **33**, 219 L.
- Kühn, Julius, Assimilation d. freien Stickstoffs durch Bodenbakterien **32**, 474 L.
- Kurilow, B., Über die Einwirkung von Ammoniak und Kalihydrat auf Zinksalzlösungen **32**, 476 L.
- Kurnakow, N. und Puschin, N., Über die Schmelztemperaturen der Natriumkaliumlegierungen **33**, 226 L.
- — Über die Legierungen d. Thalliums **33**, 228 L.
- Küster, F. W., Über das Wesen des metastabilen Zustandes **33**, 369.
- Logarithmische Rechentafeln für Chemiker **33**, 387 B.
- und Dahmer, Georg, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd in wässriger Lösung **33**, 105.
- Küster u. Thiel, A., Über Gleichgewichterscheinungen bei Fällungsreaktionen. 3. Mitteilung: Die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber **33**, 129.

L.

- Laar, Conrad, Bemerkungen über die tautomeren Atomgruppen **32**, 470 L.
- Labatut, J., s. Vèzes, M.
- Lacombe, H., s. Urbain, G.
- Ladenburg, A., Über Ozonbildung, **33**, 222 L.
- Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien **31**, 287 B; **33**, 374 B.
- Langguth, F., Elektromagnetische Aufbereitung (Handbuch der Elektrochemie) **33**, 377 B.
- Leent, F. H. van, Über die Abscheidung und Bestimmung kleiner Mengen Kalium in Salzgemischen **33**, 110 L.
- Lehmann u. Strohé, Über Silikatanalysen **33**, 231 L.
- Leidié u. Quenessen, Über die Bestimmung des Platins u. Iridiums in den Platinmineralien **33**, 110 L.
- Lengfeld, Felix, Über Goldhaloide **33**, 108 L.
- und Ransom, James H., Der Einfluß elektrischer Wellen auf chemische Umsetzung **32**, 472 L.
- Lenher, Viktor, Die Sulphaloide des Bleis **32**, 251 L.
- Lestini, F., Wirkung des Wassers auf natürliche Metasilicate **32**, 122 L.
- Levi, G., Absorption von Gasen in organischen Lösungsmitteln und in Lösungen von organischen Lösungsmitteln **32**, 121 L.
- Levi, M., s. Formenti, C., **32**, 123 L.

- Locke, James, Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. III. Die Löslichkeit der Alaune als Funktion zweier Variablen **32**, 469 L.
- Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen **33**, 58.
- Lorenz, Richard, Über Gasketten **31**, 275.
- Zur Elektrolyse geschmolzener Salze **31**, 385; **32**, 239.
- s. auch Åkerberg; Plzák.
- Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie **32**, 127 B.
- Ludwig, Albert, Die direkte Umwandlung von Kohle in Diamant. Die Umkehrung des Pepys'schen Versuchs **32**, 475 L.
- Lunge, G. u. Pollitt, G. P., Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Kontaktwirkung v. Eisenoxyd **33**, 222 L.
- Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie **32**, 126 B.
- Luther, R., s. Ostwald, W.
- M.**
- Mach, F., Eine neue Tariervage **33**, 232 L.
- Magnanini, G., Über einige chemische Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und wenig löslichen Salzen **32**, 122 L.
- Magzi, G., s. Antony, U.
- Mai, J., Über Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat **33**, 224 L.
- Mailhe, A., Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässrige Metallsalzlösungen **32**, 251 L.
- Malus, Ch., Untersuchungen über die Zähigkeit des Schwefels **33**, 222 L.
- Mameli, E., u. Comella, M., Über ein Phänomen, welches man bei der Umkehrung der Flamme beobachtet **32**, 122 L.
- Manchot, W., und Wilhelms, O. Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze **32**, 252 L.
- Manley, J. J., s. Veley, V. H.
- Marc, R., s. Baur, E.
- Margosches, B. H., s. Ditz, Hugo.
- Marignac, J. C. Gallissard de s. Ador, A.
- Marino, L., s. Piccini, A.
- Martin, Geoffrey, Einige Bemerkungen über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System **32**, 248 L.
- May, E., Das spezifische Volum als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen **32**, 251 L.
- Neue Bestimmung der Dichte der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink-, und Zinn-Zinklegierungen **32**, 251 L.
- Mazzucchelli, A., Eine eigenartige Kette mit Chromchlorid **32**, 122 L.
- Meerburg, P. A., s. Bemmelen J. M. van.
- Meigen, W., Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit u. Kalkspat **33**, 110 L.
- Melikow, P., und Klimenko, B., Praseodymperoxyd und -dioxyd **33**, 228 L.
- Mellor, J. W., Die Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander **33**, 110 L.
- Mercator, G., Encyclopädie der Photographie, Heft 42. Die Ferrotypie **33**, 373 B.
- Merck's Index **33**, 239 B.
- Merigold, Benjamin Shores, s. Richards, Theodore William.
- Metzger, F. J., s. Wells, H. L.
- Meusel, E., Die Zusammensetzung der chemischen Elemente **31**, 382 B.
- Meyer, Fernand, Über die Verbindungen des Goldes mit Chlor **33**, 228 B.
- Meyer, Julius, Zur Kenntnis des Selens. II. Mitteilung **31**, 391.

- Meyer, Julius, Über die Bildung der Dithionsäure 32, 474 L.
 — Über die Umwandlung polymorpher Substanzen 33, 140.
- Meyer, Richard Joseph, Über Thallichlorid 32, 72.
 — Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden 33, 81; 113.
- Meyer, St., Über Krystallisation im magnetischen Felde 32, 247 L.
- Michael, Arthur, Über einige Laboratoriumsapparate 33, 232 L.
- Miethe, Adolph, Lehrbuch der praktischen Photographie 31, 280 B.
- Millosevich, F., Krystallographische Untersuchungen d. v. Dr. U. Alvisi hergestellten Perchlorate des Luteokobaltamins 32, 123 L.
- Minet, Adolphe, Die Gewinnung der Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie 33, 384 B.
- Miolati, A., Beiträge zur Kenntnis d. chlorierten Platinsäuren I 33, 251.
 — und Grottanelli, F. W., Einwirkung von Oxalsäure auf Kaliumtetranitrodiaminkobaltit 33, 268.
 — und Pardini, U., Über die Trichlorplatosäure 33, 264.
- Moissan, Henri, Über eine neue Methode zum Arbeiten mit flüssigen Gasen in geschlossenen Röhren 32, 469 L.
 — Einwirkung von Metallammoniumverbindungen auf Schwefelwasserstoff 32, 476 L.
 — Elektrolyse von Chlorammonium in Lösung von flüssigem Ammoniak 32, 475 L.
 — Zersetzung von Calciumammonium und Lithiumammonium durch Chlorammonium 32, 475 L.
 — Beschreibung eines neuen Ofens mit Knallgasgebläse 33, 112 L.
 — Untersuchung des Ammoniumamalgams 33, 226 L.
- Morgan, Gilbert T., Zur Reduktion von Eisenoxydsalzen 32, 383 L.
- Morgan, J. Livingston Rutgers, The Elements of Physikal Chemistry 31, 286 B.
- Montanari, C., Über die Reaktion des Sulfophenolreagenzes bei der Bestimmung der Nitrate nach der kolorimetrischen Methode v. Grandval und Lajoux 32, 123 L.
- Moody, Herbert R., s. Tucker, Samuel Auchmuty.
- Moody, Seth, E., s. Peters, Charles A.
- Müller, Friedrich C. G., Messende chemische Versuche 33, 217 L.
- Müller, J. A., Über die Analyse von Zinnmineralien 33, 231 L.
 — Über die Bestimmung des Zinns nach dem Lensen'schem Verfahren 33, 231 L.
 — Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Phosphaten 33, 230 L.
- Muraro, F., Versuch z. quantitativen Bestimmung der Borsäure auf spektroskopischem Wege unter besonderer Berücksichtigung ihrer Gegenwart in den Mineralwässern 32, 124 L.
- Mylius, F., und Dietz, R., Uranylchlorid und Wasser 32, 253 L.

N.

- Nabl, Arnold, Über Einwirkung von Hydroperoxyd 32, 248 L.
- Name, R. G., van, Die Bestimmung des Kupfers als Rhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen 31, 92.
- Nernst, W., Zur Theorie d. Lösungen 32, 248 L.
- Neumann, Edgar, s. Coehn, Alfred.
- Nicolaysen, Carl, Ein einfacher Sublimationsapparat 33, 112 L.
- Nicolardot, Paul, Über die Abscheidung des Eisens 33, 110 L.
- Nietzki, R., Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe 32, 125 B.

- Nola, E. Di, s. Antony, U.
Noodt, U. Huber, s. Bemmelen,
J. M. van.
Norris, James, F., und Kingman,
William, A., Über den Isomorphis-
mus von Selenaten und Telluraten
32, 474 L.
Noyes, William, A., und Helmer,
L. Leslie, Die Bestimmung des
Schwefels in Eisen und Stahl 32,
382 L.

O.

- Ober, J. E., s. Whitney, W. R.
Oddo, G., Bestimmung des Molekular-
gewichts nach der ebullioskopischen
Methode in flüchtigen Substanzen,
Verhalten von Jod und von einigen
anorganischen Chloranhydriden 32,
121 L.
— Bestimmung des Molekulargewichts
nach der ebullioskopischen Methode
in flüchtigen Substanzen. Verhalten
des Jods, IV 32, 121 L.
— Über ein neues Azotometer, welches
mit der Sprengel'schen Pumpe ver-
bunden werden kann 32, 124 L.
— Phosphoroxychlorid als Lösungs-
mittel in der Kryoskopie 32, 247 L.
— Über die beiden Jodmonochloride
32, 249 L.
— Über das Jodtrichlorid 32, 249 L.
— Über Schwefelsäureanhydrid und
Dischwefelsäureanhydrid 32, 249 L;
474 L.
Oechsner de Coninck, W., Beitrag
zur Kenntnis des Uranylsulfats 32,
253 L.
Olzewski, K., Zur Reindarstellung
des Antimonwasserstoffs 32, 475 L.
Osaka, Yukichi, Bemerkungen über
Trijodide 32, 473 L.
Ostwald, Prof. W., Über Katalyse.
Vortrag, gehalten auf der 78. Natur-
forscherversammlung zu Hamburg
am 26. September 1901 33, 238 B.

Ostwald, Prof. W. und Luther,
R., Hand- u. Hilfsbuch zur Aus-
führung physikochemischer Mes-
sungen 33, 372 B.

P.

- Padoa, M., s. Bruni, G.
Palmaer, Wilh., s. Ericson-
Aurén, T.
Partheil, A. und Rose, J. A., Eine
direkte gewichtsanalytische Bestim-
mung der Borsäure 33, 110 L.
Paul, Theodor, Die Bedeutung der
Ionentheorie für die physiologische
Chemie 33, 217 B.
Pélabon, H., Einwirkung von Wasser-
stoff auf Quecksilbersulfid 32, 251 L.
Pellini, G., Untersuchungen über
das Atomgewicht des Tellurs 32,
122 L; 33, 224 L.
Pesci, L., Über die Merkurierung
aromatischer Verbindungen 32, 227.
Peters, Ch. A., Bestimmung v. Cal-
cium, Strontium und Baryum als
Oxalate 32, 388 L.
— und Moody, Seth E., Die Bestim-
mung der Persulfate 33, 111 L.
Petersen, Emil, Über die Anzahl
der Ionen in Metallammoniakver-
bindungen 33, 221 L.
Petriccioli, O. und Reuter, Max,
Über die volumetrische Bestimmung
des Antimons in salzsaurer Lösung
mit Permanganat u. die Anwendung
dieser Methode auf alle in der Praxis
vorkommenden Fälle 33, 231 L.
Pardini, U., s. Miolati, A.
Pfeiffer, P., Die Halogensalze 31, 191.
— Tetraquodipyridinchromsalze (Bei-
trag zur Chemie der Aqueosalze I.) 31,
401.
— Über die Existenz des Trichloro-
triaquochroms 32, 258 L.
— Neue Darstellungsmethode für Dirho-
danatochromsalze 33, 229 L.
Phelps, J. K., Die titrimetrische Be-
stimmung der Salpetersäure 33, 357.

- Piccard, J., Plastizität u. Adhäsivität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur **32**, 469 L.
- Piccini, A. und Fortini, V., Über die Thalliums sesquioxidaune **31**, 451.
- u. Marino, L., Über einige Vanadinverbindungen von der Form VX_3 , **32**, 55.
- Pinnow, Joh., Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung **32**, 248 L.
- Pissarjewsky, L., Wirkung von Wasserstoffsperoxyd und Natriumhypochlorid auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium u. Cerium **31**, 359.
- Katalyse der Salze der Übersäuren **32**, 341.
- Plzák, Franz, Experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wässriger Natronlauge **32**, 385.
- Plotnikow, W., Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom u. Schwefelkohlenstoff **31**, 127.
- Über die Vereinigung v. Aluminiumbromid mit Brom u. Schwefelwasserstoff **33**, 108 L.
- Pochettino, A., Über den Einfluss von niederen Temperaturen auf die Veränderung des Widerstandes von Selen durch Lichtwirkung **32**, 122 L.
- Pollitt, G. P., s. Lunge, G.
- Prescott, Albert B. und Sullivan, Eugene C., First Book of Qualitative Chemistry for Studies of water solution and mass action **33**, 236 B.
- Preuner, Gerhard, s. Biltz, Heinr.
- Puschin, N., s. Kurnakow, N.
- Ramage, Hugh, Volumetrische Bestimmung des Mangans **33**, 111, 231 L.
- Ramsay, W., Bemerkung über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd **33**, 221 L.
- u. Homfray, Ida, Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs **33**, 230 L.
- u. Travers, Morris, W., Argon und seine Begleiter **32**, 475 L.
- Ransom, James H., s. Lengfeld, Felix.
- Rây, Prafulla Chandra, Studie über die Konstitution der Dimerkurammoniumsalze **33**, 193.
- Dimerkurammoniumnitrat **33**, 209.
- A History of Hindu Chemistry **33**, 388 B.
- Redaktion der Z. anorg. Chem. Erklärung **32**, 378.
- Reichard, C., Über den Nachweis der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart v. Vanadinsäure **33**, 109 L.
- Reiss, R. A., Die Entwicklung der photographischen Bromsilbertrockenplatte und die Entwickler **31**, 384 B.
- Reitzenstein, Fritz, Über einige Pyridinverbindungen v. Metallsalzen organischer Säuren **32**, 298.
- Renz, Karl, Über Indium **32**, 252 L.
- Reuter, Max, s. Petriccioli O.
- Rhorer, Ladislaus von, Die Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischem Wege **32**, 248 L.
- Richards, Theodore William und Merigold, Benjamin Shores, Neue Untersuchungen über d. Atomgewicht des Urans **31**, 235.
- Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium. Vorläufige Mitteilung **31**, 271.
- Rieger, Fritz, Ein Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen **33**, 230 L.

Q.

Quennessen, s. Leidié.

R.

Rabe, W. O., Über die Löslichkeit analoger Salze **31**, 154.

- Riegler, E., Eine einfache, rasch ausführbare, gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers u. der Phosphate **33**, 230 L.
- Rimatori, C., Analytische Daten über einige Vorkommen von Mangan in Sardinien **32**, 123 L.
- Ringer, W. E., Mischkrystalle von Schwefel und Selen **32**, 183.
- Rinne, F., Gesteinskunde für Techniker, Bergingenieure u. Studierende der Naturwissenschaften **31**, 381 B.
- Roche, D. A., Über die Auffindung und Bestimmung der Oxalsäure im Wasserstoffsperoxyd **33**, 111 L.
- Rohland, Paul, Über die Plastizität der Thone **31**, 158.
- Über die Ursachen der Beeinflussung d. Hydratationsgeschwindigkeit einig. anorganischer Reaktionen durch positive u. negative Katalysatoren **31**, 437.
- Reaktionsfähigkeit und Temperatur **32**, 470 L.
- Über die molekularen und Ionenreaktionen des Wassers **33**, 220 L.
- Roloff, Dr. Max, Die Theorie der elektrolytisch. Dissoziation **33**, 237 B.
- Rose, J. A., s. Partheil, A.
- Rosenheim, Arthur, Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Chlorammonium **32**, 181.
- und Ernst Huldshinsky, Über die quantitative Trennung von Zink und Kobalt **32**, 84.
- — Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink **33**, 231 L.
- Rossi, G., Gesättigte Lösungen von Salzen analoger Reihen **32**, 122 L.
- Rothmund, V., Über die Bildung v. Calciumkarbid **31**, 136.
- Rudolphi, Max, Die Prout'sche Hypothese und die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern **33**, 218 L.
- Rüdorff, F., Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten **32**, 254 B.
- Ruff, Otto, Über die Existenz des Ammoniums **32**, 250 L.
- Katalytische Reaktionen. II. Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid u. Schwefelsäure **32**, 472 L.
- Über das Eisenoxyd und seine Hydrate **33**, 109 L.
- Rupp, Erwin, Über einen Chlorentwickler u. Salzsäureelektrolysatoren für Vorlesungszwecke **32**, 359.
- Die Jodometrie des Thalliums als Chromat **33**, 156.
- und Schaumann, G., Die jodometrische Bestimmung von Wismut als Chromat **32**, 362.
- Russ, Franz, Über Nioboxalsäure **31**, 42.
- Russell, E. J., s. Hall, A. D.

S.

- Sackur, Otto, Nachtrag zu der Abhandlung: Über den Einfluß gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten **33**, 220 L.
- Saget, G., Einwirkung des roten Blutlaugensalzes und der löslichen Chlorate auf Chromsalze **33**, 229 L.
- Salinger, Max, Zur Kenntnis der Manganite **33**, 322.
- Schaumann, G., s. Rupp, E.
- Schaer, Ed., Über Oxydationswirkungen der Kupfersalze **33**, 108 L.
- Scheffler, Hugo, Das photographische Objektiv **32**, 126 B.
- Scheffer, Dr. W., Das Mikroskop **33**, 381 B.
- Schiff, S., Ein neuer Luftgasapparat **33**, 232 L.
- Schlegelmilch, Fr., s. Weinland, R. F.
- Schlundt, Hermann, Über die Dielektrizitätskonstanten rein. Lösungsmittel **32**, 471 L.

- Schmatolla, Otto, Die malsanalytische Bestimmung des Eisens **33**, 111 L.
- Schmidt, Dr. Ernst, Anleitung zur qualitativen Analyse **33**, 379 B.
- Joseph, Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte **31**, 146.
- Schükarew, A., Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen **32**, 471 L.
- Schuyten, Über die neueren Arbeiten von Fittica **32**, 250 L.
- Schwanert, Dr. Hugo, Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten **33**, 377 L.
- Schweinberger, A., Reaktionsgeschwindigkeit in organisch. Lösungsmitteln. Zersetzung von Chlor- und Bromessigsäure durch verschiedene Basen in verschiedenen alkoholischen Lösungen **32**, 121 L.
- Schweitzer, A., Ein neuer Vorversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes **33**, 218 L.
- Seibter, E., s. Vanino, Dr. L.
- Sen, Jatindranáth, Über die Zersetzung der Merkurammoniumsälze unter dem Einfluß der Wärme **33**, 197.
- Seubert, Karl, Über die Stellung des Tellurs im natürlichen System der Elemente **33**, 246.
- Siebert, G., Lehrbuch der Chemie und Mineralogie für höhere Lehranstalten **31**, 280 B.
- Siegrist, Dr. Joseph, Chemische Affinität u. Energieprinzip **33**, 378 B.
- Silber, P., s. Ciamician, G.
- Skirrow, F. W., Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor **33**, 25.
- Smith, Edgar F., s. Fulweiler, W. H.
- s. Kollock, Lily Gavit.
- Sprösser, L., Über Alkalichlorid-elektrolyse an Kohlenanoden **33**, 220 L.
- Ssaposhnikow, A. W., Das chemische Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd **32**, 471 L.
- Staigmüller, H., Das periodische System der Elemente **33**, 218 L.
- Stansfield, Edgar, Vorläufige Notiz über die Darstellung von Baryum **33**, 227 L.
- Steele, B. D., Die Stelle der Metalle der seltenen Erden unter den Elementen **33**, 218 L.
- Steiger, George, Vorläufige Mitteilung über Silberchabasit u. Silberanalcim **32**, 81.
- Stevens, Henry P., Über Metathoriumoxychlorid **31**, 368.
- Stieglitz, Julius, Über positive und negative Halogenionen **33**, 221 L.
- Stock, Alfred und Blix, Martin, Über das Borimid, $B_2(NH)_2$ **32**, 252 L.
- Stolze, F., Die Kunst des Vergrößerns auf Papier und Platten **31**, 383 L.
- Stokey, L. B., s. Gooch, F. A.
- Storbeck, O., s. Bodländer, G.
- Stork, S. J., s. Koster, J.
- Stoermer, M., Über die Flüchtigkeit des Bleioxyds **32**, 251 L.
- Straufs, Eduard, s. Hofmann K. A.
- Stritar, M. J., Neue Form des Liebig'schen Kaliapparats **33**, 112 L.
- Strohé, s. Lehmann.
- Stscheglayew, Eine Methode, farbige Flammen herzustellen **33**, 112 L.
- Sullivan, Eugene C., s. Prescott, Albert B.
- Suttschinsky, P. von, Untersuchung einiger Tellurjodate **33**, 224 L.

T.

- Tafel, Julius, Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart v. Salzsäure oder Schwefelsäure **31**, 289.
- Tarugi, N., Über die Quecksilberoxychloride **32**, 123 L.
- und Checchi, Q., Über einige Unsicherheiten bei der Anwendung

- d. periodischen Gesetzes v. Mendelejeff 32, 121 L.
- Thatcher, R. W., Die indirekte Wägung quantitativer Fällungen 32, 382 L.
- Thiel, A., Eine Vereinfachung der Bestimmung d. Zinks als Sulfid 33, 1. — s. Küster, F. W.
- Thiele, Herm. u. Deckert, Hans, Zur Titerstellung von Kaliumpermanganat mit Eisen 33, 229 L.
- Thomas, V., Über die Chlorobromide des Thalliums vom Typus Tl_2X_6 33, 108 L.
- Traube, H., Die künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation 33, 218 L.
- Travers, Morris W., s. Ramsay, William.
- Treadwell, F. P., Die Anwendung des Kaliumperkarbonats als Ersatz für Wasserstoffsperoxyd 33, 110 L.
- Trillat, G. A., Oxydation des Alcools par l'action de Contact 31, 284 B.
- Tschermak, Arman, Über spektroskopische Verwendung von Helium 32, 472 L.
- Tucker, Samuel Auchmuty und Moody, Herbert R., Erzeugung von Äthylen aus anorganischen Quellen 32, 475 L.
- — Die Reduktion von Thonerde durch Calciumkarbid 33, 108 L.
- die Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf Schwefelarsen 32, 475 L.
- Vanino, L. und Seibter, E., Chemisch-technische Bibliothek, Bd. 261. Die Patina u. s. w. 33, 375 B.
- Veley, V. H. und Manley, J. J., Einige Eigenschaften von Lösungen von Salpetersäure 33, 224 L.
- Vèzes, M. u. Labatut, J., Apparat zur Darstellung von reinem Wasserstoff 32, 464.
- Victor, Ernst, Die Cyankaliumlaugung von Golderzen 32, 255 B.
- Villiger, Victor, s. Baeyer, Adolf.
- Vitali, D., Leichte Vorlesungsexperimente zur Demonstration der Zersetzung des Salmiaks und anderer Ammoniumsalze durch Wärme 32, 123 L.
- Bemerkungen über den chemisch-toxikologischen Nachweis von Quecksilber 32, 124 L.
- Einige Bemerkungen über den Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen 32, 124 L.
- Über die Ausscheidung von Kakodylsäure und über ihren Nachweis in Vergiftungsfällen 32, 124 L.
- Volney, C. W., Über die Zersetzung der Chloride der Alkalimetalle 33, 226 L.

U.

- Unruh, M. v., Einige Konstanten d. Schwefelkohlenstoffs 32, 407.
- s. Erdmann, H.
- Urbain, G. u. Lacombe, H., Über ein neues, flüchtiges Berylliumsalz 33, 227 L.

V.

- Vagt, August, s. Hantzsch, A.
- Vanino, L. und Griebel, C., Über

W.

- Waals, J. D. van der, Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyclischen Bewegung 32, 247 L.
- Walden, P., Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs 33, 221 L.
- Walker, James, Die Nomenklatur der Ionen 32, 248 L.
- Walters, Harry E., Ammonpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd bei der kolorimetrischen Bestimmung von Mangan 33, 231 L.

- Wanner, H., Über die Messung hoher Temperaturen **33**, 220 L.
- Wedekind, E., Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde **33**, 81.
- Wegscheider, Rud., Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie **33**, 218 L.
- Über simultane Gleichgewichte u. die Beziehungen zwischen Thermodynamik u. Reaktionskinetik homogener Systeme **32**, 470 L.
- und Kaufler, Felix, Über die Allotropie des Phosphors **32**, 250 L.
- Weinland, R. F. und Schlegelmilch, Fr., Über Doppelsalze des Antimonpentachlorids **32**, 250 L.
- Wells, H. L., Allgemeine Betrachtungen über Haloiddoppelsalze **32**, 473 L.
- Über Cäsiumperjodat und -jodatperjodat **32**, 249 L.
- Über die Reinigung von Cäsiummaterial **32**, 250 L.
- und Beardsley, H. P., Untersuchungen über Doppelnitrate **32**, 250 L.
- und Metzger, F. J., Über die sauren Nitrate **32**, 250 L.
- — Über ein Salz des vierwertigen Antimons **32**, 250 L.
- und Willis, J. M., Über ein Cäsiumtelluriumfluorid **32**, 250 L.
- — Über Doppelchloride v. Cäsium und Thorium **32**, 250 L.
- Werner, A. u. Dinklage, K., Über nitrilpentachlorosmiumsaure Salze und die Konstitution der Osmiumsäure **32**, 252 L.
- Werner, A. und Herty, Ch., Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen **32**, 253 L.
- Hans, Über die Bildung v. Kohlenstoff bei der Elektrolyse von Ammoniumoxalatlösungen **32**, 383 L.
- Weselsky, Dr. P. und Benedikt, Dr. R., Übungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse **33**, 369 B.
- Whatmough, William Henry Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten **33**, 232 L.
- Whitney, W. R. und Ober, J. E., Die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte **33**, 218 L.
- Wilhelms, O. s. Manchot, W.
- Willis, J. M. s. Wells, H. L.
- Winteler, F., Die Bildung d. Chloralkals **33**, 161.
- Wyk, H. J. van, Die Hydrate der Überchlorsäure **32**, 115.
- Wyrouboff, G., Ein letztes Wort über das Thoriummetoxyd **32**, 376.

Z.

- Zöpfchen, H., Kleinere Laboratoriumsmitteilungen. 1. Filterveraschung im Sauerstoffstrom. 2. Vorrichtung z. Filtrieren **33**, 112 L.
- Zsigmondy, Richard, Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide **33**, 228 L.

Sachregister

L = Litteraturübersicht; B = Bücherbesprechung.

A.

- Acidimetrie, Indikatoren 32, 382 L.
— der Phosphorsäure mit Erdalkalien 33, 111 L.
Adhäsivität des Glases 32, 469 L.
Affinität, chemische, und Energieprinzip 33, 378 B.
Alaune, Löslichkeit als Funktion zweier Variablen 32, 469 L.
Alkalichloridelektrolyse, an Kohlenanoden 33, 220 L.
Alkalien, mikrochemischer Nachweis 33, 111 L.
Alkalimetalle, Zersetzung der Chloride derselben 33, 226 L.
Alkalipersulfate, Bestimmung 33, 230 L.
Allotropie, Über die, des Phosphors 32, 250 L.
— des Tellurs 33, 224 L.
Aluminium, Gewinnung desselben, 33, 384 B.
— Einwirkungen auf Salzlösungen und geschmolzene Salze 32, 123 L.
— Über einige kristallisierte, metallische Verbindungen des 32, 252 L.
Aluminiumbromid, Verbindungen mit Brom und Schwefelkohlenstoff 31, 127.
— Vereinigung mit Schwefelwasserstoff und Brom 33, 108 L.
Aluminiumchlorid, Verbindungen mit Alkalichloriden 33, 228 L.
Aluminiummagnesiumlegierungen 33, 228 L.
Aluminiumzinnlegierungen 33, 225 L.
Ammoniak, Einwirkung auf Metalle bei hohen Temperaturen 32, 474 L.
Ammoniaklösungen, wässrige 32, 319.
Ammonium, Über seine Existenz 32, 250 L.
Ammoniumamalgam 33, 226 L.
Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse 32, 366.
Ammoniumnitrat, Stickstoffgewinnung daraus 33, 224 L.
Ammoniumnitrit, Zersetzungsgeschwindigkeit 32, 470 L.
Ammoniumoxalatlösungen, Elektrolyse v. u. Bildung v. Kohlenstoff 32, 383 L.
Ammoniumvanadat, Seine Fällung durch Ammoniumchlorid 32, 174; 181.
Ammonpersulfat, s. Mangan.
Analoge Salze, Löslichkeit 31, 154.
Analyse, qualitative, Anleitung dazu 33, 379 B.
— — vom Standpunkte der Lehre von den Ionen 33, 234 B.
— quantitative, Übungsaufgaben als erste Anleitung dazu 33, 369 B.
Antimon, Bestimmung von Spuren bei Gegenwart grosser Mengen Arsen 33, 110 L; 230 L.

- Antimon**, Trennung von Tellur 32, 260.
 — Über ein Salz des vierwertigen 32, 250 L.
 — Volumetrische Bestimmung desselben in salzsaurer Lösung mit Permanganat 33, 281 L.
Antimonpentachlorid, Über Doppelsalze des 32, 250 L.
Antimontrichlorid, s. System.
Antimonwasserstoff, Reindarstellung 32, 475 L.
Apparat zur Darstellung von reinem Wasserstoff 32, 464.
Aragonit, Unterscheidung von Kalkspat 33, 110 L.
Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien 31, 287 B; 33, 374 B.
Argon und seine Begleiter 32, 475 L.
Aromatische Verbindungen, s. Merkurierung.
Arsen, in Ammoniakflüssigkeit als Verunreinigung 32, 225 L.
 — gelbes 32, 437.
 — Nachweis 32, 123 L.
Arsensesquioxyd, Konstitution 32, 463.
Arsentrioxyd, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf — in wässriger Lösung 33, 105.
Assimilation des freien Stickstoffs durch Bodenbakterien 32, 474 L.
Äthylen, Erzeugung aus anorgan. Quellen 32, 475 L.
Atomgewicht des Tellurs 32, 122 L; 32, 474 L.
Atomgewichte, Beitrag zur Berechnung 31, 146.
 — ihre Berechnung 32, 219.
 — s. Prout'sche Hypothese.
Azotometer, neues 32, 124 L.
- B.**
- Baryum**, Bestimmung als Oxalat 32, 383 L.
 — Darstellung 33, 227 L.
- Baryum**, Über mangansaures und manganigsaures — 32, 253 L.
 — Vorläufige Notiz über d. Darstellung desselben 33, 227 L.
Baryumborate, Die Einwirkung v. Kohlendioxyd auf die — 32, 164.
Baryumoxalate, über — 32, 476 L.
Berührungselektrizität, 33, 219 L.
Berylliumsals, Über ein neues, flüchtiges — 33, 227 L.
Beweglichkeit der Ionen im Wasser, Temperatureinfluss auf dieselbe s. Leitvermögen.
Blei, Die Sulphalöide des 32, 251 L.
 — Über das radioaktive 32, 251 L.
Bleioxyd, Über seine Flüchtigkeit 32, 251 L.
Bor, Oxydation, 33, 225 L.
 — — zu Siliciumdioxyd 33, 225 L.
 — vermeintliche Umwandlung in Kieselsäure 33, 225 L.
 — — Zerlegung. Erwiderung an Herrn Prof. Fittica 33, 225 L.
Borimid, $B_2(NH)_2$, Über das 32, 252 L.
Borsäure, direkte gewichtsanalytische Bestimmung 33, 110 L.
 — Gleichzeitige titrimetrische Bestimmung derselben und starker Säuren 33, 353.
 — Löslichkeit derselben in Salzsäure 33, 355.
 — quantitative Bestimmung 32, 124 L.
 — Reduktion zu Kieselsäure 33, 225 L.
 — — zu Siliciumverbindungen 33, 225 L.
Brom, Einwirkung auf Silber im Lichte und im Dunkeln 32, 473 L.
Bromessigsäure, Zersetzung durch Basen 32, 121 L.
Bromsäure, Bestimmung durch direkte Einwirkung von arseniger Säure 33, 96.
Bromsilber, Löslichkeit in Wasser 32, 471 L.

Bromsilbertrockenplatte, Die Entwicklung d. photographischen — und die Entwickler **31**, 364 B.

C.

Cadmium, Legierung mit Strontium **33**, 227 L.
 Cadmiumhydroxyd, Einwirkung auf Ammoniumsals **33**, 149.
 Calcium, Bestimmung als Oxalat **32**, 388 L.
 — Neubestimmung des Atomgewichtes, (Vorläufige Mitteilung) **31**, 271.
 — Verbindungsgewicht **33**, 226 L.
 Calciumammonium, Zersetzung durch Chlorammonium **32**, 475 L.
 Calciumcarbid, Nachweis **32**, 123 L.
 — Bildung von **31**, 136.
 — Reduktion von Thonerde durch — **33**, 108 L.
 Carbonate s. Karbonate.
 Cäsium, Bestimmung als saures Sulfat **33**, 109 L.
 — Über Doppelchloride von — und Thorium **32**, 250 L.
 — Phosphate **33**, 226 L.
 Cäsiummaterial, Über seine Reinigung **32**, 250 L.
 Cäsiumperjodat, Über — und jodatperjodat **32**, 249 L.
 Cäsiumtelluriumfluorid, Über ein **32**, 250 L.
 Chemie, Grundriss der — für den Unterricht an höheren Lehranstalten **32**, 254 B.
 — Handbuch der anorganischen, von Dammer, IV. Band **32**, 125 B.
 — Lehrbuch der — und Mineralogie für höhere Lehranstalten **31**, 280 B.
 — — der anorganischen, v. Lorscheid **32**, 127 B.
 Chemikalien, deren Preisbewegung seit dem Jahre 1861 **31**, 285 B.
 Chemischer Führer, durch die Düsseldorfer Ausstellung 1902 **33**, 380 B.

Chemisch-technische Bibliothek. Bd. 261. Die Patina u. s. w. **33**, 375 B.
 Chemistry, A History of Hindu — **33**, 388 B.
 Chloranhydride, anorgan., Molekulargewichtsbestimmung **32**, 121 L.
 — Polymerisation einig. anorganischer **32**, 122 L.
 Chlorentwickler **32**, 359.
 Chloressigsäure, Zersetzung durch Basen **32**, 121 L.
 Chloride, s. Gasvolumetrische Bestimmungsmethode derselben.
 Chlorkalk, Bildung **33**, 161.
 Chlorsulfonsäure, Zerfall in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure **32**, 472 L.
 Chlorwasserstoffsäure, s. Gasvolumetrische Bestimmung derselben.
 Chrom, Darstellung desselben und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes **33**, 386 B.
 — Über sein elektrisches Verhalten bei der Auflösung in Säuren **32**, 253 L.
 Chromchlorid, eine eigenartige Kette mit **32**, 122 L.
 Chromhydroxyd, Über das **31**, 352.
 Chromsalze, Einwirkung des roten Blutlaugensalzes und der löslichen Chlorate auf dieselben **33**, 229 L.
 Chromsäure, Nachweis durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart v. Vanadinsäure **33**, 109 L.
 Cuproverbindungen, Beiträge zur Kenntnis **31**, 1, 458.
 Cyan, flüssiges, einige Eigenschaften **33**, 225 L.
 Cyanate, Bestimmung neben Cyaniden **33**, 110 L.
 Cyanide, Bestimmung neben Chloriden **33**, 110 L.
 — Bestimmung neben Cyanaten **33**, 110 L.
 Cyanidlösungen, Die elektromotorische Kraft der Metalle in **32**, 248 L.

Cyanwasserstoff, flüssiger, Jonsierungsfähigkeit **33**, 225 L.

D.

Dampfdichten, Bestimmung unter vermindertem Druck **32**, 425.

Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden **31**, 454, **32**, 357.

Diamant, die direkte Umwandlung von Kohle in — **32**, 475.

Dichte, Pipette zur Bestimmung der — von Flüssigkeiten **33**, 112 L.

Dichtebestimmung, Neue — der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink-, Zinn-Zinklegierungen **32**, 251 L.

Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel **32**, 471 L.

Dimerkurammoniumnitrat **33**, 209.

Dimerkurammoniumsalsze, Konstitution **33**, 193.

Dirhodanatochromsalsze, Neue Darstellungsmethode **33**, 229 L.

Dischwefelsäureanhydrid **32**, 474 L.

— s. Schwefelsäureanhydrid.

Dissoziation gewisser Säuren, Basen und Salsze bei verschiedenen Temperaturen **32**, 471 L.

— elektrolytische, die Theorie derselben **33**, 237 B.

— Vorlesungsexperimente zur Demonstration der — **32**, 123 L.

Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte **32**, 471 L.

Dithionsäure, Bildung **32**, 474 L.

— Oxydation der schwefligen Säure zu — durch Metalloxyde **33**, 223 L.

Doppelnitrate, Untersuchungen über **32**, 250 L.

Doppelsalsze, Elektrochemie der — **32**, 471 L.; **33**, 220 L.

E.

Eisen, Abscheidung **33**, 110 L.

— Bestimmung des Schwefels in — **32**, 382 L.

Eisen s. Kaliumpermanganat.

— maßanalytische Bestimmung **33**, 111 L.

— passives **33**, 109 L.

— quantitative Trennung vom Zirkon **32**, 92.

— Trennung vom Zirkon **32**, 372.

— Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalsze **32**, 252 L.

Eisencitrat, Unterscheidung v. Eisenkaliumtartrat **32**, 123 L.

Eisenkaliumtartrat, Unterscheidung von Eisencitrat **32**, 123 L.

Eisenkies, Bestimmung d. Schwefels im — **33**, 109 L.

Eisenoxyd u. seine Hydrate **33**, 109 L.

— Kontaktwirkung desselben, s.

Schwefelsäureanhydrid.

Eisenoxydsalsze, Zur Reduktion der — **32**, 383 L.

Eisensalsze, Einfluß der Schwefelabscheidung auf die Fällung von — **32**, 124 L.

Element, neues, mit Thorium vergesellschaftet **32**, 475 L.

Elemente, Zusammensetzung der chemischen **31**, 382 B.

Elektrische Wellen; Einfluß auf chemische Umsetzung **32**, 472 L.

Electrochemical Industry, Vol. I, Nr. 1, **33**, 375 B.

Elektrochemie, angewandte, Monographien darüber **33**, 381 B.

— der Doppelsalsze **32**, 471 L.; **33**, 220 L.

— Handbuch derselben **33**, 376 B.; **33**, 377 B.

— Spezielle (Handbuch der Elektrochemie) **33**, 376 B.

Electrochemistry, Outlines of **31**, 285 B.

Elektrodenpotentiale **33**, 220 L.

Elektrolysator für Salzsäure **32**, 359.

Elektrolyse, des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung **33**, 383 B.

— von Ammoniumoxalatlösungen. Bildung von Kohlenstoff **32**, 383 L.

Elektrolyse von Chlorammonium in Lösung von flüssigem Ammoniak 32, 469 L.

— Zur — geschmolzener Salze 31, 385; 32, 235, 289.

Elektrolytische Darstellung chemischer Präparate 31, 286 B.

— Fällung und Trennung des Silbers 32, 383 L.

Elektromagnetische Aufbereitung (Handbuch d. Elektrochemie) 33, 377 B.

Elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen 32, 248 L. 32, 472 L; 33, 219 L.

Energieprinzip, s. Affinität.

Erden, Über Lumineszenzspektren der seltenen 32, 252 L.

Erklärung von H. Danneel 32, 380. — der Redaktion der Z. anorg. Chem. 32, 378.

F.

Fällung gemischter Bromid- u. Rhodanidlösungen durch Silber 33, 129.

Fällungen, indirekte Methode quantitativer — 32, 382 L.

Farben-Chemie, Zeitschrift der — und Textil-Chemie 31, 284 B.

Farbstoffe, künstliche organische, Entwicklungsgeschichte derselben 32, 125 B; 33, 379 B.

Ferrosilicium, Seine Gewinnung mittels Elektrizität 32, 250 L.

Ferrotypie, s. Photographie.

Feuersgefahr, im Hause 33, 380 B.

Filterveraschung im Sauerstoffstrom 33, 112 L.

Filtrieren, Vorrichtung zum — 33, 112 L.

Flamme, elektrische Leitfähigkeit 33, 218 L.

— Phänomen bei der Umkehrung der — 32, 122 L.

Flammen, farbige, Herstellung 33, 112 L.

Fluor, quantitative Bestimmung in durch Schwefelsäure leicht zersetzbaren Fluoriden 33, 230 L.

— Oxydation durch elektrolytisch abgesetztes 33, 25.

Flüssige Gase, neue Methode zum Arbeiten mit denselben in geschlossenen Röhren 32, 469 L.

Flüssigkeitsketten, Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft derselben, Nachtrag 33, 220 L.

G.

Gasanalyse durch Verbrennung 31, 445.

Gasdichtebestimmung d. Schwefels 33, 222 L.

Gase, Absorption in organischen Lösungsmitteln u. in Lösungen von organischen Lösungsmitteln 32, 121 L. — flüssige, neue Methode z. Arbeiten mit denselben in geschlossenen Röhren 32, 469 L.

Gaskette von Grove, sekundäre Reaktionen in der — 32, 472 L.

Gasketten, Über 31, 275.

Gasvolumetrische Bestimmungsmethode, der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers und der Phosphate 32, 230 L.

Gelöste Stoffe, ihr Zustand, auf Grund von Verteilungsversuchen 32, 471 L.

Gesteinskunde für Techniker, Bergingenieure u. Studierende der Naturwissenschaften 31, 381 B.

Gips, Löslichkeit in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid 33, 226 L.

Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd 32, 471 L.

— zwischen Carbonaten und Bicarbonaten in wässerigen Lösungen 33, 225 L.

Gleichgewichte, simultane 32, 470 L.

— zwischen sauren Salzen und wenig löslichen Salzen 32, 122 L.

Gleichgewichtsercheinungen bei Fällungsreaktionen. Die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber 33, 129.
 Gold, Verbindungen desselben mit Chlor 33, 228 L.
 Golderze, Die Cyankaliumlaugung von — 32, 255 B.
 Goldhaloide, 33, 108 L.
 Goldhydrosol, Über flüssiges 31, 448.
 Goldlösung, Die hochrote, als Reagens auf Kolloide 33, 228 L.
 Goochtiiegel, modifizierter 32, 384 L.

H.

Halogenionen, positive u. negative 33, 221 L.
 Halogensalze, die 31, 191.
 Haloïddoppelsalze. allgemeine Betrachtungen über — 32, 478 L.
 Hand- und Hilfsbuch, zur Ausführung physikochemischer Messungen 33, 372 B.
 Harnacidität, Ihre Bestimmung auf elektrometrischem Wege 32, 248 L.
 Heizwert, Bestimmung 32, 123 L.
 Helium, spektroskopische Verwendung von — 32, 472 L.
 Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten 33, 377 B.
 History, of Hindu Chemistry 33, 388 B.
 Hitzesammler, 33, 293 L.
 Hochofenschlacken, Konstitution 32, 475 L.
 Homogene Systeme, Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik 32, 470 L.
 Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen. Über die Ursachen der Beeinflussung der — durch positive und negative Katalysatoren 31, 437.
 Hydroperoxyd, Alkalisalze im wässriger Lösung 32, 473 L.
 — Einwirkung auf Silberoxyd 32, 479 L.
 — Über Einwirkung von 32, 248 L.

I; J.

Jahrbuch, Technisch-Chemisches, 1899 31, 382 B.
 Index, Merck's 33, 299 B.
 Indikatoren in der Acidimetrie 32, 382 L.
 — zur Theorie d. massanalytischen — 33, 212 L.
 Indirekte Wägung quantitativer Fällungen 32, 382 L.
 Indium, Über 32, 252 L.
 Invertin, Wirkung 33, 218 L.
 Jod, Molekulargewichtsbestimmung 32, 121 L.
 — Verbindungen mit Tellur 32, 108.
 — und andere Oxydationsmittel, Anfangswirkung bei der Hydrolyse von Stärke und Dextrinen 31, 100.
 Jodkaliumlösung, Umsetzung zwischen — und Ozon 32, 474 L.
 Jodmonochloride, Über die beiden 32, 249 L.
 Jodometrie des Thalliums als Chromat 33, 156.
 Jodsilber, Löslichkeit im Wasser 32, 471 L.
 Jodtrichlorid, Über das 32, 249 L.
 Jodwasserstoffsäure, Die photochemische Zersetzung der — ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilitorenwirkung 32, 248 L.
 Ionen, Temperatureinfluss auf die Beweglichkeit derselben im Wasser, s. Leitvermögen.
 Ionenbeweglichkeiten, Apparat zur Demonstration u. Bestimmung von — 33, 292 L.
 Ionenreaktionen, s. Wasser.
 Ionentheorie, Bedeutung derselben für die physiologische Chemie 33, 217 B.
 Ionisierungsfähigkeit des flüssigen Cyanwasserstoffs 33, 225 L.
 Iridium, Bestimmung in den Platinmineralien 33, 110 L.
 Isomerie, s. Polymorphie.
 Isomeriefälle, Neue — bei den Kobalttetramminen 33, 299 L.

Isomorphismus von Selenaten und Telluraten 32, 474 L.

K.

Kadmium s. Cadmium.
 Kakodylsäure, Ausscheidung und Nachweis 32, 124 L.
 Kaliapparat, Liebigscher, neue Form 33, 112 L.
 Kalium, Bestimmung als Pyrosulfat 33, 109 L.
 — — kleiner Mengen in Salzgemischen 33, 110 L.
 Kaliumperkarbonat als Ersatz für Wasserstoffsuperoxyd 33, 110 L.
 Kaliumpermanganat, Bestimmung mittels Natriumhyposulfits 33, 111 L.
 — Titerstellung desselben mit Eisen 33, 229 L.
 Kaliumtetranitrodiaminkobaltit, Einwirkung von Oxalsäure darauf 33, 268.
 Kalkspat, Unterscheidung v. Aragonit 33, 110 L.
 Karbonate, Bestimmung kleiner Mengen 33, 231 L.
 Katalyse der Salze der Übersäuren 32, 341.
 — Vortrag über dieselbe v. Ostwald 33, 298 B.
 Katalytische Reaktionen. Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure 32, 472 L.
 Kieselsäure, vermeintliche Gewinnung aus Borsäure 33, 225 L.
 Kobalt, quantitative Trennung von Zink 32, 84.
 — Nachweis von Nickel neben — 32, 383 L.
 — neue Reaktion auf 32, 78.
 Kobalttetrammine, Neue Isomeriefälle bei den — 33, 229 L.
 Kochsalzseen, Über die ungarischen warmen und heißen — als natürliche Wärmeakkumulatoren 31, 283 B.
 Kohle, direkte Umwandlung in Diamant 32, 475 L.

Kohlenanoden, s. Alkalichloridelektrolyse.
 Kohlensäure, Einwirkung derselben und von Alkalisalzen auf Metalloxyde 33, 219 L.
 Kolloidale Sulfide 32, 292.
 Kolloide, anorganische 32, 347.
 — Die Fällung derselben durch Elektrolyte 33, 218 L.
 — s. Goldlösung.
 Komplexe Verbindungen die. Untersuchungen über — 32, 471 L.
 Konstitution, Beiträge zur — anorganischer Verbindungen 32, 253 L.
 — von Salzen, Überführungsversuche zur Entscheidung der — 33, 87.
 Kontaktverfahren, s. Schwefelsäure.
 Kontaktwirkung s. Schwefelsäureanhydrid.
 Kritischer Punkt. Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des — teilweise mischbarer Flüssigkeiten 32, 247 L.
 Kryoskopie, Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der — 32, 247 L.
 Krystallformen, Ursprung u. gegenseitige Beziehungen der 31, 285 B.
 Krystallisation, Über — im magnetischen Felde 32, 247 L.
 Kupfer, Bestimmung als Rhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen 31, 92.
 — Ermittlung in Hülsenfrüchten 32, 124 L.
 — gediegenes, als färbendes Pigment 32, 476 L.
 — mafs- und gewichtsanalytische Bestimmung 33, 111 L.
 — Reduktion durch Lösungen von Ferrosalzen 33, 108 L.
 Kupferaluminiumlegierungen, Beitrag zur Untersuchung von — 33, 108 L.
 Kupferoxyd, Über die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd 32, 251 L.

Kupferoxydul, Über das gelbe 31, 326.

Kupfersalze, Oxydationswirkungen 33, 108 L.

L.

Laboratoriumsapparate 33, 232 L.

Lanthan, Das Atomgewicht desselben 33, 317.

Legierungen, Bildung 32, 472 L.

— Neue Dichtebestimmung der — von Kupfer-Zinn, Kupfer-Zink und Zinn-Zink 32, 251 L.

— s. Natriumkaliumlegierungen s. Thallium.

Leitfähigkeit der Flamme und der Gase 33, 218 L.

Leitvermögen, elektrisches v. Lösungen, Temperatureinfluß auf daselbe 33, 219 L.

Lessen'sches Verfahren s. Zinn.

Lichtwirkungen, chemische I 32, 122 L; III 32, 122 L.

Liebig'scher Kaliapparat, neue Form 33, 112 L.

Lithiumammonium, Zersetzung durch Chlorammonium 32, 475 L.

Löslichkeit analoger Salze 31, 154.

— Studien über die — der Salze 32, 476 L.

Lösungen, gesättigte von Salzen analoger Reihen 32, 122 L.

— Über feste 31, 279 B.

— Zur Theorie der 32, 248 L.

Luft, flüssige, Herstellung und Verwendung 33, 381 B.

Luftgasapparat, Ein neuer 33, 232 L.

Luminiscenz der Gase, Einfluß radioaktiver Substanzen auf die — 33, 221 L.

Lumineszenzspektren, Über die — der seltenen Erden 32, 252 L.

Luteokobaltiaksalze, Beitrag zum Studium der — 33, 229 L.

— Krystallographische Untersuchung einiger 32, 253 L.

Luteokobaltiamin, Perchlorate 32, 123 L.

M.

Magnesiumaluminiumlegierungen 33, 228 L.

Mangan, Ammonpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd bei der kalorimetrischen Bestimmung desselben 33, 231 L.

— Mafsanalytische Bestimmung 33, 231 L.

— volumetrische Bestimmung 33, 111 L.

Manganbestimmung, neue Methode zur — 33, 110 L.

Manganite, Zur Kenntnis derselben 33, 322.

Mangansäure, Über mangansaures u. manganigsaures Baryum 32, 253 L.

Manganvorkommen in Sardinien 32, 123 L.

Mafsanalytische Indikatoren, Theorie 33, 212 L.

Mafsflüssigkeiten, Definition 33, 229 L.

Mercurammoniumsalsze, Zersetzung unter dem Einfluß der Wärme 33, 197.

Mercurierung, Über die — aromatischer Verbindungen 32, 227; 33, 311.

Messende chemische Versuche 33, 217 L.

Mefsinstrumente, Definition 33, 229 L.

Messung, s. Temperaturen.

Messungen, physiko-chemische, s. Hand- und Hilfsbuch.

Metallammoniumverbindungen 32, 123 L.

— Einwirkung auf Schwefelwasserstoff 32, 476 L.

— Anzahl der Ionen in denselben 33, 221 L.

Metalle, Auflösungen 32, 470 L.

Metallischer Zustand, über das Wesen desselben 32, 404.

Metalllegierungen, Das spezifische Volum als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den 32, 251 L.
Metalloxyde, Einwirkung v. Kohlensäure und Alkalisalzes auf dieselben 33, 219 L.
 — Studien über ihre Bildung 33, 9.
Metasilikate, Einwirkung d. Wassers auf natürliche 32, 122 L.
Metastabiler Zustand, Über das Wesen desselben 33, 369.
Metathoriumoxychlorid, Über 31, 368.
Mikroskop, Optik, Geschichte und Anwendung desselben 33, 381 B.
Mineralien, Künstliche Darstellung derselben durch Sublimation 33, 218 L.
Mischkrystalle von Kupfersulfat u. Zinksulfat 32, 469 L.
Mitteilungen, kleine 33, 233 L.
Molekulargewicht, Bestimmung, anorganischer Chloranhydride 32, 121 L.
 — Bestimmung, des Jods, IV 32, 121 L.
 — gelöster Körper, neue Methoden z. Bestimmung 32, 121 L.
Molekulargewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper im Weinhöld'schen Vakuumgefäß 32, 413.
Molybdän, elektrolytische Bestimmung 32, 384 L.
Molybdänoxyde, blaue 33, 229 L.

N.

Natrium, Bestimmung als Pyrosulfat 33, 109 L.
Natriumhypochlorit, Wirkung von — und Wasserstoffsperoxyd auf d. Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium 31, 359.
Natriumkaliumlegierungen, Schmelztemperaturen derselben 33, 226 L.

Natriumthiosulfat, Über seine Einwirkung auf einige Metallsalze 32, 249 L.
 — vom physikalisch-chemischen Standpunkte betrachtet 33, 223 L.
Natronlauge, anodische Zersetzungspunkte 32, 385.
Nickel, Nachweis neben Kobalt 32, 383 L.
 — quantitative Trennung von Zink 33, 231 L.
Niedrige Temperatur, Erzeugung und Erhaltung 33, 232 L.
Nioboxalsäure 31, 42.
Nitrate, kolorimetrische Bestimmung 32, 123 L.
 — Über die sauren 32, 250 L.
Nitripentachlorosmiumsäure s. Osmiumsäure.
Nomenklatur, die — der Ionen 32, 248 L.
Normalbarometer, Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases zu einem — 33, 112 L.
Normalelemente u. ihre Anwendung in der elektrischen Meßtechnik 31, 279 B.
Normallaugen 32, 382 L.

Ö.

Oberflächenspannungen, Eine neue Methode zur Bestimmung von — von Flüssigkeiten 33, 232 L.
Objektiv, das photographische 32, 126 B.
Ofen, neuer, mit Knallgasgebläse 33, 112 L.
Orthosalpetersäure, üb. — N(OH)₃ u. die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen 32, 431.
Osmiumsäure, Konstitution der — und über nitripentachlorosmiumsaure Salze 32, 252 L.
Osmotischer Druck, Ein neuer Versuchsversuch zur Demonstration desselben 33, 218 L.

Oxalsäure, Auffindung und Bestimmung im Wasserstoffsuperoxyd **33**, 111 L.
 — Geschwindigkeit ihrer elektrolytischen Zersetzung bei Gegenwart von Schwefelsäure **31**, 161.
 — s. Kaliumtetranitrodiaminkobaltit.
 Oxydation des Alcools par l'action de Contact **31**, 284 B.
 — durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor **33**, 25.
 Oxydationswirkungen d. Kupfersalze **33**, 108 L.
 Ozon, Auffindung kleiner Mengen **33**, 111 L.
 — Bildung **32**, 474 L.
 — Umsetzung zwischen — und Jodkaliumlösung **32**, 474 L; **33**, 222 L.
 Ozonbildung **33**, 222 L.

P.

Patina, s. Chemisch-technische Bibliothek.
 Perchlorate **32**, 123 L.
 Periodisches Gesetz, mathematischer Ausdruck **33**, 218 L.
 — von Mendelejeff, Unsicherheiten bei der Anwendung **32**, 121 L.
 — System **32**, 469 L.
 — — der Elemente **33**, 218 L.
 — — Stellung des Wasserstoffs **33**, 218 L.
 Persulfate, Bestimmung **33**, 111 L.
 — der Alkalien, Bestimmung **33**, 230 L.
 Phenylhydrazin, Einwirkung auf die Sauerstoffverbindungen d. Selen und des Tellurs **32**, 257.
 Physical Chemistry, The Elements of (Jones, Harry, C.) **31**, 287 B.
 — — (Morgan, J. L. R.) **31**, 286 B.
 Physik, Fortschritte der — im Jahre 1902 **31**, 282 B.
 Physikalische Chemie, Acht Vorträge darüber **33**, 374 B.
 Physiologische Chemie, Bedeutung der Ionentheorie für dieselbe **33**, 217 B.

Phosphate, a. Gasvolumetrische Bestimmung derselben.
 Phosphor, Bestimmung in Eisenhüttenprodukten **32**, 123 L.
 — Nachweis **32**, 123 L.
 — Über die Allotropie des **32**, 250 L.
 Phosphoroxychlorid s. Kryoskopie.
 Phosphorsäure, Acidimetrie mit Erdalkalien **33**, 111 L.
 — Bestimmung derselben in den Phosphaten **33**, 230 L.
 — Bestimmung derselben in organischen Substanzen **33**, 230 L.
 Phosphorsuboxyd, Nichtexistenz, Teil II **32**, 475 L.
 — **33**, 224 L.
 Photographie, Ausführliches Handbuch der **31**, 382 B.
 — Encyklopädie derselben, Heft 42. Die Ferrotypie **33**, 373 B.
 — Lehrbuch der praktischen **31**, 280 B.
 — Wissenschaftliche Arbeiten auf d. Gebiete der **32**, 126 B.
 Photometrische Bestimmung, Die — von Sulfaten **33**, 230 L.
 Platin, Bestimmung in den Platinmineralien **33**, 110 L.
 Platindruck, der **31**, 383 B.
 Platinsäuren, chlorierte, Beiträge zur Kenntnis derselben I **33**, 251.
 Platintetraiodid **32**, 123 L.
 Plastizität des Glases **32**, 469 L.
 Polarisation, kathodische, und Bildung von Legierungen **32**, 472 L.
 Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride **32**, 122 L.
 Polymorphe Substanzen, Umwandlung **33**, 140 L.
 Polymorphie und Isomerie, Über d. Grenzen zwischen denselben **33**, 218 L.
 Potential, Entladungs- — d. Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode **33**, 220 L.
 Potentialdifferenzen in Flammgasen und einigen festen Elektrolyten **33**, 219 L.

Praktikum, chemisch-analytisches 31, 288 B.
Präparate, Elektrolytische Darstellung chemischer 31, 286 B.
Praseodymperoxyd, und -dioxyd 33, 228 L.
Prout'sche Hypothese und die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern 33, 218 L.
Pyridinverbindungen von Metallsalzen organischer Säuren 32, 298.

Q.

Qualitative Chemistry, First Book of — 33, 236 B.
Quecksilber, maß- und gewichtsanalytische Bestimmung 33, 111 L.
— Nachweis 32, 124 L.
Quecksilberoxychloride, 32, 123 L.
Quecksilberoxyd, Einwirkung von — auf wässrige Metallsalzlösungen 32, 251 L.
— Identität der roten und der gelben Modifikation 32, 476 L.
Quecksilbersulfid, Einwirkung von Wasserstoff auf — 32, 251 L.

R.

Racemische Körper, Existenz in Lösung 32, 121 L.
Radioaktive Stoffe 33, 227 L.
— Substanzen und deren Strahlen 31, 283 B.
— — Einfluss auf die Luminescenz der Gase 33, 221 L.
Radioaktivität des Urans 33, 229 L.
Radium, durch — hervorgerufene chemische Reaktionen 32, 476 L.
— Studien über das — 33, 227 L.
Radiumsalze, die durch — hervorgerufene induzierte Radioaktivität 32, 220 L.
Radiumstrahlen, chemische Wirkungen der — 32, 472 L.

Reagenzpapier, eine neue Form von — 33, 112 L.
Reaktionsfähigkeit u. Temperatur 32, 470 L.
Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln 32, 121 L.
— der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure 33, 117.
Reaktionskinetik, Beziehungen zwischen — und Thermodynamik homogener Systeme 32, 470 L.
Rechentafeln, logarithmische, für Chemiker 33, 387 B.
Reduktionspotential d. Aldehyde 32, 472.
Rubidium, Bestimmung als saures Sulfat 33, 109 L.
— Phosphate 33, 226 L.
Rutheniumverbindungen, Beiträge zur Kenntnis der — 33, 228 B.

S.

Salpetersäure, Einige Eigenschaften von Lösungen derselben 33, 224 L.
— Gleichgewicht bei der Reduktion der — durch Stickoxyd 32, 471 L.
— Ihre elektrolytische Reduktion bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure 31, 289.
— Die titrimetrische Bestimmung derselben 33, 357.
— s. Salzsäure.
Salze, Löslichkeit analoger 31, 154.
Salzsäure, relative Stücke derselben und der Salpetersäure 33, 219 L.
Sauerstoff, Über d. basischen Eigenschaften des 32, 249 L; 32, 474 L; 33, 221 L.
— Kolorimetrische Bestimmung des im Wasser gelösten 33, 230 L.
Säuren, mikrochemischer Nachweis 33, 111 L.
Schmelzwärme s. Verflüchtigungswärme.
Schwefel, Bestimmung in Eisen und Stahl 32, 382 L.
— — in Eisenkies 33, 109 L.

- Schwefel, Bestimmung in Eisenhüttenprodukten 32, 123 L.
— Gasdichtebestimmung 33, 222 L.
— Mischkristalle von — und Selen 32, 183.
— Über die Molekülgröße und Gasdichte des 32, 249 L.
— Verbindungen mit Tellur 32, 272.
— Zähigkeit derselben 33, 222 L.
Schwefelammonium, Braunfärbung durch Nickelsalze 32, 123 L.
Schwefelarsen, Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf — 32, 475 L.
Schwefelkohlenstoff, einige Konstanten desselben 32, 407.
Schwefelmolekeln S_8 , Dissoziation der 32, 249 L.
Schwefelsäure, Fabrikation nach dem Kontaktverfahren 33, 222 L.
Schwefelsäureanhydrid 32, 474 L.
— Darstellung derselben durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd 33, 222 L.
— Über — u. Dischwefelsäureanhydrid 32, 249 L.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Arsentrioxyd in wässriger Lösung 33, 105.
— — auf Metallammoniumverbindungen 32, 476 L.
Schwefelwasserstoffapparat 33, 112 L.
Schweflige Säure, Oxydation zu Dithionsäure 33, 223 L.
Sekundäre Reaktionen in der Gaskette von Grove 32, 472 L.
Selen, Einfluß niederer Temperaturen auf dessen Widerstandsänderung durch Lichtwirkung 32, 122 L.
— Einwirkung von Phenylhydrazin auf Sauerstoffverbindungen 32, 257.
— das flüssige Hydrosol des — 32, 106.
— Zur Kenntnis des. II 31, 391.
— Mischkristalle von Schwefel u. — 32, 183.
Selenate, Isomorphismus mit Telluraten 32, 474 L.
Seltene Erden, mikroskopischer Nachweis 33, 31; 113.
— Stelle der Metalle derselben unter den Elementen 33, 218 L.
Silber, Einwirkung von Brom auf — im Lichte u. im Dunkeln 32, 473 L.
— Fällung und Trennung auf elektrolytischem Wege 32, 383 L.
— s. Gasvolumetrische Bestimmung desselben.
Silberanalcim 32, 81.
Silberchabasit, 32, 81.
Silberoxyd, Einwirkung von Hydroperoxyd auf — 32, 473 L.
Silicium, Bestimmung im Stahl 33, 231 L.
Siliciumdioxyd, vermeintliche Gewinnung aus Bor 33, 225 L.
Silikatanalysen 33, 231 L.
Spektralapparat, Verbesserungen am — 33, 233 L.
Stärke, relative der Salz- u. Salpetersäure 33, 219 L.
Stickstoff, einige Säuren desselben 32, 122 L.
Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat 33, 224 L.
Stickstoffoxyd als Lösungsmittel 32, 121 L.
Stickstoffperoxyd, flüssiges als Lösungsmittel 33, 224 L.
Stickstoffverbindungen, Untersuchungen über einige 32, 122 L.
Strontium, Bestimmung als Oxalat 32, 383 L.
— Metall und Hydrür 33, 227 L.
— Legierungen mit Zink u. Kadmium 33, 227 L.
Sublimation, s. Mineralien.
Sublimationsapparat, einfacher 33, 112 L.
Sulfate, Die photometrische Bestimmung von — 33, 230 L.
Sulfhaloide, Die — des Bleis 32, 251 L.
Sulfide, kolloidale 32, 292.
Sulfitzellstoff, Geschichte der Fabrikation desselben 33, 371 B.

Sulfophenolreagenz, Anwendung bei d. kolorimetrischen Bestimmung der Nitrate 32, 123 L.
Sulfurylchlorid, Zerfall v. Chlorsulfonsäure in — u. Schwefelsäure 32, 472 L.
System, Das — ($\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 33, 272.
— periodisches von Mendelejeff, Stellung der Elemente der seltenen Erden 32, 1.
Systematisierung der anorgan. Verbindungen, das Problem der — 33, 58.

T.

Tantomere Atomgruppen 32, 470 L.
Tarierrwaage, eine neue 33, 232 L.
Tellur, Allotropie 33, 224 L.
— Atomgewicht 33, 224 L.; 32, 474 L.
— Bestimmung 32, 295; 33, 383 L.
— Einwirkung von Phenylhydrazin auf d. Sauerstoffverbindungen 32, 257.
— kolloïdales — 32, 51; 91.
— Stellung desselben im natürlichen System der Elemente 33, 246.
— Studien über das 31, 374 B.
— Trennung von Antimon 32, 260.
— Untersuchungen über 32, 31.
— Verbindungen mit Jod, 32, 108.
— — mit Schwefel 32, 272.
— — mit Wismut u. die quantitative Trennung beider Elemente 31, 331.
Tellurate, Isomorphismus mit Selenaten 32, 474 L.
Tellurjodate, Untersuchung einiger — 33, 224 L.
Tellursäure 32, 96.
— Die Krystallform der 32, 250 L.
— Über einige Salze der 31, 340.
Temperaturen, hohe, Über die Messung derselben 32, 220 L.
Tetraquodipyridinchromsalze. (Beitrag zur Chemie der Aquosalze I.) 31, 401.
Textil-Chemie, s. Farbenchemie.
Thallichlorid, 32, 72.

Thallium, Chlorbromide vom Typus Tl_4X_6 33, 108 L.
— Jodometrie als Chromat 33, 156.
— Über die Legierungen desselben 33, 228 L.
Thalliumsesequioxidalauge, Über die 31, 451.
Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink 32, 470 L.
Thermochemische Konstante, eine 33, 45.
Thermodynamik, Beziehungen zwischen — und Reaktionskinetik homogener Systeme 32, 470 L.
— der konzentrierten Lösungen 32, 471 L.
Thermoskop für die Vorlesung 33, 232 L.
Thone, Über die Plastizität der 31, 158.
Thonerde, kristallisierte, Herstellung im elektrischen Schmelzofen 33, 228 L.
— Reduktion durch Calciumkarbid 33, 108 L.
Thorium, Über Doppelchloride von — und Cäsium 32, 250 L.
Thoriummetoxyd, ein letztes Wort über das — 32, 376.
Titerstellung von Säurelösungen 33, 111 L.
Trichlorotriaquochrom, Über die Existenz des 32, 253 L.
Trijodide, Bemerkungen über — 32, 473 L.
Trockenschrank, neuer, mit konstanter Temperatur 33, 232 L.

U.

Überchlorsäure, Hydrate der 32, 115.
Übungsaufgaben, s. Analyse.
Umkehrungspunkte bei Lösungen 32, 470 L.
Ungesättigte Verbindungen, Theorie 33, 218 L.
Uran u. seine Verbindungen 33, 109 L.
— Neue Untersuchungen über das Atomgewicht 31, 235.

Uran, quantitative Trennung und Bestimmung 33, 111 L.
— Radioaktivität 33, 229 L.
Uransäure, Über einige komplexe Verbindungen der — 33, 229 L.
Uranylechlorid u. Wasser 32, 253 L.
Uranylsulfat, Beitrag zur Kenntnis 32, 253 L.

V.

Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen 33, 232 L.
Vanadin, Sulfit u. Sulfate des vierwertigen 33, 225 L.
Vanadinsäure, Reduktion durch Chlorwasserstoffsäure 32, 456.
Vanadinverbindungen von der Form VX, 32, 55.
Verbindungsgewicht des Calciums 33, 226 L.
Verbrennungsofen mit Benzinheizung 33, 112 L.
Verflüchtigungswärme, Über die — und Schmelzwärme einiger Elemente 32, 247 L.
Vergrößern, Die Kunst des — auf Papier und Platten 31, 383 B.
Volum, Das spezifische — als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen 32, 251 L.
Vorlesungsthermoskop, einfaches 33, 232 L.

W.

Wärmeakkumulatoren, natürliche, s. Kochsalzseen.
Wasser, Auffindung kleiner Mengen 33, 111 L.
— s. Elektrolyse.
— Über die molekularen und Ionenreaktionen desselben 33, 220 L.
Wasserstoff, Apparatur Darstellung von reinem — 32, 464.
— Einwirkung von — auf Quecksilbersulfid 32, 251 L.

Wasserstoff, Einige Bemerkungen über die Stellung des — im periodischen System 32, 248 L.
— Entladungspotential an einer Quecksilberkathode 33, 220 L.
— fester, 33, 221 L.
— Stellung im periodischen System 33, 218 L.

Wasserstoffionen, Einfluss der Konzentration der — bei der Einwirkung der Halogenate auf die Halogenide 32, 473 L.

Wasserstoffoxyd, Vermutete Bildung eines höheren, als das Dioxyd 33, 221 B.

Wasserstoffperoxyd, Mechanismus der Einwirkung auf Permangansäure 33, 221 B.

Wasserstoffsperoxyd, Auffindung der Oxalsäure im — 33, 111 L.

— neue Versuche über die Einwirkung von — auf Silberoxyd 32, 473 L.

— Wirkung von — und Natriumhypochlorid auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium 31, 359.

Wismut, jodometrische Bestimmung 32, 362.

— Über Verbindungen mit Tellur und die quantitative Trennung beider Elemente 31, 331.

Wolfram, Bestimmung im Wolframstahl 33, 231 L.

X; Y.

Year Book of the Michigan College of Mines, 1901—1902 33, 373 B.

Ytterbium, Beiträge zur Kenntnis 32, 129.

Z.

Zähigkeit, s. Schwefel.

Zersetzung, s. Alkalimetalle.

Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits 32, 470 L.

Zersetzungspunkte, anodische, von wässriger Natronlauge 32, 385.

- | | |
|---|--|
| <p>Zink, Legierung mit Strontium 33,
227 L.
— maß- und gewichtsanalytische Be-
stimmung 33, 111 L.
— Nachweis 32, 124 L.
— quantitative Trennung von Kobalt
32, 84.
— — von Nickel 33, 231 L.
— Vereinfachung der Bestimmung als
Sulfid 33, 1.
Zinksalzlösungen, Einwirkung von
Ammoniak und Kalihydrat auf —
32, 476 L.</p> | <p>Zinn, Bestimmung desselben nach dem
Lensesen'schen Verfahren 33, 231 L.
Zinnaluminiumlegierungen 33,
225 L.
Zinnminerale, Analyse derselben
33, 231 L.
Zirkon, quantitative Trennung vom
Eisen 32, 92; 372.
— Superoxyd 32, 372.
Zirkonerde, zur Kenntnis der Dar-
stellung von — 33, 81.
Zustandsgleichung und die Theorie
der cyklischen Bewegung 32, 247 L.</p> |
|---|--|

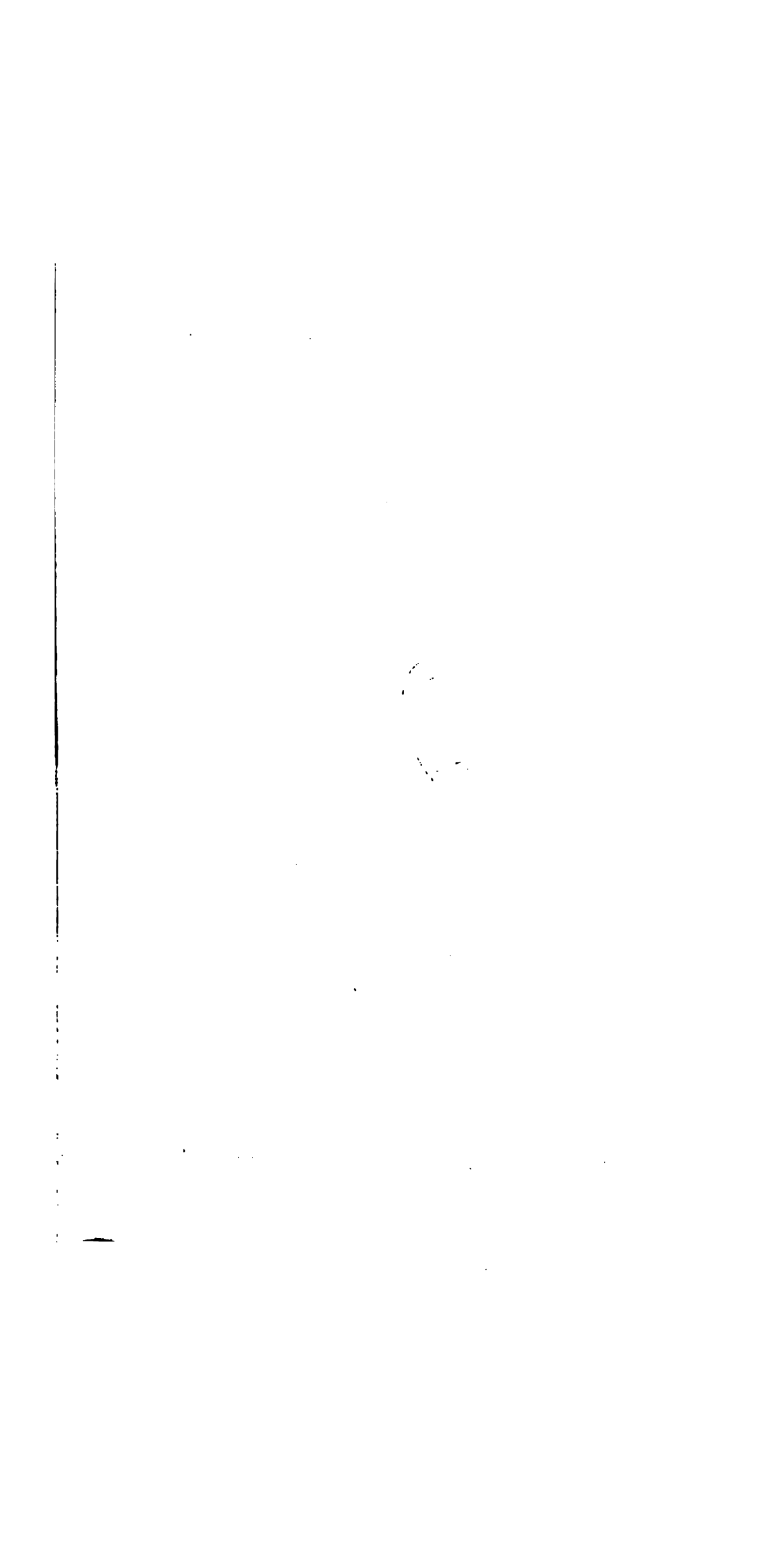
Am 23. Oktober 1902 morgens 7 Uhr starb im Alter von 69 Jahren

ALFONSO COSSA

Dr. med. Präsident der kgl. Akademie der Wissenschaften in Turin, Direktor der Ingenieurschule und Professor für chemische Technologie daselbst und für Mineralchemie am R. Museo industriale Italiano.

Ursprünglich Agrikulturchemiker, verdankt man Cossa's späterer Freundschaft mit **QUINTINO SELLA** den stattlichen Band seiner: *Ricerche chimiche e microscopiche su roccie e minerali d'Italia* (Turin 1881). In seiner jetzigen Stellung begann der rege Forscher seine Studien über die Metalle der Ceritgruppe und seine Arbeiten über die ammoniakalischen Platinverbindungen.

Durch **ALFONSO COSSA**'s Tod verliert die Zeitschrift für anorganische Chemie einen ihrer Mitbegründer und eifrigen Mitarbeiter, die wissenschaftliche Welt einen Gelehrten, an dem die Vielseitigkeit und Beweglichkeit des Geistes bewunderungswert war. Ihm waren die Gebiete der Medizin, Agrikulturchemie und Mineralchemie in gleicher Weise geläufig. In seinen letzten Jahren arbeitete er sich noch völlig in die moderne Chemie und Elektrochemie ein, wie unter anderen sein *Manuale di Elettrochimica* zeigt, das wohl das erste gute in italienischer Sprache geschriebene Buch dieser Art ist.



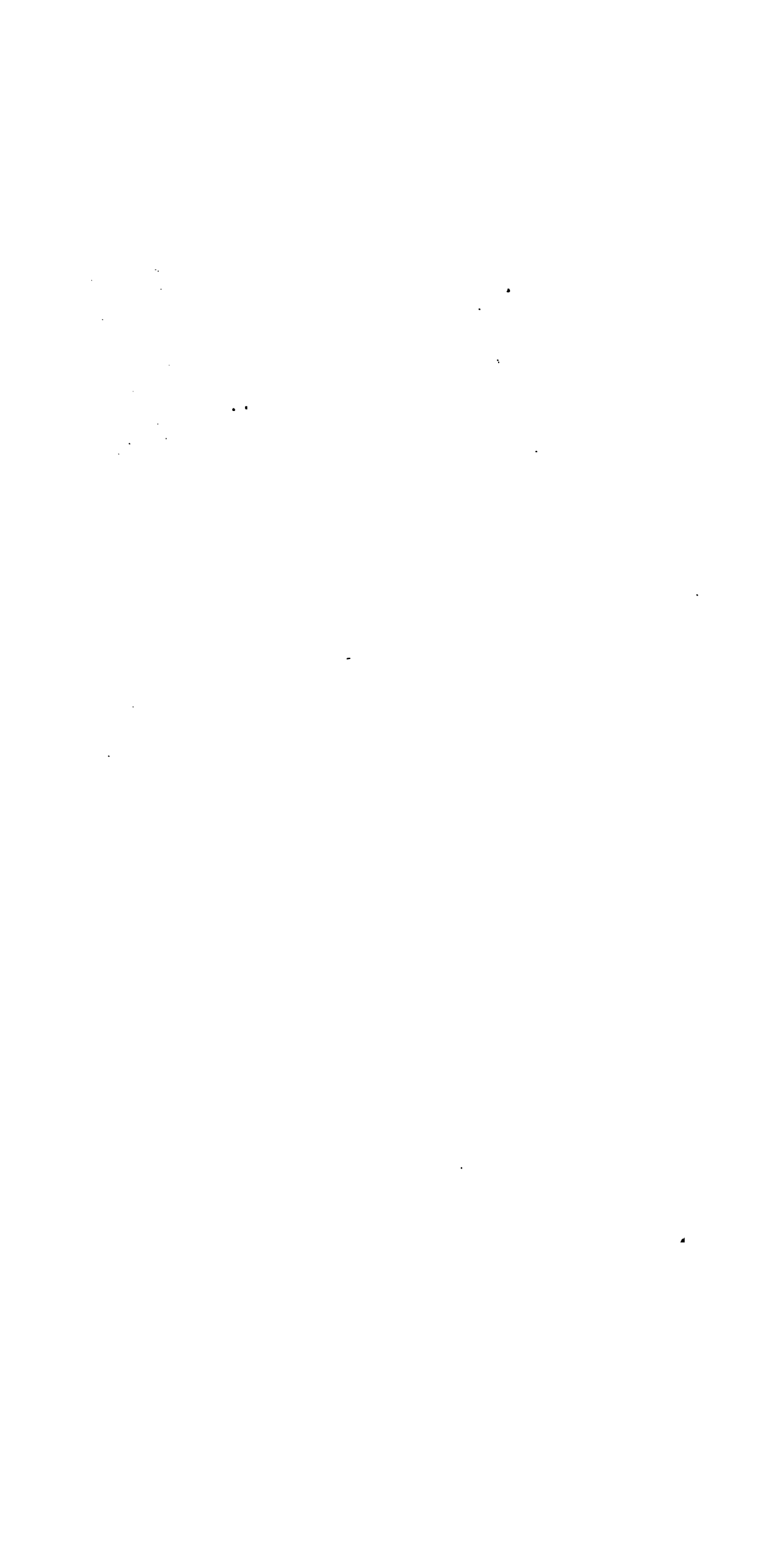
Am 28. Oktober 1902 morgens halb 6 Uhr starb

Dr. ANTON BETTENDORFF

in Bonn.

Durch seinen Tod verliert die anorganische Chemie einen der besten Kenner der Chemie der seltenen Erden. Sein vorzüglich eingerichtetes Privatlaboratorium mit der herrlichen Sammlung der kostbaren seltenen Stoffe wird all' den vielen, denen BETTENDORFF bei ihren Besuchen dasselbe stets in der bereitwilligsten Weise öffnete, zugleich mit dem dahingegangenen lebenswürdigen Manne in unvergesslicher Erinnerung bleiben.







RETURN **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 2 3
7 DAYS

ONE DAY USE 5 6

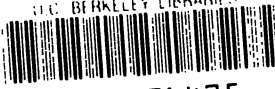
ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

®s



UC BERKELEY LIBRARIES

C036236475

